

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 18971

⑤④ **Composé polymérique minéral et procédé d'obtention.**

⑤① **Classification internationale (Int. Cl. 9). C 01 B 33/26; C 04 B 35/16.**

②② **Date de dépôt..... 3 septembre 1980.**

③③ ③② ③① **Priorité revendiquée :**

④① **Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 9 du 5-3-1982.**

⑦① **Déposant : DAVIDOVITS Joseph et COORDINATION ET DEVELOPPEMENT DE L'INNOVATION, SOCIETE ANONYME CORDI SA, résidant en France.**

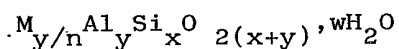
⑦② **Invention de : Joseph Davidovits.**

⑦③ **Titulaire : *Idem* ⑦①**

⑦④ **Mandataire : Joseph Davidovits,
16, rue Galilée, 02100 Saint-Quentin.**

L'invention a pour objet l'utilisation d'une réaction de polycondensation minérale de mélanges réactionnels à base de silico-aluminates alcalins, pour fabriquer, à basse température en principe inférieure à 120°C, des objets minéraux
 5 moulés contenant un polymère minéral de la famille des silico-aluminates et différentes charges minérales.

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.
 10 Ces produits ont une structure tri-dimensionnelle très caractéristique, qui est une succession d'assemblage de tétraèdres TO_4 (où T = Si, Al, Ga, P,) formant des canaux et cavités de dimensions régulières. Ces dimensions sont équivalentes à celles de la plupart des molécules organiques, ce qui explique l'utilisation de ces structures minérales pour filtrer
 15 les particules organiques de différentes dimensions. En plus, ces structures particulières sont utilisées pour leurs propriétés échangeuses d'ions. Elles ont une action catalytique certaine sur de nombreuses polymérisations organiques. Un grand
 20 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 de D.W. Breck: " Zeolite Molecular Sieves " (Interscience, Publishers John Wiley & Sons, New York, 1974).
 25 Il s'agit en général d'une synthèse hydrothermale à partir d'un gel de silico-aluminate en présence de bases fortes en concentration élevées. La réaction s'effectue en vase clos, à pression et températures constantes, en présence d'un très large excès d'eau. En général, les conditions choisies sont la
 30 pression atmosphérique et des températures comprises entre 25°C et 120°C et les temps de réaction sont de plusieurs dizaines d'heures. La formule chimique brute de ces zéolithes synthétiques et tamis moléculaires est:



35 M étant un cation de valence n. De nombreux produits cristallins ont été obtenus par divers procédés utilisant cette synthèse hydrothermale. L'objectif de tous ces procédés est l'obtention de produits très poreux, généralement en poudre, cette poudre cristalline pouvant être ensuite agglomérée par
 40 un liant. Ces produits ont en général des médiocres caractéristiques mécaniques.

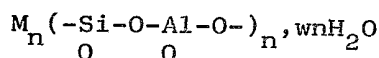
Un objet de cette invention est de décrire l'utilisation de cette synthèse hydrothermale, plus précisément de cette polycondensation minérale, afin d'obtenir des produits minéraux
 45 dotés de caractéristiques techniques et mécaniques très supérieures, permettant la fabrication d'objets minéraux relativement durs (5 à 7 dans l'échelle de Mohs), stables thermiquement, d'une définition de surface très fine, pouvant être utilisés en tant qu'objet, objet d'art, matériau de construction,
 50 moule industriel, outil, ou autres applications technologiques comme liant minéral céramique ou revêtement. A cet effet, il a été découvert que si on ne se plaçait pas dans des conditions réactionnelles qui favorisent la cristallisation et la formation des cristaux, on aboutissait à des produits nouveaux.

La description d'un polymère minéral nouveau, plus précisément d'un composé polymérique, et ses procédés de fabrication est l'objet principal de cette invention .

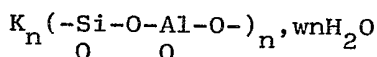
5 L'utilisation de ce composé polymérique pour ses qualités permettant son utilisation en tant que liant minéral , est un autre objet de cette invention.

10 La terminologie utilisée pour ces polymères minéraux de structure tridimensionnelle , a été décrite dans les publications scientifiques suivantes: I.U.P.A.C International Symposium on Macromolécules, Stockholm 1976, Topic III, Applied Polymer Symposia; PACTEC IV, 1979 , Society of Plastic Engineers, USA, Preprint page 151 .

15 Ces polymères minéraux appartiennent à la classe des Polysialates de formule générale $M_n (-SiO_2)_z - AlO_2^-)_n, w n H_2O$, dans laquelle "z" peut être égal à 1, 2, ou 3, "M" est un cation monovalent, "n" est le degré de polymérisation. Dans le cadre de la présente invention, le polymère minéral correspond plus précisément à "z" = 1, soit la formule générale



20 c'est à dire le Polysialate ou PS en abrégé dans ce qui suit. Dans le cadre de l'invention M est le cation potassium K, et le polymère décrit est appelé potassium-Polysialate ou (K)-PS , et correspond à la formule générale



25 En général, lorsqu'il s'agit de caractériser une espèce chimique bien particulière, outre l'analyse chimique, il est préférable d'utiliser aussi l'examen des diagrammes de diffraction aux Rayons X. Le polymère (K)-PS décrit dans cette invention possède un diagramme de diffraction aux Rayons X comme indiqué dans le Tableau A . On a utilisé pour cela la méthode des poudres de Debye-Scherrer, émission K alpha du Cuivre.

30 Le diagramme est très voisin de celui d'un minéral naturel extrêmement rare, la Kaliophilite $KAlSiO_4$, répondant bien à la formule générale des Polysialates. Ce minéral n'est pas une zéolithe, mais un feldspathoïde anhydre, c'est à dire

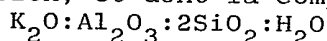
35 que dans la formule $K_n \left(\underset{O}{-Si-O-Al-O-} \right)_n, w n H_2O$

"w" est compris entre 0 et 1.

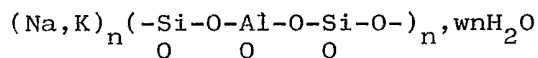
40 Cette distinction est importante. En effet, les polymères minéraux contenant de l'eau de constitution zéolithique, doivent être déshydratés et déshydroxylés , par une sèche ménagée allant jusque 400°C environ, avant de pouvoir supporter sans dommage le choc thermique à plus haute température. Au contraire un minéral, du type de la Kaliophilite subira sans dommage le choc thermique, car sa structure ne sera pas modifiée. Ce test

45 de la tenue au choc thermique, par exemple sous la flamme d'un chalumeau , est aussi un moyen rapide de constater la présence ou non d'une structure zéolithique ou feldspathoïdique.

50 Mais le plus surprenant dans le cas du Polysialate (K)-PS objet de cette invention, et dont la composition en terme d'oxyde est



c'est que sa synthèse demande un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ supérieur aux quantités stoechiométriques, c'est à dire supérieur à 2, puisqu'il est compris entre 3,3 et 4,5. Cette découverte surprenante fut faite au cours d'un développement ultérieur d'un procédé décrit par le brevet français n° 79.22041 déposé par la demanderesse, et relatif à la synthèse de polymères minéraux (Na,K)Poly(sialate-siloxo) ou (Na,K)-PSS de formule générale



Les rapports molaires des réactifs utilisés dans la synthèse du (Na,K)-PSS selon la demande de brevet français 79.22041 sont:

	$(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$	0,20 à 0,28
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,5 à 4,5
15	$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$	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

Si on utilise exclusivement comme réactifs: un polysilicate de potassium, de la potasse KOH, et l'oxyde alumino-silicate $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)_n$, le produit polymérique obtenu par polycondensation ne correspond pas au (Na,K)-PSS. Ainsi par exemple, un mélange réactionnel correspondant à:

	$\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,28
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,40
	$\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	15,0
25	$\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,97

est polycondensé dans un moule à 85°C pendant 1h30 mn. Après sèche à 85°C pendant 2 heures, le produit obtenu est analysé et comparé aux différents (Na,K)-PSS obtenus selon la demande de brevet français n° 79.22041, en particulier le diagramme aux Rayons X, et la thermogravimétrie. Le produit obtenu est pratiquement amorphe aux Rayons X, alors que les (Na,K)-PSS ont un diagramme aux Rayons X voisin de celui des minéraux Analcime, Gismondine, Gmelinite, Phillipsite. La thermogravimétrie indique une perte de poids en eau de 5% jusqu'à 325°C, puis le poids reste constant, alors que les (Na,K)-PSS ont une perte de poids comprise entre 21% et 29% entre 100°C et 500°C. Le caractère zéolithique du produit est absent, tandis que les propriétés macroscopiques montrent une certaine fragilité, bien que le produit soit dur: dureté 5 dans l'échelle de Mohs.

Une Kaliophilite de synthèse $\text{KAlSiO}_4 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ a été préparée par H. Besson, S. Caillère et S. Hénin (⁴Compté Rendu Académie des Sciences de Paris, tome 272, série D, pages 2749-2752, 1971), à partir de gels silico-alumineux et de carbonate de potassium K_2CO_3 ; cette Kaliophilite de synthèse, anhydre, possède un diagramme aux Rayons X indiqué dans le Tableau A. Ce diagramme est pratiquement identique à celui du (K)-PS, sauf que dans le cas de la Kaliophilite, la large raie allant de 2.79 à 3.23 Angstroms est ici accompagnée d'une raie intense, en son milieu à 3.10 Angstroms. Parmi les zéolithes de synthèse pouvant se rapprocher du polymère (K)-PS, on peut citer la Zéolithe Z (ou Zéolithe K-F)

TABLEAU A

Zéolithe Z		Zéolithe G		Zéolithe W		Kaléphilite		(K)-PS	
KAlSiO ₄ , 3H ₂ O		KAlSi ₂ O ₆ , 5H ₂ O		K ₅ Al ₅ Si ₉ O ₂₈ , 25H ₂ O		KAlSiO ₄		(K)(Si-O-Al-O) _n	
d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I
-	-	9.47	mF	9.99	20	10	halo	10-11.5	halo
-	-	-	-	8.17	49	-	-	-	-
7.45	TTF	-	-	7.09	54	-	-	-	-
-	-	6.90	m	-	-	-	-	-	-
-	-	5.22	m	5.34	28	-	-	-	-
4.78	tf	-	-	5.01	56	-	-	-	-
-	-	-	-	4.45	21	4.49	35	4.49	m
-	-	4.32	F	4.28	35	4.28	40	4.27	f
-	-	3.97	mF	-	-	-	-	-	-
-	-	3.70	f	3.64	20	-	-	-	-
-	-	3.46	F	-	-	-	-	-	-
3.47	m	-	-	3.25	100	3.52	35	3.52	m
3.29	m	3.11	mf	3.17	75	3.32	35	3.33	F
3.09	TF	2.93	TTF	3.17	75	large	bande	3.23	halo
2.97	F	2.80	f	2.95	71	3.10	100	à	fort
2.82	TF	2.59	F	2.72	53	large	bande	2.79	f
-	-	2.59	F	2.54	26	2.61	45	2.56	tf
2.35	mf	2.29	F	2.40	8	2.24	20	2.25	tf
2.20	f	2.19	mF	2.18	10	2.13	27	2.17	tf

la Zéolithe G(ou Zéolithe K-G), la Zéolithe W(ou Zéolithe K-M, K-H) et dont les diagrammes aux Rayons X sont reproduits également dans le Tableau A, d'après l'ouvrage de D.W.Breck cité ci-dessus.

- 5 Le Tableau B reproduit les rapports molaires entre les différents oxydes réactifs utilisés dans les synthèses des produits cités dans le Tableau A.

TABLEAU B

	Zéolithe Z	Zéolithe G	Zéolithe W	Kaliophi lite	(K)-PS
10	K_2O/SiO_2 0.425	0.50	0.6	excès	0.26 à 0.36
	SiO_2/Al_2O_3 4	5	5	2 et 4	4 à 4,2
	H_2O/Al_2O_3 excès	excès	75	excès	12,5 à 23
	K_2O/Al_2O_3 1,7	2,5	3	excès	1,12 à 1,6

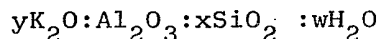
- 15 Pour préparer le potassium Polysialate ou (K)-PS, on utilise un mélange réactionnel aqueux de silico-aluminate de potassium, tel que la composition du mélange réactionnel exprimé par le rapport des oxydes, correspond aux valeurs indiquées dans le Tableau C. La valeur expérimentale H_2O est égale à l'eau présente, en tant que solvant dans le mélange, ajoutée de
- 20 l'eau de constitution chimique des composés.

TABLEAU C

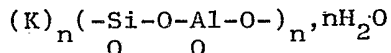
	K_2O/SiO_2 ...0,25 à 0,48
	SiO_2/Al_2O_3 ...3,3 à 4,5
	H_2O/Al_2O_3 ...10 à 25
25	K_2O/Al_2O_3 ...0,9 à 1,6

- La méthode ordinaire de préparation du K-Polysialate, (K)-PS consiste à mélanger un oxyde alumino-silicate dans une solution aqueuse de polysilicate de potassium, avec de la potasse KOH. Cet oxyde alumino-silicate $(Si_2O_5, Al_2O_2)_n$ est préparé à
- 30 partir d'un polyhydroxy-alumino-silicate $(Si_2O_5, Al_2(OH)_4)_n$ dans lequel le cation aluminium se trouve en position octaédrique et est hexacoordonné. Par déshydroxylation à une température comprise entre 550°C et 800°C, le polyhydroxy-alumino-silicate se transforme en un oxyde alumino-silicate extrêmement
- 35 réactif $(Si_2O_5, Al_2O_2)_n$ dans lequel le cation aluminium est tétracoordonné. Les polyhydroxy-alumino-silicates pouvant servir de matière première sont les minéraux répondant à la classe des minéraux à 7 angstroms, et possédant au moins un
- 40 cation aluminium dans la couche octaédrique sous-jacente à la couche tétraédrique du cation silicium, comme par exemple les minéraux: alushite, carnat, china clay, lithomarge, néokaolin, parakaolinite, pholénite, endellite, glossecollite, halloysite, milanite, berthiérine, fraigonite, grovénite, amésite, chamoisite.
- Le composé polymérique minéral de la famille des silico-alumi-
- 45 tes, obtenu par polycondensation d'un mélange réactionnel

selon le Tableau C, a une composition chimique exprimée en terme d'oxyde de :



- 5 dans la forme hydratée de laquelle "w" est au plus égal à 4, "x" est une valeur comprise entre 3,3 et 4,5 environ, "y" est une valeur comprise entre 0,9 et 1,6 environ. Le composé polymérique minéral est en fait une solution solide comprenant 35 à 90 parties en poids d'un polysilicate de potassium de formule $(y-1)K_2O:(x-2)SiO_2:(w-1)H_2O$ et de 10 à 65 parties en poids du polymère minéral (K)-PS de formule



dont le diagramme de diffraction aux Rayons X est voisin de celui du minéral naturel Kaliophilite, selon le Tableau A .

- 15 La quantité en produits intervenant dans la réaction ,à savoir le polysilicate de potassium, la potasse KOH, l'oxyde aluminosilicate, correspond aux valeurs données par le Tableau C. On constate que ces conditions réactionnelles sont différentes de celles habituellement utilisées dans la synthèse des Zéolithes Z, G, W , comme le montre le Tableau B, en particulier
- 20 , dans ces procédés l'eau est en grand excès et les quantités en K_2O sont très supérieures à celles employées dans l'invention. Selon l'invention, on utilisera de préférence un rapport SiO_2/Al_2O_3 proche de 4 à 4,2 et un rapport K_2O/Al_2O_3 compris
- 25 entre 1,3 et 1,52 . Des rapports plus grands se traduisent par une quantité trop importante de la phase silicate de potassium dans la solution solide du composé polymérique, c'est à dire par une alcalinité libre et des migrations de silicate de potassium qui peuvent perturber les propriétés physiques et chimiques des matériaux ainsi réalisés . Des rapports plus petits,
- 30 par exemple inférieurs à 3,7 et 1,1 respectivement , fournissent des matériaux qui sont entièrement fissurés et ne peuvent donc pas servir à la fabrication d'objet.

- Le mélange réactionnel, correspondant au Tableau C , n'est pas un gel; il est fluide et se comporte comme une résine minérale
- 35 ayant des propriétés rhéologiques intéressantes lorsque on le laisse mûrir pendant environ au moins 1 heure à température ambiante, par exemple 25°C. Après cette maturation , cette résine minérale est utilisée soit telle quelle, soit avec des charges minérales et/ou organiques, soit en tant que liant ou ciment
- 40 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 suffisamment fluide, soit par tassement, soit par pression ou vibration, ou autre moyen mécanique ou physique, puis l'ensemble est porté à une température au plus égale à
- 45 120°C, de préférence entre 60°C et 95°C. Après polycondensation, l'objet minéral 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 évidemment fonction de la température et de la technique de chauffage. A la température ambiante de 25°C , le temps de durcissement est de 15 heures; à 50°C de 4 heures; à 85°C de 1h30 min. ;
- 50 à 90°C de 0h30 min. . On peut utiliser également d'autres modes

de chauffage, comme la haute fréquence, les micro-ondes, l'effet Joule, la résistance électrique noyée. Les mélanges réactionnels étant des polyélectrolytes, il est évident que dans ces conditions les temps de polycondensation seront beaucoup plus rapides.

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 de la potasse concentrée KOH avec l'oxyde alumino-silicate ($\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2$)_n. Pour obtenir l'objet de l'invention, il est nécessaire de masquer soit l'oxyde alumino-silicate, soit KOH. Le masquage de KOH a lieu par la préparation d'une solution fortement alcaline du polysilicate de potassium. On ajoute ensuite dans cette solution l'oxyde alumino-silicate qui s'y trouve ainsi dissout. Une autre méthode de l'invention consiste au contraire à masquer l'oxyde alumino-silicate par une solution de polysilicate alcalin, puis à mélanger ce mélange avec la solution concentrée de KOH. Cette dernière méthode possède l'avantage de pouvoir réaliser l'objet de l'invention à partir de deux mélanges stables dans le temps, permettant le stockage et les facilités de manipulation. La résine minérale obtenue en laissant maturer le mélange réactionnel pendant environ au moins 1 heure à température ambiante (25°C), ou le mélange résine minérale plus charges, ou le mélange charges plus 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 toute l'eau présente dans le milieu réactionnel. On évitera donc toute évaporation superficielle soit en utilisant un moule fermé, soit en le recouvrant avec tout moyen de protection évitant l'évaporation de l'eau, comme un film plastique ou une fine couche d'une substance hydrophobe. Après avoir durci dans le moule, on sépare de son moule le solide ainsi obtenu, et on le sèche. L'objet moulé ainsi obtenu est doté de propriétés physiques et mécaniques très intéressantes pour les applications technologiques de l'invention. En particulier, la définition ultra fine de la surface de l'objet obtenu, permet une reproduction fidèle extrêmement précise de tous les détails, même les plus fins, de l'empreinte et du moule. Cette précision de reproduction est comparable en qualité à celle obtenue avec des résines organiques utilisées couramment dans la reproduction et le moulage, comme les résines époxy et polyuréthanes, mais dans le cas de l'invention la dureté de surface de l'objet est égale à 5 à 7 dans l'échelle de Mohs, contre au maximum 2 à 3 pour les résines organiques.

Les exemples qui suivent illustrent les procédés de préparation de ce composé polymérique contenant en solution solide le (K)-PS, et permettent de décrire certaines de ses propriétés.

Exemple 1)

On prépare 860 grammes d'un mélange réactionnel contenant:

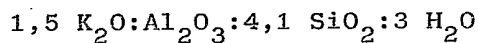
H₂O:17,33 moles;K₂O:1,630 moles;SiO₂:4,46 moles;
Al₂O₃:1,081 moles.

Al₂O₃ provient de l'oxyde alumino-silicate obtenu par déshydroxylation d'un polyhydroxy-alumino-silicate naturel
5 (Si₂O₅,Al₂(OH)₄)_n et SiO₂ provient également de cet oxyde alumino-silicate et d'une solution de silicate de potassium.K₂O provient du silicate de potassium et de KOH anhydre .
Le rapport molaire des oxydes réactionnels est donné par le
10 Tableau D:

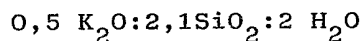
Tableau D

K ₂ O/SiO ₂	0,36
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4,12
H ₂ O/Al ₂ O ₃	16,03
K ₂ O/Al ₂ O ₃	1,51

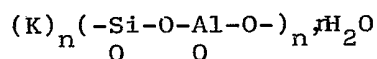
15 Le mélange fluide est laissé mûri pendant au moins 1 heure à température ambiante (25°C), puis est coulé dans un moule. la couche supérieure de la masse est recouverte par un film de polyéthylène et l'ensemble est placé dans une étuve à
20 85°C pendant 1h30min.; on démoule, et après sèche à 85°C, la densité du produit est de 1,7 grammes par millilitre; la dureté égale 4,5 dans l'échelle de Mohs; il est blanc, très peu poreux; l'analyse physico-chimique donne une composition molaire de



25 correspondant à un composé polymérique contenant en solution solide une phase d'un polysilicate de potassium de formule brute



et un (K)-PS



30 Le diagramme au rayons X effectué par la méthode des poudres Debye-Scherrer, raie K alpha du Cuivre, chambre de 57,3 mm de rayon, donne les raies du (K)-PS reproduites par le Tableau A.

Le solide obtenu présente cependant des fissures très nettes. Ces fissurations disparaissent lorsque, au mélange réactionnel, après la maturation pendant au moins 1 heure à température
35 ambiante, on ajoute des charges minérales. Les objets moulés ainsi obtenus ont alors des caractéristiques physiques et mécaniques excellentes, comme par exemple une résistance à la flexion d'environ 180 kg/cm², une dureté pouvant atteindre 7 dans l'échelle de Mohs, un coefficient de dilatation linéaire
40 en fonction de la température voisin de 2 à 5 10⁻⁶m/m/°C.

Exemple 2)

Selon la technique décrite dans l'Exemple 1), on prépare 960 grammes d'un mélange réactionnel contenant H₂O:22,88 moles, les autres constituants étant inchangés.

45 Le rapport molaire des oxydes réactionnels est celui du Tableau D, sauf pour H₂O/Al₂O₃ égal à 21.

Le mélange très fluide est laissé mûri pendant environ

1 heure à température ambiante, puis on y ajoute 640 grammes de Cordiérite synthétique contenant également de la Mullite, de granulométrie inférieure à 120 microns. Le mélange visqueux obtenu est coulé dans un moule et durci à 85°C pendant 5 1h30 min. comme dans l'Exemple 1). Après sèche à 85°C, la densité du produit est de 2,3 grammes par millilitre, la dureté égale 5 dans l'échelle de Mohs; ses dimensions indiquent que la polycondensation s'est effectuée pratiquement sans retrait.

10 L'examen aux Rayons X est fait à l'aide d'une technique différente, l'enregistrement de la courbe téta/2 tétas, émission de la raie du Cobalt à 1,79 Angstroms. Outre les raies très intenses de la Cordiérite et celles assez fortes de la Mullite, on distingue des raies faiblement intenses à 4.49/4.28/15 3.53/2.59/2.28/2.16 Angstroms ainsi que une zone entre 10,0 et 11.8 Angstroms. Ce diagramme est celui du (K)-PS indiqué dans le Tableau A, seule la zone entre 3.38 et 2.80 Angstroms étant recouverte par les intenses raies de la Cordiérite.

20 Exemple 3)

Selon la technique décrite dans l'Exemple 1), on prépare 792 grammes d'un mélange réactionnel contenant H₂O:13,5 moles, les autres constituants étant inchangés.

25 Le rapport molaire des oxydes réactionnels est celui du Tableau D, sauf pour H₂O/Al₂O₃ égal à 12,5.

Le mélange fluide est laissé mûrir pendant environ 1 heure à température ambiante, puis on ajoute 540 grammes de Cordiérite synthétique contenant également de la Mullite, de granulométrie inférieure à 120 microns. Puis on procède comme dans l'exemple 2).

30

L'examen aux Rayons X fait comme dans l'Exemple 2) montre les mêmes raies du (K)-PS avec en plus des raies faiblement intenses à 3.24/2.95/2.88/2.82 Angstroms, c'est à dire dans la bande amorphe située dans le diagramme du (K)-PS du 35 Tableau A, entre 2.79 et 3.23 Angstroms.

Le rapport H₂O/Al₂O₃ peut varier entre 10 et 25. On préférera cependant se rapprocher des valeurs comprises entre 14 et 20. Des valeurs plus grandes augmentent la porosité du produit obtenu, alors que des valeurs plus basses semblent perturber 40 la phase silicate de potassium de la solution solide du composé polymérique, accompagnées de migration et d'une alcalinité libre. Aussi, dans la pratique, préfère-t-on utiliser des mélanges réactionnels dont les rapports molaires des oxydes réactifs correspondent au Tableau E:

45

TABLEAU E

K ₂ O/SiO ₂	0,30 à 0,38
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4,0 à 4,2
H ₂ O/Al ₂ O ₃	14 à 20
K ₂ O/Al ₂ O ₃	1,30 à 1,52

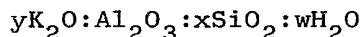
Exemple 4)

On prépare 860 grammes du mélange réactionnel de l'exemple 1) et on y ajoute 220 grammes de Muscovite de granulométrie inférieure à 120 microns et 90 grammes de fluorure de calcium
 5 F_2Ca en poudre fine. La résine visqueuse ainsi obtenue sert à agglomérer 1.150 grammes de sable de Zircon. Ce mélange est coulé par vibration dans un moule qui est ensuite placé à 85°C pendant 1h30 min. Après la sèche, le produit obtenu a une densité de 3,0 grammes par millilitre. Son aspect est brillant,
 10 sa dureté est de 6 dans l'échelle de Mohs. L'analyse du diagramme des Rayons X est très délicate, car outre les raies très intenses du Zircon et du Fluorure de Calcium, celles très nombreuses de la Muscovite recouvrent pratiquement toutes les raies caractéristiques du (K)-PS.

15 Exemple 5)

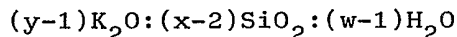
On prépare un mélange réactionnel selon l'exemple 1). Après maturation on applique au pinceau, la résine ainsi formée, en très fine couche sur une empreinte constituant le négatif
 20 d'une sculpture. Parallèlement, on introduit dans un mélangeur 5 kilogrammes de silex de granulométrie comprise entre 0,5 et 5 mm, et on y ajoute 0,5 kilogrammes, soit 10% en poids du silex, de cette même résine minérale. Le mélange est vibré dans l'empreinte déjà enduite, et on recouvre avec un film de polyéthylène, et on laisse durcir à la température ambiante
 25 (25°C). On démoule le lendemain une sculpture possédant une peau extrêmement fine, dure et brillante.

Les mélanges réactionnels silico-aluminates de potassium décrits dans cette invention permettent de fabriquer des objets moulés résultant de l'agglomération de 5 à 95 parties en poids
 30 de produits et charges minérales et /ou organiques, avec 5 à 95 parties en poids d'un liant constitué d'un composé polymérique minéral dont la composition exprimée en terme d'oxyde est

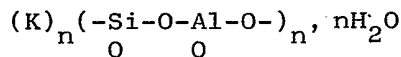


dans la forme hydratée de laquelle "w" est au plus égal à 4,
 35 "x" est une valeur comprise entre 3,3 et 4,5 environ, "y" est une valeur comprise entre 0,9 et 1,6 environ.

Le composé polymérique minéral est une solution solide comprenant 35 à 90 parties en poids d'un polysilicate de potassium de formule



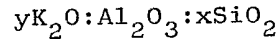
40 et de 10 à 65 parties en poids du polymère minéral (K)-PS de formule



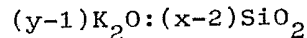
et dont le diagramme de diffraction aux Rayons X est voisin du minéral naturel Kaliophilite, selon le Tableau A.

45 Selon les charges utilisées, comme par exemple la Muscovite, les alumino-silicates naturels ou synthétiques, le Zircon, le Carbure de Silicium, les Chamottes, ou autres produits céramiques ou réfractaires, les objets moulés possèdent une très grande résistance au choc thermique. Bien que l'on puisse appliquer directement la flamme d'un chalumeau sur les objets

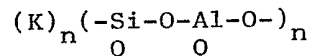
destinés à subir des températures élevées ,comprises entre 300°C et 1000°C,il est préférable de faire subir une traitement thermique à une température au moins égale à 325 °C, afin d'éliminer l'eau de constitution.Le composé polymérique minéral est déshydraté et déshydroxylé et est transformé en un produit de qualité équivalente ou supérieure à celle des matériaux céramiques,et possède une excellente stabilité thermique. Sa composition exprimée sous forme des oxydes est alors:



10 dans laquelle "x" est une valeur comprise entre 3,3 et 4,5 environ, "y" est une valeur comprise entre 0,9 et 1,6 environ. Il est constitué d'une solution solide comprenant une phase de polysilicate de potassium de composition



15 et une phase de Polysialate (K)-PS de formule

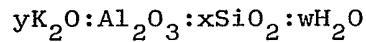


Les mélanges réactionnels silico-aluminates de potassium décrits dans cette invention, constituent une résine minérale pouvant être utilisée avec des charges minérales et/ou organiques, ou en tant que liant ou ciment. La polycondensation ou le durcissement se fait soit à la température ambiante, soit est accélérée jusqu'à une température de 120°C. Toutes charges ,ainsi que des produits auxiliaires compatibles peuvent être ajoutés ,nous citerons sans limitation d'aucune sorte ,les colorants et pigments, les agents de débullage, les fibres de renforcement, les agents hydrofugeants. Les objets moulés réalisés à l'aide de l'invention ont des utilisations multiples selon la caractéristique physique, mécanique ou chimique mise en jeu: dans l'industrie, le bâtiment, la décoration, sous forme d'objet, de moule, d'outil, de bloc, de panneau, de revêtement. Ils peuvent subir de multiples traitements physico-chimiques, physiques ou mécaniques postérieurs, ainsi que des opérations d'apprêt ou de finition, de bouchage de la porosité. Si nécessaire, ils subiront un traitement thermique à une température au moins égale à 325°C environ, les transformant en produits ayant des qualités céramiques ,en particulier une excellente stabilité thermique et dimensionnelle.

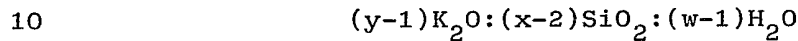
40 Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de métier aux polymères et procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemple, comme par exemple en changeant la nature et/ou la granulométrie des charges minérales ,sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDEICATIONS

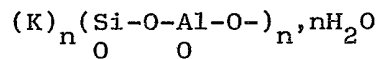
1.) Composé polymérique minéral de la famille des silico-aluminates, dont la composition exprimée en terme d'oxyde est:



5 dans la forme hydratée de laquelle "w" est une valeur au plus égale à 4, "x" est une valeur comprise entre 3,3 et 4,5 environ, "y" est une valeur comprise entre 0,9 et 1,6 environ, caractérisé en ce que ce composé polymérique minéral est constitué d'une solution solide comprenant une phase de polysilicate de potassium de composition



et une phase de polymère Polysialate de potassium de formule



15 le dit polymère Polysialate de potassium ayant un diagramme aux Rayons X voisin de celui d'un minéral naturel connu sous le nom de Kaliophilite $KAlSiO_4$.

2.) Composé polymérique selon 1), caractérisé en ce que la solution solide comprend 35 à 90 parties en poids du polysilicate de potassium pour 10 à 65 parties en poids de Polysialate de potassium de formule $(K)_n \begin{matrix} \text{-Si-O-Al-O-} \\ \text{O} \quad \text{O} \end{matrix} \text{O}_n, nH_2O$.

20 3.) Procédé de préparation d'un composé polymérique selon 2), caractérisé en ce qu'il consiste à préparer un mélange aqueux de silicate de potassium, de potasse KOH et d'oxyde aluminosilicate $(Si_2O_5, Al_2O_2)_n$, tel que les rapports molaires des produits réactionnels exprimés en terme d'oxyde soient compris

25 ou égaux aux valeurs suivantes:

K_2O/Al_2O_3	0,23 à 0,48
SiO_2/Al_2O_3	3,3 à 4,5
H_2O /Al_2O_3	10 à 25
K_2O /Al_2O_3	0,9 à 1,60

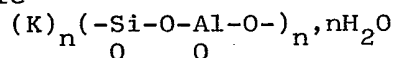
30 puis à laisser mûrir le mélange pendant au moins 1 heure à température ambiante.

4.) Procédé de préparation d'un composé polymérique selon 3) caractérisé en ce qu'après maturation, le mélange réactionnel est placé dans un moule et que le durcissement est accéléré

35 en portant l'ensemble à une température inférieure à 120°C, de préférence comprise entre 60°C et 95°C.

5.) Procédé de préparation d'un objet moulé à l'aide d'un composé polymérique contenant en solution solide une phase de polysilicate de potassium et une phase de Polysialate de potassium de formule

40



45 caractérisé en ce qu'il consiste à préparer un mélange de silicate de potassium, de potasse KOH et d'oxyde silico-aluminate $(Si_2O_5, Al_2O_2)_n$ tel que les rapports molaires des produits réactionnels exprimés en terme d'oxyde correspondent à

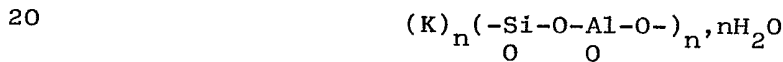
environ

	K_2O / SiO_2	0,30 à 0,38
	SiO_2 / Al_2O_3	4,0 à 4,2
	H_2O / Al_2O_3	14 à 20
5	K_2O / Al_2O_3	1,3 à 1,52

puis à laisser mûrir le mélange à la température ambiante pendant au moins 1 heure , puis à mélanger avec des charges minérales et/ou organiques , et à effectuer le durcissement dans un moule.

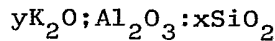
10 6.)Objet moulé résultant de l'agglomération de 5 à 95 parties en poids de produits et charges minérales et/ou organiques avec 5 à 95 parties en poids d'un liant constitué d'un composé polymérique minéral selon l'une quelconque des revendications 1) ou 2) .

15 7.)Procédé de préparation d'objets moulés ayant des propriétés céramiques , caractérisé en ce que le composé polymérique minéral qui contient une solution solide comprenant une phase de polysilicate de potassium et une phase de Polysialate de potassium de formule



est déshydraté et déshydroxylé à une température au moins égale à 325°C .

25 8.)Objet céramique moulé contenant un composé polymérique minéral dont la composition exprimée sous forme des oxydes est



dans laquelle "x" est une valeur comprise entre 3,3 et 4,5 environ, "y" est une valeur comprise entre 0,9 et 1,6 environ, le dit composé polymérique est constitué d'une solution solide comprenant une phase de polysilicate de potassium de composition



et une phase de Polysialate de potassium de formule

