

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

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

3 146 471

21 N° d'enregistrement national : 23 02182

51 Int Cl<sup>8</sup> : C 04 B 35/622 (2023.01), C 04 B 35/64, 35/01, 28/00

12

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 09.03.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 13.09.24 Bulletin 24/37.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN CENTRE DE  
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société  
par actions simplifiée — FR.

72 Inventeur(s) : CONSALES Thierry et MALROUX Syl-  
vain.

73 Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN CENTRE DE  
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société  
par actions simplifiée.

74 Mandataire(s) : Cabinet NONY.

54 PRODUIT DE REPARATION D'UN FOUR.

57 Produit emballé comportant : - un emballage hermétique, et - un produit non façonné humide disposé dans ledit emballage hermétique et constitué pour plus de 95% en masse :  
- de 4% à 15% d'eau, en pourcentages massiques sur la base de la masse du produit non façonné humide,  
- de 0,5% à 3,2% d'un précurseur de liant, en pourcentages massiques sur la base de la masse du produit non façonné humide,  
- d'une poudre céramique, le précurseur de liant étant choisi parmi :  
- une silice colloïdale présentant une surface spécifique inférieure ou égale à 150 m<sup>2</sup>/g, et  
- un mélange constitué de :  
- une silice colloïdale, en une quantité supérieure ou égale à 0,5% en pourcentage massique sur la base de la masse du produit non façonné humide, présentant une surface spécifique inférieure à 500 m<sup>2</sup>/g, et  
- un silane hydrolysé et/ou un siloxane, la poudre céramique étant constituée des particules céramiques, sans prendre en compte les particules de la silice colloïdale  
Pas de figure d'abrégé

FR 3 146 471 - A1



## **Description**

### **Titre de l'invention : PRODUIT DE REPARATION D'UN FOUR**

#### **Domaine technique**

[0001] La présente invention est relative à un produit emballé constitué d'un produit non façonné humide disposé dans un emballage hermétique. Le produit non façonné humide est en particulier destiné à un four de verrerie, notamment à la réparation d'un four de verrerie.

#### **Art antérieur**

[0002] L'industrie, en particulier celle du verre, utilise généralement pour la construction de ses fours des produits réfractaires fondus et coulés, ou obtenus par frittage, très résistants à la corrosion par le verre, et se présentant sous la forme de blocs ou de dalles.

[0003] Des produits non façonnés peuvent être utilisés pour la construction et/ou la réparation desdits fours. Ces produits non façonnés se présentent généralement sous la forme d'une poudre sèche, afin de faciliter leur stockage. Cette poudre est humidifiée sur le chantier pour obtenir ainsi un produit non façonné humide qui peut ensuite mis en place :

[0004] Classiquement, une quantité déterminée de poudre, par exemple 500 kg de poudre, un activateur de prise et de l'eau sont versées dans un malaxeur. Après malaxage, le lot de produit activé obtenu peut être versé dans la trémie d'une pompe pour être conduit jusqu'au site de destination. Le malaxeur peut être rechargé pour le cycle suivant. Pour que l'alimentation de la pompe soit la plus continue possible, un deuxième malaxeur est généralement utilisé pour fournir du produit activé à la pompe pendant la phase de rechargement du premier malaxeur. Les deux malaxeurs travaillent en alternance afin que la trémie de la pompe ne soit jamais vide.

[0005] Le déversement des poudres sèches dans les malaxeurs génère des envols de poussières, ce qui peut être préjudiciable à la sécurité des personnes.

[0006] La préparation est longue, en particulier lorsque les quantités de produits non façonnés à utiliser sont importantes. Elle nécessite en outre des outils tels que des gros malaxeurs et/ou des pompes, qui encombrent la zone de chantier.

[0007] Il existe donc un besoin pour un produit non façonné qui puisse être stocké pendant une période prolongée et qui, après stockage, puisse être rapidement mis en œuvre, avec une installation légère, par exemple avec un simple mélangeur de plâtrier, et en générant peu de poussières.

[0008] Un but de la présente invention est de satisfaire, au moins partiellement, ce besoin.

#### **Résumé de l'invention**

[0009] Selon l'invention, on atteint ce but au moyen d'un produit emballé comportant :

- un emballage hermétique, et
- un produit non façonné humide disposé dans ledit emballage hermétique et constitué pour plus de 95% en masse :
  - de 4% à 15% d'eau, en pourcentages massiques sur la base de la masse du produit non façonné humide,
  - de 0,5% à 3,2% d'un précurseur de liant, en pourcentages massiques sur la base de la masse du produit non façonné humide,
  - d'une poudre céramique,
 le précurseur de liant étant choisi parmi :
  - une silice colloïdale présentant une surface spécifique inférieure ou égale à 150 m<sup>2</sup>/g, et de préférence supérieure à 50 m<sup>2</sup>/g, et
  - un mélange constitué de :
    - une silice colloïdale, en une quantité supérieure ou égale à 0,5% en pourcentage massique sur la base de la masse du produit non façonné humide, présentant une surface spécifique inférieure à 500 m<sup>2</sup>/g, de préférence inférieure à 320 m<sup>2</sup>/g, et de préférence supérieure à 50 m<sup>2</sup>/g, et
    - un silane hydrolysé et/ou un siloxane,
 la poudre céramique étant constituée des particules céramiques, sans prendre en compte les particules de la silice colloïdale.

[0010] Comme on le verra plus en détail dans la suite de la description, l'invention permet un stockage de longue durée du produit non façonné à l'état humide. Après stockage, le produit non façonné humide peut être mis en place très rapidement, éventuellement après un simple mélange, optionnellement après ajout d'un activateur de prise.

[0011] En particulier, lorsque le produit non façonné est déplacé au moyen d'une pompe, ledit mélange peut être réalisé au moyen du mélangeur équipant classiquement la trémie d'alimentation de la pompe. Aucun malaxeur n'est plus nécessaire.

[0012] La préparation peut donc être réalisée sur le lieu du chantier, sans matériel coûteux et encombrant, par exemple à l'aide d'un mélangeur à main. Enfin, le mélange non façonné étant humide, cette préparation ne génère sensiblement pas de poussières.

[0013] Un produit emballé selon l'invention peut encore comporter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :

- le précurseur de liant est choisi parmi :
  - une silice colloïdale présentant une surface spécifique supérieure à 50 m<sup>2</sup>/g, et
  - un mélange constitué de :
    - une silice colloïdale, en une quantité supérieure ou égale à 0,5% en pourcentage massique sur la base de la masse du produit non façonné humide, présentant une surface spécifique inférieure à 320 m<sup>2</sup>/g et supérieure à 50 m<sup>2</sup>/g, et
    - un silane hydrolysé et/ou un siloxane ;

- le précurseur de liant ne contient pas de siloxane, ni de silane hydrolysé, et la silice colloïdale présente une surface spécifique inférieure à 130 m<sup>2</sup>/g, de préférence inférieure à 90 m<sup>2</sup>/g ;
  - la quantité totale de silane hydrolysé et de siloxane représente moins de 20% et plus de 3% de la masse de silice colloïdale ;
  - le silane hydrolysé comporte au moins un groupe fonctionnel hydrophobe ;
  - de préférence, ledit silane hydrolysé est choisi parmi les alkylsilanes, les vinylsilanes, les silanes souffrés, les mercaptosilanes, les époxysilanes, les méthacrylate silanes, les silanes aromatiques, les fluoroalkylsilanes, et leurs mélanges ;
  - de préférence, ledit silane hydrolysé est un silane aromatique choisi parmi les arylsilanes, ou est un alkylsilane choisi parmi les méthylsilanes, les éthylsilanes, les propylsilanes, les butylsilanes, les octylsilanes et leurs mélanges ;
  - de préférence, ledit silane hydrolysé est un alkylsilane choisi parmi les méthylsilanes ;
  - le siloxane comporte au moins un groupe fonctionnel hydrophobe ;
  - de préférence ledit siloxane est choisi parmi les alkylsiloxanes, les vinylsiloxanes, les siloxanes souffrés, les mercaptosiloxanes, les époxysiloxanes, les méthacrylate siloxanes, les siloxanes aromatiques, les fluoroalkylsiloxanes, et leurs mélanges ;
  - la poudre céramique est constituée, pour plus de 80% en masse de particules dont les constituants principaux sont l'alumine et/ou la zircone et/ou la silice et/ou l'oxyde de chrome ;
- [0014] - la poudre céramique, le précurseur de liant et l'eau représentent ensemble, plus de 98% de la masse du produit non façonné humide.
- [0015] L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'un produit emballé selon l'invention, comportant les étapes successives suivantes :
- [0016] a) préparation du produit non façonné humide ;
- b) emballage du produit non façonné humide dans l'emballage hermétique de manière à obtenir ledit produit emballé.
- [0017] De préférence, l'étape a) comporte un mélange d'une charge de départ constituée pour plus de 95%, en masse :
- de 4% à 15% d'eau,
  - de 0,5% à 3,2% d'un précurseur de liant,
  - d'une poudre céramique différente d'une silice colloïdale,
- en pourcentages massiques sur la base de la masse de la charge de départ le précurseur de liant étant choisi parmi :
- une silice colloïdale présentant une surface spécifique inférieure ou égale à 150 m<sup>2</sup> / g, et de préférence supérieure à 50 m<sup>2</sup>/g, ladite silice colloïdale étant apportée sous la forme d'une suspension aqueuse, et

- un mélange constitué de :
  - une silice colloïdale, en une quantité supérieure ou égale à 0,5%, en pourcentage massique sur la base de la masse du produit non façonné humide, présentant une surface spécifique inférieure à 500 m<sup>2</sup>/g, de préférence comprise entre 50 m<sup>2</sup>/g et 320 m<sup>2</sup>/g, ladite silice colloïdale étant apportée sous la forme d'une suspension aqueuse, et
  - un silane hydrolysé et/ou un siloxane et/ou un silane hydrolysable,
- de manière à obtenir le produit non façonné humide.

[0018] L'invention concerne enfin un procédé de réparation d'un four, de préférence un four de verrerie, ou de fabrication d'un bloc, de préférence destiné à un tel four, ledit procédé comportant les étapes successives suivantes :

1) stockage d'un produit emballé selon l'invention ou fabriqué selon un procédé de fabrication selon l'invention, pendant plus de 2 semaines, de préférence plus de 1 mois, de préférence plus de 2 mois, de préférence plus de 4 mois, de préférence plus de 6 mois ;

2) déballage d'un produit emballé selon l'invention de manière à en extraire le produit non façonné humide, un mélange du produit non façonné humide pouvant optionnellement être réalisé avant ou après ladite extraction ;

3) activation du précurseur de liant du produit non façonné humide, par mélange avec un activateur de prise, et/ou en plaçant le produit non façonné humide à une température adaptée pour activer le précurseur de liant, de manière à obtenir un produit activé ;

4) mise en place du produit activé dans un moule ou dans une région d'un four à réparer ;

5) optionnellement, après durcissement et de préférence après démoulage si le produit activé a été durci dans un moule, frittage.

[0019] L'activation à l'étape 3) peut être simultanée à l'étape 4) si le moule ou la région d'un four à réparer sont à une température adaptée pour activer le précurseur de liant. L'étape 5) peut être également simultanée aux étapes 3) et 4), en particulier lorsque le produit sert à réparer un four à chaud, c'est-à-dire à une température typiquement supérieure à 500°C.

### **Définitions**

[0020] Par « précurseur de liant », on entend un constituant apte à former un liant solidarisant rigidement entre elles les particules de cette poudre, de manière à former une masse solide. Dans le produit non façonné humide, le précurseur de liant est dans un état « non activé », c'est-à-dire dans un état dans lequel il n'assure pas une cohésion entre les particules de la poudre céramique (à la différence du liant auquel l'activation du précurseur de liant conduit, dans le produit durci). Le précurseur de liant n'est pas non plus dans un processus menant à une telle cohésion, dans lequel on l'appelle

« précurseur de liant activé ». Le précurseur de liant peut se transformer en précurseur de liant activé par « activation » au moyen d'un « activateur de prise » ou s'il est placé dans un environnement à une température suffisamment élevée. Le précurseur de liant activé tend à durcir le produit non façonné initialement humide. Par extension, le produit non façonné humide contenant le précurseur de liant activé est appelé « produit activé ». Dans le produit durci, le liant résulte donc d'une réaction du précurseur de liant avec l'activateur de prise et/ou d'une transformation sous l'effet d'une température suffisamment élevée.

- [0021] Bien que le précurseur de liant soit classiquement apporté sous la forme d'une suspension, on mesure sa quantité sans tenir compte de l'eau. Par exemple dans une suspension de silice colloïdale, on distingue l'eau et la silice colloïdale (précurseur de liant).
- [0022] A des fins de clarté, on distingue le « produit emballé », le « produit non façonné humide », le « produit activé » et le « produit durci ». Le produit non façonné humide est le produit à stocker et destiné à la fabrication d'un bloc ou à une réparation. Une fois emballé, on l'appelle « produit emballé ». Après avoir été déballé, et après activation du précurseur de liant, le produit non façonné humide entre dans une phase de durcissement, qui peut être de courte durée, en particulier lors d'une réparation à chaud ; on l'appelle alors « produit activé ». Après durcissement, on l'appelle « produit durci ».
- [0023] A des fins de clarté, sauf indication contraire, « poudre céramique » désigne la « poudre céramique différente de la silice colloïdale ».
- [0024] Par « poudre céramique », on entend une poudre constituée de particules en un matériau céramique, c'est-à-dire ni organique, ni métallique.
- [0025] Une silice colloïdale est un ensemble de particules de silice en suspension dans un liquide, de préférence l'eau, présentant chacune une taille inférieure à 200 nm, la taille étant déduite de la mesure de surface spécifique en considérant que toutes les particules sont sphériques et de même taille, la surface spécifique étant évaluée à l'aide de la méthode Sears, comme décrite dans « *Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide* », G. W. Sears, Anal. Chem. 1956, 28, 12, 1981–1983.
- [0026] Un emballage « hermétique » est un emballage qui isole de l'air ambiant le produit non façonné humide qu'il contient, notamment dans les conditions de stockage.
- [0027] Un « silane hydrolysé » est un silane qui contient au moins un groupement silanol Si-OH. Un silane hydrolysé peut être un silane totalement ou partiellement hydrolysé.
- [0028] Un « silane hydrolysable » est un silane différent d'un silane hydrolysé, et qui, au contact de l'eau, forme un silane hydrolysé (autrement dit, un silane hydrolysable ne contient pas de groupement Si-OH et au contact de l'eau, il forme un silane comportant

au moins un groupement Si-OH).

- [0029] On appelle « siloxane », un composé renfermant dans sa molécule une ou plusieurs liaisons Si-O-Si. Classiquement, et au sens de la présente description, les polysiloxanes sont donc des siloxanes. Un siloxane peut être obtenu par polycondensation d'un silane.
- [0030] Les percentiles ou « centiles » 10 ( $D_{10}$ ), 50 ( $D_{50}$ ), 90 ( $D_{90}$ ) et 99,5 ( $D_{99,5}$ ) d'une poudre sont les tailles de particules correspondant aux pourcentages, en masse, de 10 %, 50 %, 90 % et 99,5 % respectivement, sur la courbe de distribution granulométrique cumulée des particules de la poudre, les tailles de particules étant classées par ordre croissant. Par exemple, 10 %, en masse, des particules de la poudre ont une taille inférieure à  $D_{10}$  et 90 % des particules en masse ont une taille supérieure à  $D_{10}$ . Les percentiles peuvent être déterminés à l'aide d'une distribution granulométrique réalisée à l'aide d'un granulomètre laser.
- [0031] Par « constituants principaux », on entend les constituants dont les proportions massiques sont les plus élevées.
- [0032] On appelle « zircone » l'oxyde de zirconium  $ZrO_2$ . Lorsqu'il est fait référence à  $ZrO_2$ , il y a lieu de comprendre ( $ZrO_2+HfO_2$ ). En effet, un peu de  $HfO_2$ , chimiquement indissociable du  $ZrO_2$  dans un procédé classique de fabrication de zircone, et présentant des propriétés semblables, est toujours naturellement présent dans les sources de zircone à des teneurs généralement inférieures à 2%. L'oxyde d'hafnium n'est alors pas considéré comme une impureté.
- [0033] « Comporter » ou « comprendre » ou « présenter » doivent être interprétés de manière non limitative.

## **Description détaillée**

### **Produit non façonné humide**

- [0034] Le produit emballé comporte un emballage hermétique et un produit non façonné humide contenu dans l'emballage hermétique.
- [0035] Tout emballage hermétique, rigide ou souple, peut convenir. De préférence, l'emballage hermétique est un fût ou un sac plastique scellé. Il présente de préférence un volume suffisant pour contenir plus de 1 kg, plus de 5 kg, plus de 10 kg, plus de 20 kg, et/ou moins de 500 kg, de préférence moins de 250 kg, de préférence moins de 100 kg, de préférence moins de 50 kg de produit non façonné humide.
- [0036] Le produit non façonné humide comporte un mélange d'une poudre céramique, d'un précurseur de liant et d'eau.
- [0037] La nature et la distribution granulométrique de la poudre céramique sont choisies en fonction de la destination du produit non façonné humide. Toutes les poudres céramiques utilisées pour la fabrication de produits durcis destinés à des fours de verrerie

peuvent être en particulier envisagés.

[0038] De préférence, la poudre céramique est constituée, pour plus de 80%, de préférence pour plus de 90%, de préférence pour plus de 95% en masse de particules dont les constituants principaux sont l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et/ou la zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) et/ou la silice ( $\text{SiO}_2$ ) et/ou l'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

[0039] De préférence, la fraction des particules de la poudre céramique ayant une taille inférieure à 40  $\mu\text{m}$  est distribuée, en pourcentages en masse par rapport à la masse de la poudre céramique, de la manière suivante :

[0040] - fraction < 0,5  $\mu\text{m}$  :  $\geq 4\%$ , de préférence  $\geq 5\%$ , et/ou  $\leq 6,5\%$ , et

[0041] - fraction < 2  $\mu\text{m}$  :  $\geq 5\%$ , de préférence  $\geq 8\%$ , de préférence  $\geq 10\%$ , de préférence  $\geq 13\%$  et/ou  $\leq 18\%$ , et

[0042] - fraction < 10  $\mu\text{m}$  :  $\geq 16\%$ , de préférence  $\geq 22\%$ , de préférence  $\geq 24\%$  et/ou  $\leq 35\%$ , de préférence  $\leq 34\%$ , et

[0043] - fraction < 40  $\mu\text{m}$  : 29-45%, de préférence  $\geq 30\%$  et/ou  $\leq 40\%$ .

[0044] Ces fractions peuvent être déterminés à l'aide d'une distribution granulométrique réalisée à l'aide d'un granulomètre laser.

[0045] De préférence, le percentile 99,5 de la poudre céramique est inférieur ou égale à 10 mm, de préférence inférieur ou égale à 8 mm, de préférence inférieur ou égale à 5 mm.

[0046] De préférence, la fraction des particules de la poudre céramique de taille inférieure à 500  $\mu\text{m}$  représente plus de 50% en masse de ladite poudre céramique.

[0047] De préférence, la fraction des particules de la poudre céramique de taille comprise entre 40  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$  est comprise entre 15 et 30%, de préférence supérieure à 17%, supérieure à 18% et/ou inférieure à 28%, inférieure à 25%, inférieure à 22%, par rapport à la masse de ladite poudre céramique.

[0048] La poudre céramique peut comporter des particules :

- de produits réfractaires électrofondus tels que l'ER-1681 ou l'ER-1711 produits et commercialisés par la Société Européenne des Produits Réfractaires. Ces deux produits, contiennent en pourcentage en masse, sur la base des oxydes, 32 à 54% de  $\text{ZrO}_2$ , 36 à 51% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10 à 16% de  $\text{SiO}_2$  et 0,2 à 1,5% de  $\text{Na}_2\text{O}$  ;
- de mullite ;
- de zircone ;
- d'alumine ;
- d'oxyde de chrome.

[0049] Dans un mode de réalisation, la poudre céramique ne comporte pas de particules de silice.

[0050] Le précurseur de liant est choisi parmi :

- une silice colloïdale présentant une surface spécifique inférieure ou égale à 150  $\text{m}^2 /$



g, et

- un mélange d'une silice colloïdale présentant une surface spécifique inférieure à 500 m<sup>2</sup>/g, d'une part, et d'un silane hydrolysé et/ou d'un siloxane d'autre part.

[0051] Les inventeurs ont en effet découvert qu'une silice colloïdale n'est adaptée que si elle présente une surface spécifique inférieure ou égale à 500 m<sup>2</sup>/g, pourvu qu'elle soit associée à un silane hydrolysé et/ou à un siloxane si sa surface spécifique est supérieure à 150 m<sup>2</sup>/g. Bien entendu, un silane hydrolysé et/ou à un siloxane peuvent être également présents si ladite surface spécifique est inférieure ou égale à 150 m<sup>2</sup>/g, mais cette présence est alors optionnelle.

[0052] En pratique, le précurseur de liant est apporté en suspension, c'est-à-dire apporté avec de l'eau.

[0053] La quantité de précurseur de liant, en particulier lorsque le précurseur de liant est constitué d'une silice colloïdale, est supérieure ou égale à 0,5%, de préférence supérieure ou égale à 0,8%, de préférence supérieure ou égale à 1%, de préférence supérieure à 1,2%, de préférence supérieure à 1,4%, et inférieure à 3,2%, de préférence inférieure à 3,0%, de préférence inférieure à 2,8%, de préférence inférieure à 2,4%, en pourcentages massiques sur la base de la masse du produit non façonné humide.

[0054] Toutes les silices colloïdales peuvent être envisagées.

[0055] De préférence, la silice colloïdale présente, en suspension, une valeur de potentiel zéta négative.

[0056] De préférence, lorsque le précurseur de liant ne contient ni siloxane, ni silane hydrolysé, la silice colloïdale présente une surface spécifique supérieure à 60 m<sup>2</sup>/g et de préférence inférieure à 130 m<sup>2</sup>/g, de préférence inférieure à 110 m<sup>2</sup>/g, de préférence inférieure à 90 m<sup>2</sup>/g.

[0057] Lorsque le précurseur de liant est un mélange constitué d'une silice colloïdale d'une part, et d'un silane hydrolysé et/ou d'un siloxane d'autre part, la quantité de silice colloïdale est supérieure ou égale à 0,5%, de préférence supérieure ou égale à 0,8%, de préférence supérieure ou égale à 1%, de préférence supérieure à 1,2%, de préférence supérieure à 1,4%, et inférieure à 3,2%, de préférence inférieure à 3,0%, de préférence inférieure à 2,8%, de préférence inférieure à 2,6%, de préférence inférieure à 2,4%, en pourcentages massiques sur la base de la masse du produit non façonné humide.

[0058] La quantité totale de silane hydrolysé et de siloxane représente de préférence moins de 20%, de préférence moins de 15%, de préférence moins de 10%, et/ou plus de 3%, de préférence plus de 4% de la masse de silice colloïdale.

[0059] La quantité totale de silane hydrolysé et de siloxane est de préférence supérieure à 0,05%, de préférence supérieure à 0,07%, et de préférence inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,8%, de préférence inférieure à 0,6%, de préférence inférieure à 0,5%, de préférence inférieure à 0,4%, de préférence inférieure à 0,3%, en pour-

centages massiques sur la base de la masse du produit non façonné humide.

- [0060] De préférence, le silane hydrolysé comporte au moins un groupe fonctionnel hydrophobe. De préférence encore, ledit silane hydrolysé est choisi parmi :
- les alkylsilanes,
  - les vinylsilanes,
  - les silanes souffrés (ou « sulfur silanes » en anglais)
  - les mercaptosilanes,
  - les époxysilanes,
  - les méthacrylate silanes,
  - les silanes aromatiques (ou « aromatic silanes » en anglais),
  - les fluoroalkylsilanes, et
  - leurs mélanges.
- [0061] De préférence, les alkylsilanes sont choisis parmi les méthylsilanes, les éthylsilanes, les propylsilanes, les butylsilanes, les octylsilanes et leurs mélanges, de préférence parmi les méthylsilanes.
- [0062] De préférence, l'alkylsilane est le méthylsilanetriolate de potassium.
- [0063] Dans un mode de réalisation, les silanes aromatiques sont choisis parmi les arylsilanes.
- [0064] De préférence le silane hydrolysé est le méthylsilanetriolate de potassium.
- [0065] De préférence, le siloxane comporte au moins un groupe fonctionnel hydrophobe. De préférence encore, ledit siloxane est choisi parmi :
- les alkylsiloxanes,
  - les vinylsiloxanes,
  - les siloxanes souffrés (ou « sulfur siloxanes » en anglais),
  - les mercaptosiloxanes,
  - les époxysiloxanes,
  - les méthacrylate siloxanes,
  - les siloxanes aromatiques (ou « aromatic siloxanes » en anglais),
  - les fluoroalkylsiloxanes, et
  - leurs mélanges.
- [0066] L'eau provient de préférence des matières premières ajoutées, et en particulier de la suspension de silice colloïdale, et d'un ajout spécifique d'eau. De préférence, la quantité d'eau totale dans le produit non façonné humide est supérieure à 5%, de préférence supérieure à 6%, et/ou de préférence inférieure à 14%, de préférence inférieure à 12%, de préférence inférieure à 10%, en pourcentages massiques sur la base de la masse du produit non façonné humide.
- [0067] La poudre céramique, le précurseur de liant et l'eau représentent ensemble, de préférence, plus de 95%, plus de 96%, plus de 97%, plus de 98%, plus de 99% de la

masse du produit non façonné humide. Le complément à 100% est de préférence constitué d'un tensioactif optionnel, d'un adjuvant anti-ségrégation optionnel, d'un biocide optionnel et de constituants, de préférence organiques, différents du précurseur de liant, dudit tensioactif optionnel, dudit adjuvant anti-ségrégation et dudit biocide.

- [0068] Tout tensioactif conventionnel peut être utilisé, par exemple un éther de polycarboxylate modifié, un polyacrylate, notamment un polyacrylate de sodium, un polyphosphate, notamment un polyphosphate de sodium.
- [0069] Le choix d'un tensio-actif parmi les tensio-actifs généralement utilisés par l'homme du métier peut être guidé par les résultats d'essais simples, tels que ceux décrits dans la présente description, en fonction des performances recherchées (facilité de la mise en place, densité du produit non façonné humide après mise en place).
- [0070] De préférence, la quantité de tensioactif dans le produit non façonné humide est supérieure à 0,05%, de préférence supérieure à 0,1%, de préférence supérieure à 0,15%, et/ou de préférence inférieure à 0,30%, de préférence inférieure à 0,25%, de préférence inférieure à 0,20%, en pourcentages massiques sur la base de la masse du produit non façonné humide.
- [0071] Tout adjuvant anti-ségrégation conventionnel peut être utilisé, par exemple les éthers d'amidon.
- [0072] De préférence, la quantité d'adjuvant anti-ségrégation dans le produit non façonné humide est supérieure à 0,02%, de préférence supérieure à 0,03%, et/ou de préférence inférieure à 0,5%, de préférence inférieure à 0,35%, de préférence inférieure à 0,25%, de préférence inférieure à 0,20%, de préférence inférieure à 0,15%, de préférence inférieure à 0,10%, en pourcentages massiques sur la base de la masse du produit non façonné humide.
- [0073] Tout biocide conventionnel peut être utilisé. Les biocides de la gamme Preventol®, notamment le Preventol® P301, commercialisés par la société Lanxess et les biocides de la gamme Adins commercialisés par la société Tolsa, sont des exemples de biocides connus.
- [0074] De préférence, la quantité de biocide dans le produit non façonné humide est supérieure à 0,01%, de préférence supérieure à 0,02%, de préférence supérieure à 0,03%, et/ou de préférence inférieure à 0,15%, de préférence inférieure à 0,10%, en pourcentages massiques sur la base de la masse du produit non façonné humide.

### **Procédé de fabrication**

- [0075] Le procédé de fabrication du produit emballé selon l'invention ne pose pas de difficulté particulière.
- [0076] Ce procédé comporte les étapes successives suivantes :
  - a) mélange d'une charge de départ constituée pour plus de 95%, de préférence pour plus de 96%, de préférence plus de 97%, de préférence plus de 98%, de préférence

pour plus de 99% en masse :

- de 4% à 15% d'eau,
- de 0,5% à 3,2% d'un précurseur de liant,
- optionnellement, de 0,05% à 0,30% d'un tensioactif,
- optionnellement, de 0,02% à 0,5% d'un adjuvant anti-ségrégation,
- optionnellement, de 0,01% à 0,15% d'un biocide,
- d'une poudre céramique différente d'une silice colloïdale,

en pourcentages massiques sur la base de la masse de la charge de départ

le précurseur de liant étant choisi parmi :

- une silice colloïdale présentant une surface spécifique inférieure ou égale à 150 m<sup>2</sup>/g, et de préférence supérieure à 50 m<sup>2</sup>/g, ladite silice colloïdale étant apportée sous la forme d'une suspension aqueuse, et

- un mélange constitué de :

- une silice colloïdale, en une quantité supérieure ou égale à 0,5%, en pourcentage massique sur la base de la masse du produit non façonné humide, présentant une surface spécifique inférieure à 500 m<sup>2</sup>/g, de préférence comprise entre 50 m<sup>2</sup>/g et 320 m<sup>2</sup>/g, ladite silice colloïdale étant apportée sous la forme d'une suspension aqueuse, et

- un silane hydrolysé et/ou un siloxane et/ou un silane hydrolysable,

de manière à obtenir un produit non façonné humide,

b) mise du produit non façonné humide obtenu à l'étape a) dans un emballage hermétique.

[0077] Le procédé peut être adapté, sans difficulté particulière, de manière que le produit emballé obtenu à l'issue de l'étape b) présente une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles décrites ci-dessus.

[0078] Dans la charge de départ, le précurseur de liant peut être cependant non seulement un silane hydrolysé et/ou un siloxane (comme dans le produit non façonné humide), mais aussi un silane hydrolysable. En effet, lors de la préparation du produit non façonné humide, le silane hydrolysable entre en contact avec l'eau et se transforme en silane hydrolysé. Le silane hydrolysable peut être en particulier choisi de manière à être hydrolysable sous la forme d'un silane hydrolysé choisi parmi les silanes hydrolysés décrits ci-dessus.

[0079] Le silane hydrolysé et/ou le siloxane présente(nt) de préférence les caractéristiques préférées portant sur le silane hydrolysé et/ou le siloxane décrites ci-dessus pour le produit emballé, respectivement.

[0080] De préférence, le silane hydrolysable est choisi parmi les silanes hydrolysables comportant au moins un groupe fonctionnel hydrophobe, de préférence parmi :

- les alkylsilanes,
- les vinylsilanes,

- les silanes souffrés,
- les mercaptosilanes,
- les époxysilanes,
- les méthacrylate silanes,
- les silanes aromatiques (ou « aromatic silanes » en anglais),
- les fluoroalkylsilanes, et
- leurs mélanges.

- [0081] De préférence, le silane hydrolysable comporte au moins un groupe choisi parmi les groupes alkoxy, le groupe chloro et leurs mélanges.
- [0082] De préférence, le groupe alkoxy est choisi parmi le groupe méthoxy, le groupe éthoxy, le groupe propoxy et leurs mélanges.
- [0083] De préférence, le silane hydrolysable est choisi parmi les alkylsilanes, les vinylsilanes, les silanes souffrés, les mercaptosilanes, les époxysilanes, les méthacrylate silanes, les silanes aromatiques, les fluoroalkylsilanes et leurs mélanges, et ledit silane hydrolysable comporte au moins un groupe choisi parmi les groupes alkoxy, le groupe chloro et leurs mélanges.
- [0084] La silice colloïdale est apportée sous la forme d'une suspension aqueuse. Les suspensions de silice colloïdale conventionnelles peuvent être utilisées. De préférence, la quantité de silice colloïdale représente plus de 10%, plus de 20%, plus de 30%, plus de 40% ou plus de 45%, et/ou moins de 55% de la masse de ladite suspension aqueuse.
- [0085] A l'étape b), l'emballage est choisi de manière que, pendant le stockage, classiquement à pression atmosphérique et à une température entre 10°C et 30°C, le produit non façonné humide soit isolé de l'air ambiant, c'est-à-dire qu'il n'y ait pas d'échange gazeux entre l'intérieur et l'extérieur de l'emballage.

### **Mise en œuvre**

- [0086] Le produit emballé selon l'invention est très simple à mettre en œuvre.
- [0087] A l'étape 1), le produit non façonné humide peut être avantageusement stocké pendant une longue durée. Le stockage est de préférence à pression atmosphérique et à une température entre 10°C et 30°C.
- [0088] A l'étape 2), il est extrait de l'emballage. L'humidité évite avantageusement l'émission de poussières. De préférence, en particulier si le produit non façonné humide a été stocké plus de 2 semaines, plus de 1 mois, plus de 3 mois, plus de 4 mois ou plus de 6 mois, il est mélangé. Il peut être mélangé avant d'être sorti de l'emballage, c'est-à-dire entre les étapes 1) et 2), notamment si l'emballage est rigide, par exemple si l'emballage est un fût, ou postérieurement à cette extraction c'est-à-dire entre les étapes 2) et 3), par exemple si l'emballage est un sac.
- [0089] A l'étape 3), dans un mode de réalisation, le produit non façonné humide est mélangé à un activateur de prise après extraction de l'emballage. L'activateur de prise peut être

également mélangé avec le produit non façonné humide dans l'emballage après qu'il a été ouvert, par exemple si le produit non façonné humide est contenu dans un fût.

- [0090] De préférence, la quantité d'activateur de prise est supérieure à 0,2%, de préférence supérieure à 0,4% et inférieure à 2%, de préférence inférieure à 1,5%, de préférence inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,8%, en pourcentage en masse sur la base de la masse du produit non façonné humide.
- [0091] De préférence, l'activateur de prise est choisi pour activer le précurseur de liant. Il est alors de préférence choisi parmi la magnésie, le silicate de sodium, un ciment, et leurs mélanges. Dans un mode de réalisation, l'activateur de prise est un mélange de ciment et de magnésie. De préférence, le ciment est un ciment alumineux.
- [0092] De préférence, l'activateur de prise est la magnésie.
- [0093] L'invention concerne également le mélange activé résultant de l'ajout d'un activateur de prise à un produit non façonné humide selon l'invention.
- [0094] Le mélange avec un activateur de prise est particulièrement utile dans le cas où le produit non façonné humide est utilisé dans un environnement à une température inférieure ou égale à 500°C. A une température supérieure, la silice peut agir comme liant à chaud. Il n'est alors pas nécessaire d'ajouter un activateur de prise. L'activation résulte alors de l'application de cette température.
- [0095] Le produit activé prend en masse. Il est donc manipulable immédiatement après activation, ce qui, à l'étape 4), permet de le disposer et de le mettre en forme sur le site où il doit durcir. Le site peut être par exemple une région à réparer, résultant par exemple d'une usure du fait de l'écoulement de verre ou de métal en fusion ou résultant d'une corrosion du fait d'un contact avec du verre ou un métal en fusion ou avec un laitier.
- [0096] Le site peut être une sole, de préférence une sole d'un four de verrerie. Le produit activé est avantageusement auto-nivelant, ce qui permet de le faire couler, par exemple par gravité.
- [0097] Le produit activé peut être également versé dans un moule afin de fabriquer un bloc, par exemple un bloc de plus de 1 kg ou de plus de 5 kg et/ou de préférence moins de 1000 kg. Après durcissement, le bloc est démoulé.
- [0098] A l'étape 5), dans un mode de réalisation préféré, le produit durci est fritté, de préférence à une température comprise 900°C et/ou inférieure à 1600°C. Le frittage peut résulter de la température régnant dans le four, en particulier de la température de service du four.

### **Exemples**

- [0099] Les exemples non limitatifs qui vont suivre sont donnés afin d'illustrer l'invention.

### **Protocoles de caractérisation**

- [0100] La **surface spécifique** d'une silice colloïdale se présentant sous la forme d'une suspension est évaluée à l'aide de la méthode Sears, comme décrite dans « *Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide* », G. W. Sears, Anal. Chem. 1956, 28, 12, 1981–1983.
- [0101] Le **caractère « auto nivelant »** et la **ségrégation** sont évalués par le test suivant :
- [0102] 25 kg de produit activé sont préparés de la manière suivante.
- [0103] 24,875 kg de produit non façonné humide ayant été stocké pendant 6 mois sont introduits dans un récipient. Ledit produit non façonné humide est ensuite mélangé pendant une minute à l'aide d'un mélangeur de plâtrier électrique portable (d'une puissance maximale de 1600W, équipé d'une turbine pour mortier et peinture de diamètre égal à 140 mm). 0,125 kg d'une poudre de magnésie « dead burned B/C » commercialisée par la société Grecian Magnesite, agissant comme activateur de prise et présentant une taille médiane égale à 20  $\mu\text{m}$ , sont ensuite ajoutés et l'ensemble est malaxé pendant 1 minute à l'aide dudit mélangeur de plâtrier. On obtient ainsi un produit « activé ». La préparation du produit activé est avantageusement rapide et simple.
- [0104] Le produit activé est ensuite immédiatement déversé dans une trémie préalablement huilée, en forme de pyramide tronquée, disposée pointe en bas, et présentant une hauteur 320 mm, une ouverture d'entrée supérieure de section carrée de 350 mm x 350 mm et une ouverture de sortie inférieure (vers la pointe de la pyramide) de section carrée de 130 x 130 mm initialement fermée par une trappe.
- [0105] La trappe de la trémie est ensuite ouverte d'un coup sec et le produit activé se déverse sous son propre poids, à travers l'ouverture de sortie, dans l'extrémité supérieure (à 700 mm du sol) d'une gouttière rectiligne en PVC demi-circulaire préalablement huilée, présentant un diamètre de 170 mm et une longueur 1600 mm, l'extrémité inférieure de la gouttière étant à 380 mm du sol.
- [0106] Le produit activé s'écoule dans la gouttière et se déverse dans un moule disposé sous la gouttière, sous l'extrémité inférieure de la gouttière. Le moule est un moule en bois de dimensions 300 mm x 300 mm x 60 mm, huilé et disposé horizontalement sur le sol.
- [0107] On attend ensuite que le produit activé durcisse sous la forme d'une dalle.
- [0108] Sur chacune des quatre faces latérales de la dalle, l'épaisseur de la dalle est mesurée aux deux extrémités et au milieu de la longueur de la face.
- [0109] Le caractère auto nivelant (« AN ») est acquis si la surface supérieure de la dalle apparaît sensiblement lisse à l'œil et si, pour chacune des quatre faces latérales, la différence « E » entre la plus petite épaisseur mesurée et la plus grande épaisseur mesurée est inférieure ou égale ou 2 mm.
- [0110] Après étuvage à 110°C pendant 24 heures, la dalle est sciée en deux par son centre,

exposant ainsi deux faces sciées. La ségrégation conduit les plus grosses particules à migrer en s'écartant de la face supérieure de la dalle. On considère qu'il y a ségrégation lorsque les faces sciées font apparaître une couche superficielle de laitance s'étendant, depuis la face supérieure de la dalle, sur une profondeur « e » de 3 mm ou plus.

- [0111] L'**aptitude à la conservation** du produit non façonné humide est évaluée par le test suivant.
- [0112] Après sa fabrication, le produit non façonné humide est emballé dans un emballage hermétique présentant la forme d'un pot de contenance égale à 500 ml et de diamètre égal à 90 mm, fermé par un couvercle. Le produit emballé ainsi constitué est stocké dans une pièce à une température moyenne comprise entre 21°C et 25°C pendant six mois.
- [0113] A la fin de cette période, le couvercle de l'emballage est enlevé, et le produit non façonné humide est placé sur le plateau d'un analyseur de texture TX700 modèle 151500 équipé d'une sonde couperet de référence 130064, commercialisé par la société Lamy Rheology.
- [0114] L'extrémité de la sonde couperet est placée de manière à effleurer la surface supérieure du produit non façonné humide, au centre de ladite surface.
- [0115] Puis les différentes étapes suivantes sont réalisées :
  - sélectionner l'onglet « COMPRESSION » sur l'afficheur digital,
  - sélectionner le programme « compression simple »,
  - entrer les paramètres suivants : vitesse de descente : 0,1 mm/s, seuil de détection : 0,1 N, Axe X : distance, profondeur maximale : 45 mm, position haute : 10 mm, force à : 0 mm,
  - Valider,
  - Appuyer sur « zero force »,
  - Lancer l'exécution de la mesure en appuyant sur « start ».
- [0116] La sonde descend alors progressivement dans le produit non façonné humide jusqu'à 45 mm de profondeur et on relève la force maximale nécessaire à cet effet.
- [0117] Si la consistance du produit non façonné humide s'oppose fortement à la pénétration de la sonde, la force appliquée par l'analyseur atteint, voire dépasse 380 N. L'analyseur cesse alors temporairement d'appliquer la force de pénétration. La mesure est alors stoppée. On mesure alors la profondeur atteinte par la sonde pour la force maximale appliquée.
- [0118] On définit « D » comme étant le rapport de la force maximale, FMax, atteinte dans le cycle de mesure, en Newton, sur la profondeur de pénétration à laquelle est atteinte ladite force maximale, p, en mm :  $D = F_{Max} / p$ .
- [0119] La mesure est effectuée à température ambiante.



- [0120] Les inventeurs considèrent qu'une valeur de D inférieure à 40 N/mm, de préférence inférieure à 35 N/mm, de préférence inférieure à 30 N/mm, de préférence inférieure à 25 N/mm, de préférence inférieure à 20 N/mm, de préférence inférieure à 15 N/mm, correspond à un produit non façonné humide pouvant être rapidement mis en œuvre, après une période de stockage de six mois, sans une longue opération de mélange.
- [0121] En particulier, après stockage, le produit non façonné humide de l'exemple 2 hors invention présentait une consistance telle qu'il a été impossible de fluidifier pour le couler. Au contraire, les exemples 1 et 3 selon l'invention ci-dessous ont pu être utilisés, et même coulés, après un simple mélange à l'aide d'un mélangeur de plâtrier électrique portable (d'une puissance de 1600W, équipé d'une turbine pour mortier et peinture, de diamètre égal à 140 mm).

### **Protocole de fabrication**

- [0122] Les matières premières suivantes ont été utilisés :
- [0123] Comme constituants de la poudre céramique différente d'une silice colloïdale :
- une poudre de grains ER1681 présentant l'analyse chimique suivante, en pourcentages massiques :  $\text{ZrO}_2$  : 32,5%,  $\text{SiO}_2$  : 15%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 50,9%, 1,6 % d'autres composés, un percentile 10 ( $D_{10}$ ) égal à 2 mm, un percentile 90 ( $D_{90}$ ) égal à 3,5 mm et une taille médiane ( $D_{50}$ ) égale à 2,5 mm,
  - une poudre de grains ER1681 présentant l'analyse chimique suivante, en pourcentages massiques :  $\text{ZrO}_2$  : 32,5%,  $\text{SiO}_2$  : 15%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 50,9%, 1,6 % d'autres composés, un percentile 10 ( $D_{10}$ ) égal à 0,46 mm, un percentile 90 ( $D_{90}$ ) égal à 1,7 mm et une taille médiane ( $D_{50}$ ) égale à 1 mm,
  - une poudre de grains ER1681 présentant l'analyse chimique suivante, en pourcentages massiques :  $\text{ZrO}_2$  : 32,5%,  $\text{SiO}_2$  : 15%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 50,9%, 1,6 % d'autres composés, un percentile 10 ( $D_{10}$ ) égal à 0,03 mm, un percentile 90 ( $D_{90}$ ) égal à 0,38 mm et une taille médiane ( $D_{50}$ ) égale à 0,16 mm,
  - une poudre de zircone, commercialisée par la Société Européenne des Produits Réfractaires sous le nom de CC10 dont la taille médiane ( $D_{50}$ ) est égale à 3,5  $\mu\text{m}$ , et présentant une teneur massique en  $\text{ZrO}_2$  supérieure à 98,5%,
  - une poudre d'alumine électrofondue, présentant une teneur massique en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  supérieure à 99%, une teneur massique en  $\text{Na}_2\text{O}$  inférieure à 0,2%, et une taille médiane ( $D_{50}$ ) égale à 100  $\mu\text{m}$ ,
  - une poudre d'alumine CL370 commercialisée par la société ALMATIS,
  - une poudre d'alumine CT3000SG commercialisée par la société ALMATIS.
- [0124] Comme autres constituants :
- une suspension de silice colloïdale LUDOX® PW 50 X commercialisée par la société GRACE, présentant, d'après la fiche technique, une surface spécifique comprise entre 60  $\text{m}^2/\text{g}$  et 90  $\text{m}^2/\text{g}$  et une teneur massique en silice colloïdale égale à

50%, en pourcentage massique sur la base de la masse de la suspension de silice colloïdale,

- une suspension de silice colloïdale LEVASIL® FO1440 commercialisée par la société NOURYON, présentant une surface spécifique égale à 250 m<sup>2</sup>/g et une teneur massique en silice colloïdale égale à 40%, en pourcentage massique sur la base de la masse de la suspension de silice colloïdale,
- du SIKAGARD® protection façade, commercialisée par la société SIKA, comportant le silane hydrolysé méthylesilanetriolate de potassium,
- un éther de polycarboxylate modifié,
- un adjuvant anti-ségrégation de la famille des éthers d'amidon.

[0125] Le tableau 1 suivant fournit la composition des produits non façonnés humides, en pourcentages massiques sur la base de la masse dudit produit non façonné humide.

[0126] [Tableaux1]

|                                                                                    | Exemple<br>1 | Exemple<br>2 | Exemple<br>3 |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| % massiques sur la base de la masse du produit non façonné humide                  |              |              |              |
| <b>Poudre céramique</b>                                                            |              |              |              |
| Poudre de grains ER1681 présentant un D <sub>50</sub> égal à 2,5 mm                | 19,22        | 19,22        | 19,21        |
| Poudre de grains ER1681 présentant un D <sub>50</sub> égal à 1 mm                  | 23,8         | 23,8         | 23,78        |
| Poudre de grains ER1681 présentant un D <sub>50</sub> égal à 0,16 mm               | 9,15         | 9,15         | 9,14         |
| Poudre de zircone CC10                                                             | 13,73        | 13,73        | 13,71        |
| Poudre d'alumine électrofondue                                                     | 12,81        | 12,81        | 12,80        |
| Poudre d'alumine CL370                                                             | 10,07        | 10,07        | 10,06        |
| Poudre d'alumine CT3000SG                                                          | 2,75         | 2,75         | 2,75         |
|                                                                                    |              |              |              |
| <b>Précurseur de liant</b>                                                         |              |              |              |
| Silice colloïdale<br>(apportée par la suspension de silice colloïdale)             | 1,65         | 1,65         | 1,65         |
| Méthylesilanetriolate de potassium<br>(apporté par le SIKAGARD® protection façade) | 0            | 0            | 0,08         |
| <b>Eau</b>                                                                         |              |              |              |
| Teneur en eau totale (a)+(b)+(c) (voir ci-dessous)                                 | 6,59         | 6,59         | 6,59         |
| <b>Autres constituants</b>                                                         |              |              |              |
| Ether de polycarboxylate modifié (tensioactif)                                     | 0,18         | 0,18         | 0,18         |
| Adjuvant anti-ségrégation                                                          | 0,05         | 0,05         | 0,05         |
|                                                                                    | 100          | 100          | 100          |
|                                                                                    |              |              |              |
| SIKAGARD® protection façade                                                        | 0            | 0            | 4,20         |
|                                                                                    |              |              |              |
| Suspension de silice colloïdale LUDOX® PW 50 X                                     | 3,3          | 0            | 0            |

|                                                         |      |      |      |
|---------------------------------------------------------|------|------|------|
| Suspension de silice colloïdale LEVASIL® FO1440         | 0    | 4,12 | 4,12 |
|                                                         |      |      |      |
| Eau ajoutée seule (a)                                   | 4,94 | 4,94 | 0    |
| Eau apportée par la suspension de silice colloïdale (b) | 1,65 | 2,47 | 2,47 |
| Eau apportée par le SIKAGARD® protection façade (c)     | 0    | 0    | 4,12 |

[0127] Les produits non façonnés humides sont fabriqués de la manière suivante :

[0128] La suspension de silice colloïdale est introduite dans la cuve d'un malaxeur à pales de type Perrier. Puis, pendant que le malaxeur est en marche, de l'eau (pour les exemples 1 et 2 seulement) est ajoutée, puis l'éther de polycarboxylate modifié, puis le SIKAGARD protection façade. Le mélange se poursuit pendant 1 minute. Puis la poudre céramique est ajoutée et le malaxage est poursuivi pendant encore 9 minutes.

[0129] Le produit non façonné humide est obtenu à la fin de cette durée de malaxage.

[0130] Chaque produit non façonné humide est ensuite emballé hermétiquement afin de pouvoir mesurer son aptitude à la conservation, comme décrit ci-dessus.

[0131] Après avoir été stocké pendant 6 mois, on mesure le caractère autonivelant et la ségrégation.

[0132] Le tableau 2 fournit les résultats des essais réalisés.

[0133] [Tableaux2]

|                                                                 | Ex 1  | Ex 2* | Ex 3 |
|-----------------------------------------------------------------|-------|-------|------|
| Surface spécifique de la silice colloïdale (m <sup>2</sup> / g) | 60-90 | 250   | 250  |
| Silane hydrolysé et/ou siloxane                                 | non   | non   | oui  |
| Aptitude à la conservation : D (N/mm)                           | 15    | 105   | 19   |
| E (mm)                                                          | 1     | n.m.  | 0    |
| Caractère « autonivelant » ?                                    | oui   | non   | oui  |
| e (mm)                                                          | 1     | n.m.  | 1    |
| Ségrégation ?                                                   | non   | n.m.  | non  |

[0134] \* : hors invention n.m. : non mesurable

[0135] Les résultats permettent de faire les constats suivants :

[0136] L'exemple 1, selon l'invention, dont le précurseur de liant est une silice colloïdale présentant une surface spécifique comprise entre 60 m<sup>2</sup>/g et 90 m<sup>2</sup>/g, présente une

valeur D égale à 15 N/mm mesurée après une période de stockage égale à 6 mois.

[0137] L'exemple 2, hors invention, dont le précurseur de liant est une silice colloïdale présentant une surface spécifique égale à 250 m<sup>2</sup>/g, présente une valeur D égale à 105 N/mm mesurée après une période de stockage égale à 6 mois.

[0138] Une comparaison des exemples 2, hors invention, et 3, selon l'invention montre l'impact d'un ajout de 0,08% du silane hydrolysé (méthylesilanetriolate de potassium) : l'exemple 2 présente une valeur D égale à 105 N/mm largement supérieure à celle de l'exemple 3 (valeur D égale à 19 N/mm).

[0139] Les produits des exemples 1 et 3, après mélange à l'aide d'un mélangeur de plâtrier électrique portable et après activation par ajout d'une poudre de magnésie présentent un caractère auto-nivelant et ne présentent pas de ségrégation après mise en place, leur préparation ne générant qu'une faible quantité de poussières.

[0140] Comme cela apparaît clairement à présent, l'invention fournit un produit non façonné humide qui peut être stocké pendant une période prolongée et qui après stockage peut être rapidement mis en œuvre rapidement et simplement, sensiblement sans émission de poussières.

[0141] Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits ou représentés, fournis à titre d'exemples illustratifs et non limitatifs.

## Revendications

[Revendication 1]

Produit emballé comportant :

- un emballage hermétique, et
- un produit non façonné humide disposé dans ledit emballage hermétique et constitué pour plus de 95% en masse :
  - de 4% à 15% d'eau, en pourcentages massiques sur la base de la masse du produit non façonné humide,
  - de 0,5% à 3,2% d'un précurseur de liant, en pourcentages massiques sur la base de la masse du produit non façonné humide,
  - d'une poudre céramique,

le précurseur de liant étant choisi parmi :

- une silice colloïdale présentant une surface spécifique inférieure ou égale à 150 m<sup>2</sup>/g, et
- un mélange constitué de :
  - une silice colloïdale, en une quantité supérieure ou égale à 0,5% en pourcentage massique sur la base de la masse du produit non façonné humide, présentant une surface spécifique inférieure à 500 m<sup>2</sup>/g, et
  - un silane hydrolysé et/ou un siloxane,

la poudre céramique étant constituée des particules céramiques, sans prendre en compte les particules de la silice colloïdale.

[Revendication 2]

Produit emballé selon la revendication 1, dans lequel le précurseur de liant est choisi parmi :

- une silice colloïdale présentant une surface spécifique supérieure à 50 m<sup>2</sup>/g, et
- un mélange constitué de :
  - une silice colloïdale, en une quantité supérieure ou égale à 0,5% en pourcentage massique sur la base de la masse du produit non façonné humide, présentant une surface spécifique inférieure à 320 m<sup>2</sup>/g et supérieure à 50 m<sup>2</sup>/g, et
  - un silane hydrolysé et/ou un siloxane.

[Revendication 3]

Produit emballé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la quantité totale de silane hydrolysé et de siloxane représente moins de 20% et plus de 3% de la masse de silice colloïdale.

[Revendication 4]

Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le silane hydrolysé comporte au moins un groupe fonctionnel hydrophobe et/ou dans lequel le siloxane comporte au moins un groupe fonctionnel hydrophobe.

- [Revendication 5] Produit emballé selon la revendication immédiatement précédente, dans lequel  
le silane hydrolysé est choisi parmi :
- les alkylsilanes,
  - les vinylsilanes,
  - les silanes souffrés,
  - les mercaptosilanes,
  - les époxysilanes,
  - les méthacrylate silanes,
  - les silanes aromatiques,
  - les fluoroalkylsilanes, et
  - leurs mélanges,
- et/ou dans lequel le siloxane est choisi parmi :
- les alkylsiloxanes,
  - les vinylsiloxanes,
  - les siloxanes souffrés,
  - les mercaptosiloxanes,
  - les époxysiloxanes,
  - les méthacrylate siloxanes,
  - les siloxanes aromatiques,
  - les fluoroalkylsiloxanes, et
  - leurs mélanges.
- [Revendication 6] Produit emballé selon la revendication immédiatement précédente, dans lequel  
le silane hydrolysé est un silane aromatique choisi parmi les arylsilanes, ou est un alkylsilane choisi parmi les méthylsilanes, les éthylsilanes, les propylsilanes, les butylsilanes, les octylsilanes et leurs mélanges.
- [Revendication 7] Produit emballé selon la revendication immédiatement précédente, dans lequel  
le silane hydrolysé est un alkylsilane choisi parmi les méthylsilanes.
- [Revendication 8] Produit emballé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans lequel le précurseur de liant ne contient pas de siloxane, ni de silane hydrolysé, et la silice colloïdale présente une surface spécifique inférieure à 130 m<sup>2</sup>/g.
- [Revendication 9] Produit emballé selon la revendication immédiatement précédente, dans lequel la silice colloïdale présente une surface spécifique inférieure à 90 m<sup>2</sup>/g.
- [Revendication 10] Produit emballé selon l'une quelconque des revendications précédentes,

dans lequel la poudre céramique est constituée, pour plus de 80% en masse de particules dont les constituants principaux sont l'alumine et/ou la zircone et/ou la silice et/ou l'oxyde de chrome.

[Revendication 11] Produit emballé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la poudre céramique, le précurseur de liant et l'eau re-présentent ensemble, plus de 98% de la masse du produit non façonné humide.

[Revendication 12] Procédé de fabrication d'un produit emballé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant les étapes successives suivantes :

- a) préparation du produit non façonné humide ;
- b) emballage du produit non façonné humide dans l'emballage hermétique de manière à obtenir ledit produit emballé.

[Revendication 13] Procédé de fabrication selon la revendication précédente, dans lequel l'étape a) comporte un mélange d'une charge de départ constituée pour plus de 95%, en masse :

- de 4% à 15% d'eau,
  - de 0,5% à 3,2% d'un précurseur de liant,
  - d'une poudre céramique différente d'une silice colloïdale, en pourcentages massiques sur la base de la masse de la charge de départ,
- le précurseur de liant étant choisi parmi :
- une silice colloïdale présentant une surface spécifique inférieure ou égale à 150 m<sup>2</sup>/g, et de préférence supérieure à 50 m<sup>2</sup>/g, ladite silice colloïdale étant apportée sous la forme d'une suspension aqueuse, et
  - un mélange constitué de :
    - une silice colloïdale, en une quantité supérieure ou égale à 0,5%, en pourcentage massique sur la base de la masse du produit non façonné humide, présentant une surface spécifique inférieure à 500 m<sup>2</sup>/g, de préférence comprise entre 50 m<sup>2</sup>/g et 320 m<sup>2</sup>/g , ladite silice colloïdale étant apportée sous la forme d'une suspension aqueuse, et
    - un silane hydrolysé et/ou un siloxane et/ou un silane hydrolysable, de manière à obtenir le produit non façonné humide.

[Revendication 14] Procédé de réparation d'un four, ledit procédé comportant les étapes successives suivantes :

- 1) stockage d'un produit emballé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 ou fabriqué selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 12 et 13, pendant plus de 2 semaines ;



- 2) déballage du produit emballé de manière à en extraire le produit non façonné humide ;
- 3) activation du précurseur de liant du produit non façonné humide, par mélange avec un activateur de prise, et/ou en le plaçant à une température adaptée pour activer le précurseur de liant, de manière à obtenir un produit activé ;
- 4) mise en place du produit activé dans la région à réparer , simultanément à l'étape 3) à condition que la région d'un four à réparer soit à une température adaptée pour activer le précurseur de liant, ou après l'étape 3), jusqu'à obtention d'un produit durci.

[Revendication 15] Procédé selon la revendication immédiatement précédente, comportant, après l'étape 4), l'étape suivante :

- 5) frittage du produit durci.

[Revendication 16] Procédé selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes, dans lequel, à l'étape 1), le produit emballé est stocké pendant plus de 4 mois.

[Revendication 17] Procédé de fabrication d'un bloc destiné à un four, ledit procédé comportant les étapes successives suivantes :

- 1) stockage d'un produit emballé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 ou fabriqué selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 12 et 13, pendant plus de 2 semaines ;
- 2) déballage du produit emballé de manière à en extraire le produit non façonné humide ;
- 3) activation du précurseur de liant du produit non façonné humide, par mélange avec un activateur de prise, et/ou en le plaçant à une température adaptée pour activer le précurseur de liant, de manière à obtenir un produit activé ;
- 4) mise en place du produit activé dans un moule, simultanément à l'étape 3) à condition que le moule soit à une température adaptée pour activer le précurseur de liant, ou après l'étape 3), jusqu'à obtention d'un produit durci.

[Revendication 18] Procédé selon la revendication immédiatement précédente, comportant, après l'étape 4), l'étape suivante :

- 5) frittage du produit durci.

[Revendication 19] Procédé selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes, dans lequel, à l'étape 1), le produit emballé est stocké pendant plus de 4 mois.

## RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

**FA 918258**  
**FR 2302182**

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Revendication(s)<br>concernée(s)                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI                                                                                                        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                                                                   | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                        |
| <b>A</b>                                                                                                                                                                                                                                                                    | <b>FR 2 914 300 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR])</b><br><b>3 octobre 2008 (2008-10-03)</b><br><b>* page 2, ligne 4 – page 4, ligne 26 *</b><br><b>* page 6, ligne 13 – ligne 15 *</b><br><b>* page 7, ligne 1 – page 9, ligne 16;</b><br><b>revendications 1,4,5,13,16 *</b><br><p style="text-align: center;">-----</p> | 1-19                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | <b>C04B 28/00</b><br><b>C04B 35/01</b><br><b>C04B 35/622</b><br><b>C04B 35/64</b>                                                                      |
| <b>A</b>                                                                                                                                                                                                                                                                    | <b>EP 2 096 090 A1 (EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH [DE])</b><br><b>2 septembre 2009 (2009-09-02)</b><br><b>* alinéas [0001], [0010], [0101];</b><br><b>revendications 1-13 *</b><br><p style="text-align: center;">-----</p>                                                                                                        | 1-19                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;"> <b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</b> </div> <b>C04B</b><br><b>C03B</b> |
| Date d'achèvement de la recherche                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Examineur                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                        |
| <b>5 octobre 2023</b>                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | <b>Bonneau, Sébastien</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                        |
| <b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b><br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>.....<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                                                                                                                                        |

# **ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE** **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2302182 FA 918258**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **05-10-2023**  
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication |    | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) |  | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|----|------------------------|----|-----------------------------------------|--|------------------------|
| FR 2914300                                      | A1 | 03-10-2008             | AT | 490223 T                                |  | 15-12-2010             |
|                                                 |    |                        | BR | PI0808812 A2                            |  | 19-08-2014             |
|                                                 |    |                        | CN | 101663251 A                             |  | 03-03-2010             |
|                                                 |    |                        | EP | 2139825 A2                              |  | 06-01-2010             |
|                                                 |    |                        | ES | 2357085 T3                              |  | 18-04-2011             |
|                                                 |    |                        | FR | 2914300 A1                              |  | 03-10-2008             |
|                                                 |    |                        | WO | 2008132408 A2                           |  | 06-11-2008             |
| -----                                           |    |                        |    |                                         |  |                        |
| EP 2096090                                      | A1 | 02-09-2009             | CN | 101508583 A                             |  | 19-08-2009             |
|                                                 |    |                        | DE | 102008000287 A1                         |  | 20-08-2009             |
|                                                 |    |                        | EP | 2096090 A1                              |  | 02-09-2009             |
|                                                 |    |                        | PL | 2096090 T3                              |  | 30-09-2013             |
|                                                 |    |                        | US | 2010210445 A1                           |  | 19-08-2010             |
|                                                 |    |                        | US | 2013267403 A1                           |  | 10-10-2013             |
| -----                                           |    |                        |    |                                         |  |                        |