

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 512 808

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 17545

(54) Procédé d'isolation thermique, dans l'habitat, contre le chaud.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 04 B 43/00; C 01 B 33/26; C 04 B 21/00; E 04 B 1/76.

(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, SOCIETE ANONYME COORDINATION ET DEVELOPPEMENT
DE L'INNOVATION, en abrégé CORDI SA et ENTREPRISE GARDIOL, société anonyme.
— FR.

(72) Invention de : Joseph Davidovits.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

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

La présente invention se rapporte à un procédé d'isolation thermique des habitations, en particulier l'isolation contre le chaud, utilisant une mousse minérale obtenue par expansion ou moussage d'une solution de silicoaluminates alcalins. Plus précisément, la présente invention décrit des matériaux expansés appelés aussi mousse de géopolymères, à base de Poly(sialate) de potassium (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.

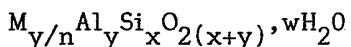
L'invention utilise une réaction de polycondensation minérale de mélanges réactionnels à base de silico-aluminates alcalins, pour fabriquer, à basse température en principe inférieure à 120°C, des panneaux ou blocs en produits expansés contenant au moins un polymère minéral de la famille des silico-aluminates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

Contrairement à l'idée généralement propagée, l'isolation thermique des habitations, contre le chaud, ne suit pas les mêmes règles et lois que l'isolation thermique contre le froid. On sait que dans les régions chaudes et sèches, le matériau traditionnel en terre sèchée, en pisée, procure un confort bien supérieur au matériau isolant en mousse organique moderne. Les mousses de géopolymères constituant les panneaux et blocs, objet de l'invention, apportent le même confort que la terre sèchée, et la même isolation intrinsèque que les isolants industriels modernes. En effet, les mousses de géopolymères absorbent la vapeur d'eau. La nuit, dans les régions chaudes et sèches, elles enmagasinent l'humidité de condensation de l'air extérieur. Le jour elles relachent cette humidité, soit à l'intérieur s'il faut compenser le degré hygrométrique, soit vers l'extérieur. Il y a évaporation, donc abaissement de la température du matériau, ce qui accroît d'autant son pouvoir d'isolation contre le chaud. Les mousses de géopolymères peuvent absorber ainsi environ de 15% à 30% de leur poids en vapeur d'eau.

La réaction de polycondensation minérale est voisine de celle qui est à l'origine de la synthèse de produits minéraux bien particuliers: les zéolithes synthétiques ou tamis moléculaires. Ces produits ont une structure tri-dimensionnelle très caractéristique, qui est une succession d'assemblage de tétraèdres TO_4 (où T = Si, Al, Ga, P,) formant des canaux et cavités de dimensions régulières. Ces dimensions sont équivalentes à celles de la plupart des molécules organiques, ce qui

-2-

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 polymérisations organiques. Un grand nombre de brevets de synthèse de ces zéolithes ou tamis moléculaires décrivent les processus de fabrication de ces minéraux particuliers. Une documentation générale est constituée par l'ouvrage de D.W.Breck: "Zeolite Molecular Sieves" (Interscience Publishers John Wiley & Sons, New York 1974). Il s'agit en 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 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:



20 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..

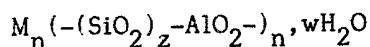
25

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 légers, donc isolant thermique, mais ayant en plus un caractère zéolithique, c'est à dire la faculté d'absorber et de désorber la vapeur d'eau, en fonction de l'humidité relative de l'atmosphère dans laquelle ils se trouvent.

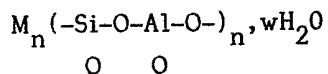
La terminologie utilisée pour ces polymères minéraux de structure tridimensionnelle, a été décrite dans les publications scientifiques suivantes: IUPAC International Symposium on Macromolecules, Stockholm 1976, Topic III, Applied Polymer Symposia; PACTEC IV, 1979, Society of Plastic Engineers, USA, Preprint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

-3-

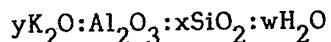
appartiennent à la classe des polysialates de formule générale



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

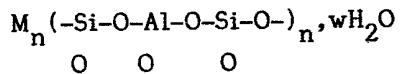


10 est décrit dans la demande de brevet français n°80.18971, sous la forme d'un Poly(sialate) de potassium K(PS) en solution solide dans un composé polymérique de potassium, dont la composition chimique exprimée en terme des oxydes est:

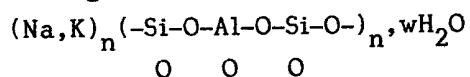


15 dans la forme hydratée de laquelle "w" est au plus égal à 4, "x" est une valeur comprise entre 3,3 et 4,5 environ, "y" est une valeur comprise entre 0,9 et 1,6 environ. Le (K)-PS obtenu possède un diagramme aux Rayons X voisin de celui d'un minéral naturel, la Kaliophilité KAlSiO_4 .

20 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 25 à la synthèse de polymères minéraux $(\text{Na},\text{K})\text{Poly}(\text{sialatesilixo})$ ou (Na,K)-PSS de formule générale



Les rapports molaires des réactifs utilisés dans la synthèse du 30 (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
$(\text{Na}_2\text{O},\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,8 à 1,20

35 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.

-4-

Pour préparer le K-Polysialate ou (K)-PS, on utilise un mélange réactionnel acqueux 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.

TABLEAU B

	$K_2O/SiO_2 \dots \dots 0,25 \text{ à } 0,48$
	$SiO_2/Al_2O_3 \dots 3,3 \text{ à } 4,5$
10	$H_2O/Al_2O_3 \dots 10 \text{ à } 25$
	$K_2O/Al_2O_3 \dots 0,9 \text{ à } 1,6$

La méthode ordinaire de préparation des $(Na,K)Poly(sialatesiloxo)$ (Na,K)-PSS et du K-Polysialate, (K)-PS consiste à mélanger un oxyde alumino-silicate dans une solution acqueuse de polysilicate alcalin, avec de la potasse KOH ou /et de la soude NaOH. Cet oxyde alumino-silicate $(Si_2O_5, Al_2O_2)_n$ est préparé à partir d'un polyhydroxy-aluminosilicate $(Si_2O_5, Al_2(OH)_4)_n$ dans lequel de cation aluminium se trouve en position octaèdrique et est hexacoordonné. Par déshydroxylation à une température comprise entre 550°C et 800°C, le polyhydroxyaluminosilicate se transforme en un oxyde alumino-silicate extrêmement réactif $(Si_2O_5, Al_2O_2)_n$ 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 octaèdrique sousjacente à la couche tétraèdrique du cation silicium, comme par exemple les minéraux naturels: alushite, carnat, china clay, lithomarge, néokaolin, parakaolinite, pholénite, endellite glossecollite, halloysite, milanite, berthierine, fraigonite, grovénite amésite, chamoisite.

Les mélanges réactionnels, correspondant aux Tableaux A et B, sont laissés maturer environ 1 heure à une température ambiante, par exemple 25°C. Après cette maturation, cette résine minérale est utilisée avec des charges minérales 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

5 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, provoquant le mouillage de la solution puis à durcir cette solution mousseuse 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 dégagement du CO_2 , un acide carboxylique, un acide sulfonique, un acide

10 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 barbottage, soit des gaz organiques, soit de l'eau oxygénée H_2O_2 , comme décrit dans le brevet français n° 73.20769.

15 20 L'eau oxygénée H_2O_2 qui est stable dans la solution de silicate alcalin ,est décomposée avec mouillage 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 25 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 30 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 mousage (expansion) et polycondensation d'un mélange réactionnel dont 35 le rapport molaires des oxydes correspond aux valeurs indiquées dans le Tableau C:

TABLEAU C

$\text{M}_2\text{O/SiO}_2$ 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

5 ($\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$).

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 forte alcalinité, la poudre d'aluminium réagit instantanément avec NaOH 10 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, ou un mélange de ciment CPA et eau oxygénée H_2O_2 , permettaient d'obtenir un dégagement de gaz d'expansion pendant la phase de polycondensation. On obtient ainsi des matériaux expansés utilisables 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 25 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 mousses de géopolymères, matériaux minéraux expansés à base de silico-aluminates, et permettent de décrire les matériaux de 30 l'invention.

Exemple 1)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.
35 Al_2O_3 provient de l'oxyde alumino-silicate $(\text{Si}_2\text{O}_5,\text{Al}_2\text{O}_2)_n$ 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.

On ajoute 220 grammes de Muscovite de granulométrie inférieure à 120 microns et 90 grammes de Fluorure de Calcium F_2Ca en poudre fine.

On laisse maturer le mélange réactionnel pendant environ 1 heure

5 à la température ambiante de 25°C, et on ajoute 2% en poids de Perborate de sodium en poudre fine, et 3,5% en poids d'eau. On introduit dans un moule chauffant à 85°C; après 40 minutes, on obtient une mousse de géopolymère, dure, de densité à sec de 0,26 kgs/litre.

Les temps de durcissement ou de polycondensation sont évidemment fonction de la température et de la technique de chauffage. A la température ambiante de 25°C, le temps de durcissement est de 8 heures environ; à 50°C de 2 heures; à 85°C de 0h45min.

10 L'ordre d'introduction des différents réactifs dans les mélanges réactionnels selon le Tableau C est important, surtout si l'on veut donner 15 à la résine minérale une durée de vie en pot (potlife) très longue, par exemple 2 à 4 heures dans un atelier. Les applications industrielles de l'invention s'en trouvent grandement facilitées. Il est pour cela nécessaire d'éviter le contact direct de la potasse concentrée KOH ou la soude concentrée NaOH avec l'oxyde aluminosilicate

20 $(Si_2O_5, Al_2O_2)_n$. Pour obtenir l'objet de l'invention, il est nécessaire 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 25 temps, permettant le stockage et les facilités de manipulation.

30 On obtient selon l'exemple 1), une mousse de géopolymère dont la densité à sec est de 0,26 kgs/litre et dont le coefficient d'isolation thermique est de 0,058 kcal/h.m.°C. Un panneau de 7 cm d'épaisseur de cette mousse de géopolymère a la même isolation que 4,5 cm de polystyrène expansé ou 5 cm de laine de verre. On construit avec ces trois 35 matériaux une enceinte de volume intérieur: 15cmx15cmx15cm. On place les trois enceintes dans une ambiance à 35°C, relativement sèche, ou au soleil, et on mesure la température de l'air de chaque volume intérieur.

-8-

rieur. A notre grande surprise, nous avons noté les résultats suivants:

<u>matériaux</u>	température après	<u>ambiance à 35°C</u>			
		0 min	1 heure	3 heures	5 heures
Polystyrène expansé		15°C	30°C	35°C	36°C
Laine de verre		15°C	30°C	37°C	40°C
Mousse de géopolymère		15°C	22°C	24°C	26°C

Ces résultats surprenants confirment l'expérience de tout un chacun sur le mauvais pouvoir isolant contre le chaud de la laine de verre posée dans les combles, en été. Les isolants traditionnels isolent bien par conduction, mais mal contre le rayonnement. Or l'isolation contre le chaud est aussi une isolation contre le rayonnement.

Les mousses de géopolymères sont donc des matériaux tout indiqués pour l'isolation contre le chaud. On les utilise pour constituer des pa-rois ou murs, intérieurs ou extérieurs, dont la capacité d'isolation contre le chaud est augmentée par le refroidissement provoqué par l'évaporation de l'eau de constitution ou eau zéolithique, contenue dans ces mousses de géopolymères. Ces matériaux doivent bien évidemment être capable de réabsorber l'humidité ambiante, par exemple la nuit, pour que le cycle puisse continuer. La mousse de géopolymère obtenue dans l'exemple 1), sèchée à 70°C pendant 3 heures perd 20% en poids d'humidité. Replacée dans une ambiance à 20°C et 90% Humidité relative, elle réabsorbe 18% en poids d'humidité en moins de 5 heures.

25

. A la résine minérale obtenue en laissant maturer le mélange réactionnel pendant environ au moins 1 heure à température ambiante (25°C), on ajoute le mélange d'agent porophore et d'eau, en ayant eu soin de conserver une petite quantité de la résine minérale non additionnée d'agent expandeur. 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 l'agent porophore. Après avoir durci dans le moule, on obtient un solide léger qui est constitué d'un corps expansé recouvert d'une peau lisse non expansée, et on séche.

L'épaisseur de la peau, et ses caractéristiques mécaniques, physiques, peuvent varier selon que l'on ajoute à la résine minérale, après ma-

turation, une ou plusieurs charges. On peut également effectuer tout d'abord le durcissement séparé de la peau qui peut alors avoir une épaisseur de quelques millimètres à quelques centimètres, puis couler la résine minérale contenant l'agent porophore, et effectuer l'expansion puis la polycondensation de l'ensemble.

Exemple 2)

On prépare le mélange réactionnel selon l'exemple 1) et on y ajoute les mêmes quantités de charges minérales (Muscovite et Flurorure de Ca). Mais au lieu de Perborate sodium, on ajoute après la maturation de 1 heure à température ambiante, 4% en poids d'eau oxygénée H_2O_2 à 130 volumes, 10% en poids de Ciment CPA et 8% en poids d'eau. On verse dans un moule et on laisse à température ambiante ($25^{\circ}C$). Au bout d'1 heure le mélange a son volume multiplié par 3, et il durcit au bout de 3 heures environ. La mousse de géopolymère obtenue présente les mêmes caractéristiques que celle réalisée selon l'exemple 1).

On peut l'utiliser pour fabriquer des blocs, ou des panneaux directement, sur place, dans des coffrages

Exemple 3)

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 et d'une solution de silicate de sodium. Na_2O provient de ce silicate 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 maturer 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 ambiante. On obtient, après 8 heures, un matériau minéral léger, qui après sèche a une densité de 0,3 kg par litre.

Le procédé d'isolation, selon l'invention, utilise une des propriétés de l'effet zéolithique de ces mousses de géopolymères. D'autres matériaux expansés peuvent aussi présenter un effet similaire, bien que moins accentué, et pourront également servir pour la réalisation de cloisons ou murs dans l'isolation thermique de l'habitat, contre le chaud, sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1) Procédé d'isolation thermique , dans l'habitat, contre le chaud, caractérisé en ce que on utilise des parois ou murs constitués de mousses de géopolymères dont la capacité d'isolation contre le chaud est augmentée par le refroidissement provoqué par l'évaporation de l'eau dite zéolithique contenue dans ces mousses de géopolymères.

5 2) Procédé selon la revendication 1), caractérisé en ce que les mousses de géopolymères sont fabriquées sur place, dans des cofrages.

10 3) Procédé selon la revendication 1) ou la revendication 2) caractérisé en ce que les mousses de géopolymères sont des matériaux expansés à base de silico-aluminates de type K-Poly(sialate) K-PS et/ou (Na,K)-Poly(sialatesiloxo) (Na,K)PSS, obtenus par mouillage 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
20	H_2O/Al_2O_3	10 à 25
	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) .

15 4) Procédé selon la revendication 3), caractérisé en ce que le matériau expansé a sa partie cellulaire expansée, recouverte d'au moins une couche dense, ou peau, de même constitution chimique, mais non expansée.