

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 17543

(54) Matériaux minéraux expansés à base de silico-aluminates de type K-Poly(sialate) et/ou (Na,K)-Poly(sialatesiloxo).

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 04 B 21/00; C 01 B 33/26.

(22) Date de dépôt..... 17 septembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 11 du 18-3-1983.

(71) Déposant : DAVIDOVITS Joseph et SOCIETE ANONYME COORDINATION ET DEVELOPPEMENT DE L'INNOVATION, en abrégé CORDI SA. — FR.

(72) Invention de : Joseph Davidovits et Jean Jacques Legrand.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

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

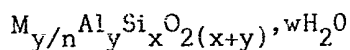
A

La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication de mousse minérale obtenue par expansion ou moussage d'une solution de silicoaluminates alcalins. Plus précisément, la présente invention décrit des matériaux expansés à base de Poly(sialate) de potassium
5 (K)PS, et ou de Poly(sialatesiloxo) de sodium et ou de potassium (Na,K)-PSS tels que décrits dans les demandes de brevet français n° 79.22041 et n° 80.18971.

L'invention utilise une réaction de polycondensation minérale de mélanges réactionnels à base de silico-aluminates alcalins, pour fabri-
10 quer, à basse température en principe inférieure à 120°C, des objets minéraux expansés contenant au moins un polymère minéral de la famille des silico-aluminates et différentes charges minérales.

La réaction de polycondensation minérale est voisine de celle qui est
15 à l'origine de la synthèse de produits minéraux bien particuliers: les zéolithes synthétiques ou tamis moléculaires. Ces produits ont une structure tri-dimensionnelle très caractéristique, qui est une succession d'assemblage de tétraèdres TO_4 (où T = Si, Al, Ga, P,) formant des canaux et cavités de dimensions régulières. Ces dimensions sont
20 équivalentes à celles de la plupart des molécules organiques, ce qui explique l'utilisation de ces structures minérales pour filtrer 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 polymé-
25 sations organiques. Un grand nombre de brevets de synthèse de ces zéolithes ou tamis moléculaires décrivent les processus de fabrication de ces minéraux particuliers. Une documentation générale est constituée par l'ouvrage de D.W.Breck: "Zeolite Molecular Sieves" (Interscience Publishers John Wiley & Sons, New York 1974). Il s'agit en
30 général d'une synthèse hydrothermale à partir d'un gel de silico-aluminate en présence de bases fortes en concentrations élevées. La réaction s'effectue en vase clos, à pression et température constantes, en présence d'un très large excès d'eau. En général, les conditions choisies sont la pression atmosphérique et des températures comprises
35 entre 25°C et 125°C, et les temps de réaction sont de plusieurs dizaines d'heures. La formule chimique brute de ces zéolithes synthétiques et tamis moléculaires est:

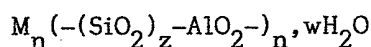
-2-



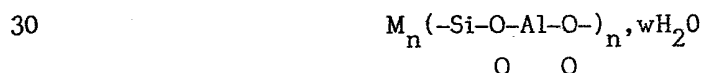
M étant un cation de valence n. De nombreux produits cristallins ont été obtenus par divers procédés utilisant cette synthèse hydrothermale. L'objectif de tous ces procédés est l'obtention de produits généralement en poudre, cette poudre cristalline pouvant être ensuite agglomérée par un liant..

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 expansés permettant la fabrication d'objets minéraux légers relativement durs, stables thermiquement, pouvant être utilisés en tant qu'objet, objet d'art, matériau de construction, moule industriel, outil, ou autres applications technologiques comme liant minéral céramique ou revêtement.

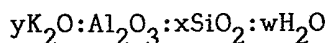
La terminologie utilisée pour ces polymères minéraux de structure tridimensionnelle, a été décrite dans les publications scientifiques suivantes: IUPAC International Symposium on Macromolecules, Stockholm 1976, Topic III, Applied Polymer Symposia; PACTEC IV, 1979, Society of Plastic Engineers, USA, Preprint page 151. Ces polymères minéraux appartiennent à la classe des polysialates de formule générale



dans laquelle "z" peut être égal à 1, 2 ou 3, "M" est un cation monovalent, "n" est le degré de polymérisation. Un procédé de fabrication d'un polymère minéral correspondant à "z"=1, soit la formule générale



est décrit dans la demande de brevet français n°80.18971, sous la forme d'un Poly(sialate) de potassium K(PS) en solution solide dans un composé polymérique de potassium, dont la composition chimique exprimée en terme des oxydes est:

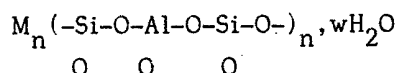


dans la forme hydratée de laquelle "w" est au plus égal à 4, "x" est

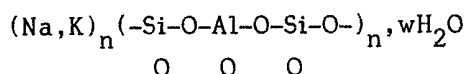
-3-

une valeur comprise entre 3,3 et 4,5 environ, "y" est une valeur comprise entre 0,9 et 1,6 environ. Le (K)-PS obtenu possède un diagramme aux Rayons X voisin de celui d'un minéral naturel, la Kaliophyllite KAlSiO_4 .

- 5 Un procédé de fabrication correspondant à "z"=2, soit la formule générale



- est décrit par la demande de brevet français n°79.22041 et relatif à la synthèse de polymères minéraux (Na,K)Poly(sialatesilixo) ou (Na,K)-PSS de formule générale



- Les rapports molaires des réactifs utilisés dans la synthèse du (Na,K)-PSS sont exprimés dans le Tableau A:

TABLEAU A

	$(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$	0,20 à 0,28
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,5 à 4,5
	$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	15 à 17,5
20	$(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,8 à 1,20

Les (Na,K)-PSS obtenus ont un diagramme aux Rayons X voisin de celui des minéraux Analcime, Gismondine, Gmelinite, Phillipsite, comme décrit dans le Certificat d'addition n° 80.18970.

- Pour préparer le K-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, corresponde aux valeurs indiquées dans le Tableau B. La valeur expérimentale H_2O est égale à l'eau présente en tant que solvant dans le mélange, ajoutée de l'eau de constitution chimique des composés.

30

TABLEAU B

$\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$0,25 à 0,48
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.. 3,3 à 4,5
$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$... 10 à 25
$\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$... 0,9 à 1,6

- 35 La méthode ordinaire de préparation des (Na,K)Poly(sialatesilixo) (Na,K)-PSS et du K-Polysialate, (K)-PS consiste à mélanger un oxyde alumino-silicate dans une solution aqueuse de polysilicate alcalin,

avec de la potasse KOH ou /et de la soude NaOH. Cet oxyde aluminosilicate $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)_n$ est préparé à partir d'un polyhydroxy-aluminosilicate $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2(\text{OH})_4)_n$ 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-aluminosilicate se transforme en un oxyde aluminosilicate extrêmement réactif $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)_n$ dans lequel le cation aluminium est tétracoordonné. Les polyhydroxy-aluminosilicates pouvant servir de matière première sont les minéraux répondant à la classe des minéraux argileux à 7 Angstroms, et possédant au moins un cation aluminium dans la couche octaédrique sous-jacente à la couche tétraédrique du cation silicium, comme par exemple les minéraux naturels: alushite, carnat, china clay, lithomarge, néokaolin, parakaolinite, pholénite, endellite, glossecollite, halloysite, milanite, berthiérine, fraigonite, grovénite amésite, chamoisite.

Les mélanges réactionnels, correspondant aux Tableaux A et B, sont fluides et se comportent comme une résine minérale ayant des propriétés rhéologiques intéressantes lorsque on le laisse mûrir pendant environ au moins 1 heure à une 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 de produits minéraux et/ou organiques. La masse qui en résulte est alors introduite dans un moule, puis l'ensemble est durci, soit à la température ambiante, soit à une température au plus égale à 120°C, de préférence comprise entre 60°C et 95°C.

Si on ajoute un agent d'expansion dans les mélanges réactionnels indiqués dans les Tableaux A et B, on obtient après durcissement un matériau minéral expansé.

On sait déjà fabriquer des matériaux minéraux cellulaires à base de silicate alcalin expansé. On choisit en général une solution de silicate de sodium dans laquelle le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ est compris entre 1 et 3, et dans laquelle le taux de matière solide est compris entre 33 et 45% en poids. Cette solution de silicate de sodium est expansée à l'aide de différents agents porophores, soit organiques soit minéraux. En général, on distingue deux grandes classes de procédé. La première classe consiste à ajouter un agent porophore, pro-

voquant le moussage de la solution puis à durcir cette solution moussante par des durcisseurs à réaction acide; ce sont les agents de durcissement connus des solutions de silicates alcalins (sodique ou potassique), comme par exemple les composés qui réagissent en dégageant du CO_2 , un acide carboxylique, un acide sulfonique, un acide minéral, une liste exhaustive de ces agents de durcissement étant donnée dans le Brevet français n° 73.20769. Les agents porophores sont dans ce premier cas, soit de l'air ajouté par barbotage, soit des gaz organiques, soit de l'eau oxygénée H_2O_2 , comme décrit dans le brevet français n° 73.20769.

L'eau oxygénée H_2O_2 qui est stable dans la solution de silicate alcalin, est décomposée avec moussage et dégagement d'Oxygène, dès que l'on ajoute un agent de durcissement acide.

La seconde classe de procédé d'expansion de solution de silicate alcalin consiste à utiliser la réaction de décomposition de la poudre d'aluminium en milieux alcalin, avec départ d'hydrogène. Le brevet français n° 75.13374 décrit un procédé de ce type, en utilisant le couple poudre d'aluminium/poudre de silicium pour maîtriser la qualité de l'expansion.

Les techniques d'expansion décrites cidessus ne se trouvent pas être très adaptées aux conditions réactionnelles décrites dans les Tableaux A et B. Elles ne permettent pas de réaliser des matériaux minéraux expansés à base de silico-aluminates de type K-Poly(sialate) K(PS) et (Na,K)-Poly(sialatesiloxo) (Na,K)-PSS obtenu par moussage (expansion) et polycondensation d'un mélange réactionnel dont le rapport molaire des oxydes correspond aux valeurs indiquées dans le Tableau C:

TABLEAU C

	$\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,20 à 0,48
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,3 à 4,5
	$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	10 à 25
	$\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,8 à 1,6

dans lequel M_2O représente soit Na_2O , soit K_2O , soit le mélange ($\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$).

En effet, à la différence des solutions courantes de silicate alcalin dont le pH est de l'ordre de 12, les mélanges réactionnels silicoaluminates selon l'invention ont un pH de 14. Dans cette condition de for-

te alcalinité, la poudre d'aluminium réagit instantanément avec NaOH ou KOH produisant un dégagement non contrôlable de mousse, qui ne possède que de très faible caractéristique mécanique.

L'eau oxygénée H_2O_2 se décompose et mousse avant que le durcissement par polycondensation ait lieu. Il a par contre été découvert que des produits pouvant dégager de l'eau oxygénée, comme le perborate de sodium, permettaient d'obtenir un dégagement de gaz d'expansion pendant la phase de polycondensation. On obtient ainsi des matériaux expansés, selon l'invention, dont la densité à sec varie entre 0,1 et 0,8 kg/litre et qui possèdent une excellente tenue mécanique, ainsi que de bonnes propriétés d'isolation thermique, phonique. Les caractéristiques mécaniques sont fonction des charges ajoutées dans le milieu réactionnel avant polycondensation, et l'expérience acquise dans la fabrication des matériaux expansés à base de silicate alcalin, comme décrit dans les demandes de brevet français 73.20769 et 75.13374, peut être utilisée avec profit dans le cadre de l'invention.

Les exemples qui suivent illustrent quelques procédés de préparation de ces matériaux minéraux expansés à base de silico-aluminates et permettent de décrire les matériaux de l'invention.

Exemple 1)

On prépare 860 grammes d'un mélange contenant:

H_2O : 17,33 moles/ K_2O : 1,630 moles/ SiO_2 : 4,46 moles/ Al_2O_3 : 1,081 moles.
 Al_2O_3 provient de l'oxyde alumino-silicate $(Si_2O_5, Al_2O_3)_n$ obtenu par déshydroxylation d'un polyhydroxy-aluminosilicate naturel et SiO_2 provient également de cet oxyde alumino-silicate et d'une solution de silicate de potassium. K_2O provient du silicate de potassium et de KOH anhydre.

30

A ce mélange on ajoute immédiatement 1,5% en poids de Perborate de sodium en poudre fine. On introduit ce mélange dans un moule chauffant à 85°C. Au bout de 45 minutes, le mélange a durci mais n'a pas moussé. Il n'y a pas eu d'expansion.

35 On recommence la même préparation, mais avant d'introduire les 1,5% en poids de Perborate de sodium, on laisse mûrir le mélange réactionnel pendant environ 1 heure à la température ambiante de 25°C.

Après addition du Perborate de sodium , on introduit ce mélange réactionnel dans le moule chauffant à 85°C. Au bout de 45 minutes ,le mélange a durci et a augmenté de 3 fois de volume. L'action du Perborate de sodium ne peut donc s'exercer avec dégagement d'oxygène, que
 5 si les différents complexes silico-aluminates sont déjà formés dans le mélange réactionnel.

Le procédé de fabrication des matériaux expansés à base de silico-aluminates de type K-Poly(sialate) K(PS) ou (Na,K)-Poly(sialatesiloxo) (Na,K)-PSS consiste à préparer un mélange réactionnel dont les rap-
 10 ports molaires des oxydes correspondent au Tableau C, puis à laisser maturer la résine minérale ainsi obtenu , pendant la formation des complexes silico-aluminates , pendant par exemple 1 heure à température ambiante, et ensuite à introduire dans cette résine minérale maturée, un agent porophore pouvant dégager par décomposition chimique
 15 en milieu alcalin, un gaz servant d'agent d'expansion.

Après expansion, puis 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 sont évidemment fonction de la température et de la technique de chauffage. A la
 20 température ambiante de 25°C, le temps de durcissement est de 8 heures environ; à 50°C de 2 heures; à 85°C de 0h45min. 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, dans ces conditions les
 25 temps de polycondensation seront plus rapides.

L'ordre d'introduction des différents réactifs dans les mélanges réactionnels selon le Tableau C est important, surtout si l'on veut donner à la résine minérale une durée de vie en pot (potlife) très longue,
 30 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 ou la soude concentrée NaOH avec l'oxyde aluminosilicate $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)_n$. Pour obtenir l'objet de l'invention, il est nécessaire
 35 de masquer soit l'oxyde aluminosilicate, soit KOH ou NaOH . Le masquage de KOH ou NaOH a lieu par la préparation d'une solution fortement alcaline du polysilicate de potassium et/ou de sodium. On ajoute

ensuite dans cette solution l'oxyde aluminosilicate qui s'y trouve ainsi dissout. Une autre méthode de l'invention consiste au contraire à masquer l'oxyde aluminosilicate par une solution de polysilicate alcalin, puis à mélanger ce mélange avec la solution concentrée de KOH ou NaOH. 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. A la résine minérale obtenue en laissant mûrir le mélange réactionnel pendant environ au moins 1 heure à température ambiante (25°C), on ajoute le mélange de Perborate de sodium et d'eau, en ayant eu soin de conserver une petite quantité de la résine minérale non additionnée d'agent expanseur Perborate de sodium. En effet, on peut appliquer par exemple avec un pinceau, cette résine minérale, sous la forme d'une couche très fine sur la surface de l'empreinte ou du moule, puis on verse dans l'empreinte ou le moule le mélange contenant le Perborate de sodium. Après avoir durci dans le moule, on sépare de son moule le solide léger ainsi obtenu qui est constitué d'un corps expansé recouvert d'une peau lisse non expansée, et on sèche. L'objet minéral léger 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 la 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, le matériau léger obtenu est stable thermiquement jusqu'à une température de l'ordre de 1000°C.

L'épaisseur de la peau, et ses caractéristiques mécaniques, physiques, peuvent varier selon que l'on ajoute à la résine minérale, après maturation, une ou plusieurs charges. On peut également effectué tout d'abord le durcissement séparé de la peau qui peut alors avoir une épaisseur de quelques millimètres à quelques centimètres, puis coulé la résine minérale contenant le Perborate de sodium, et effectuer l'expansion puis la polycondensation de l'ensemble.

Exemple 2)

On prépare 860 grammes du mélange réactionnel de l'exemple 1) et on

-9-

ajoute 220 grammes de Muscovite de granulométrie inférieure à 120 microns et 90 grammes de Fluorure de Calcium en poudre fine. On laisse mûrir ce mélange pendant 1 heure à la température ambiante de puis on ajoute 2% en poids de Perborate de sodium en poudre fine et
 5 et 3,5% d'eau. On introduit dans un moule chauffant à 85°C. Après 15 minutes de chauffage, la température du mélange atteint 35 °C et le moussage commence alors. Au bout de 35 minutes la température atteint 55°C et le moussage est terminé. A 35 minutes la température augmente brusquement avec dégagement de vapeur d'eau, pour atteindre
 10 100°C à 40 minutes. La mousse est alors dure. On obtient après démoulage et séchage, un matériau minéral léger de densité 0,25 kg par litre et ayant une excellente résistance mécanique.

Exemple 3)

15 On prépare 305,5 grammes d'un mélange réactionnel contenant:
 H_2O : 7,5 moles/ Na_2O : 0,246 moles/ K_2O : 0,164 moles/ SiO_2 : 1,65 moles/
 Al_2O_3 : 0,41 moles. Al_2O_3 provient de l'oxyde alumino-silicate
 $(Si_2O_5, Al_2O_2)_n$, SiO_2 provient également de cet oxyde alumino-silicate
 20 de sodium et de soude NaOH, et K_2O provient de potasse KOH. A ce mélange réactionnel on ajoute 90 grammes de Muscovite, et on laisse mûrir pendant au moins 1 heure à température ambiante. On ajoute ensuite 3% de Perborate de sodium en poudre fine et 6% en poids d'eau. On verse dans un moule et on laisse durcir à la température
 25 ambiante. On obtient, après 8 heures, un matériau minéral léger, qui après sèche a une densité de 0,3 kg par litre.

La température de polycondensation des mélanges réactionnels silico aluminates selon le Tableau C est inférieure à 120°C. Les matériaux minéraux expansés objets de l'invention sont à base d'au moins
 30 une charge et de silico-aluminate de type K-Poly(sialate) K-(PS) et (Na,K)-Poly(sialatesiloxo) (Na,K)-PSS, obtenus par moussage et polycondensation d'un mélange réactionnel dont le rapport molaire des oxydes correspond aux valeurs selon le Tableau C. Leurs usages sont multiples dans l'industrie, le bâtiment, la décoration,
 -35 pour leurs caractéristiques isolantes thermiques et phoniques, ou pour leur légèreté et résistance mécanique. Ceux possédant des propriétés zéolithiques marquées comme les matériaux à base de (Na,K)-PSS peuvent également être employés pour cette caractéristique physicochimique, sous la forme de zéolithes de synthèse et matériaux tamis moléculaires cellulaires expansés.

REVENTICATIONS

- 1) Matériaux minéraux expansés à base de silico-aluminates de type K-Poly(sialate) K-PS et/ou (Na,K)-Poly(sialatesiloxo) (Na,K)-PSS , obtenus par moussage et polycondensation d'un mélange réactionnel dont le rapport molaire des oxydes correspond aux valeurs suivantes:

	M_2O/SiO_2	0,20 à 0,48
	SiO_2/Al_2O_3	3,3 à 4,5
	H_2O/Al_2O_3	10 à 25
10	M_2O/Al_2O_3	0,8 à 1,6

avec M_2O représentant soit Na_2O , soit K_2O , soit le mélange (Na_2O, K_2O).

- 2) Matériaux minéraux expansés selon la revendication 1), caractérisé en ce que la partie cellulaire expansée est recouverte d'une couche dense, ou peau, de même constitution chimique ,non expansée.

- 3) Procédé de fabrication de matériaux minéraux expansés selon la revendication 1) ou la revendication 2), avec un agent d'expansion qui se décompose en dégageant de l'eau oxygénée, caractérisé en ce que avant d'ajouter le dit agent d'expansion, on laisse mûrir le mélange réactionnel à la température ambiante pendant environ 1 heure.

- 4) Procédé de fabrication de matériaux expansés selon la revendication 3), caractérisé en ce que le dit agent d'expansion est du perborate de sodium.

- 5) Procédé de fabrication de matériaux minéraux expansés selon la revendication 1) ou 2) caractérisé en ce que la polycondensation s'effectue à une température inférieure à 120°C.

- 6) Procédé de fabrication de matériaux minéraux expansés selon la revendication 2) caractérisé en ce que la polycondensation de la dite couche dense est effectuée soit avant, soit pendant la phase d'expansion.