

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2020/201436 A1**

(43) Date de la publication internationale  
08 octobre 2020 (08.10.2020)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :

C04B 28/04 (2006.01) C04B 28/14 (2006.01)  
C04B 28/06 (2006.01) C04B 111/32 (2006.01)  
C04B 22/00 (2006.01) C04B 111/60 (2006.01)

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2020/059422

(22) Date de dépôt international :

02 avril 2020 (02.04.2020)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR1903568 03 avril 2019 (03.04.2019) FR

(71) Déposant : BOSTIK SA [FR/FR] ; 420 rue d'Estienne  
d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).

(72) Inventeur : BECQUET, Jérémy ; Bostik SA, ZAC du  
bois de Plaisance, 101 rue du Champ Cailloux, 60280 VE-  
NETTE (FR).

(74) Mandataire : CHAHINE, Audrey ; ARKEMA FRANCE,  
Département Propriété Industrielle, 420 rue d'Estienne  
d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,  
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,  
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,  
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,  
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,  
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,  
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,  
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),  
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,  
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,  
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: HYDRAULIC BINDER COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION DE LIANT HYDRAULIQUE

(57) Abstract: The present invention relates to a hydraulic binder composition comprising: - at least one Portland cement; - at least one amorphous calcium aluminate; - calcium sulphate; - at least one alkaline salt S selected from K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and mixtures thereof; the composition being characterised in that the mass ratio of alkaline salt(s) S to amorphous calcium aluminate(s) ranges from 0.01 to 0.2.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition de liant hydraulique comprenant : - au moins un ciment Portland; - au moins un aluminat de calcium amorphe; - du sulfate de calcium; - au moins un sel alcalin S choisi parmi le K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, le Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, le Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et leurs mélanges; ladite composition étant caractérisée en ce que le ratio massique sel(s) alcalin S : aluminat(s) de calcium amorphe(s) va de 0,01 à 0,2.



WO 2020/201436 A1

# COMPOSITION DE LIANT HYDRAULIQUE

## DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne une composition de liant hydraulique.

5 L'invention concerne également l'utilisation de la composition de liant hydraulique pour préparer des mortiers ou des bétons.

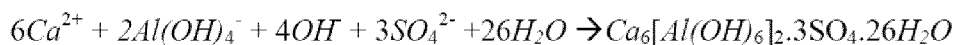
## ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE

10 Les liants hydrauliques sont typiquement constitués essentiellement de composés minéraux et sont caractérisés par leur capacité à faire prise et durcir de manière irréversible lorsqu'ils sont mis en contact de l'eau.

Les aluminates de calcium sont un des constituants principaux des ciments alumineux couramment utilisés pour fabriquer des liants, bétons ou mortiers. On distingue en particulier deux types de ciments alumineux : les ciments d'aluminates de calcium cristallins et les  
15 ciments d'aluminate de calcium amorphes.

Les ciments d'aluminate de calcium sont bien connus pour leur réaction rapide avec les sulfates de calcium et la formation d'ettringite. L'ettringite permet une consommation rapide d'eau permettant un durcissement et une montée en cohésion rapide des mortiers. En outre, l'ettringite est expansive, permettant avantageusement de compenser le retrait des mortiers.  
20 La formation d'ettringite résulte notamment de la nucléation et de la croissance à partir des espèces présentes en solution. La réaction chimique de formation d'ettringite est la suivante :

[Chem 1]



L'utilisation de ciment alumineux amorphe entraîne une rapide montée en  
25 concentration d'ions calcium du fait de leur meilleure dissolution dans l'eau par rapport aux ciments alumineux cristallisés. Or cette saturation en ions calcium engendre une formation tardive d'ettringite qui peut conduire à un gonflement post-durcissement du produit pouvant entraîner l'apparition de fissures et sa destruction.

Il existe donc un besoin de nouvelles compositions de liant hydraulique qui évite, au  
30 moins en partie, au moins un des inconvénients susmentionnés.

Plus particulièrement, il existe un besoin de nouvelles compositions de liant hydraulique qui permet d'éviter ou réduire le gonflement post-durcissement tout en maintenant de bonnes propriétés mécaniques du mortier ou béton obtenu.

35 DESCRIPTION DE L'INVENTION

La présente invention concerne une composition de liant hydraulique comprenant :

- au moins un ciment Portland ;
- au moins un aluminat de calcium amorphe ;
- du sulfate de calcium ;
- 5 - au moins un sel alcalin S choisi parmi le  $K_2CO_3$ , le  $Rb_2CO_3$ , le  $Cs_2CO_3$  et leurs mélanges;

ladite composition étant caractérisée en ce que le ratio massique sel(s) alcalin S : aluminat(s) de calcium amorphe(s) va de 0,01 à 0,2.

10 Dans le cadre de l'invention, on entend par « liant hydraulique », un matériau minéral finement moulu qui, gâché avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réaction et de processus d'hydratation et qui, après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau (norme NF EN 197-1 d'avril 2012).

15 La composition de liant hydraulique selon l'invention présente au moins l'un des avantages suivants :

- permet de réduire ou d'éviter le gonflement (ou expansion) post-durcissement des mortiers ou bétons obtenus ;
- permet un durcissement et un séchage rapide ;
- permet aux utilisateurs de pouvoir utiliser rapidement le mortier ou le béton humide préparé
- 20 par gâchage avec de l'eau de la composition de mortier ou de béton sèche, notamment en un temps inférieur à 5 minutes, de préférence de 2 à 5 minutes. Un tel avantage s'avère intéressant dans la préparation d'un ragréage par exemple ;
- permet de réduire voire d'éviter la formation de grumeaux lors de l'étape de gâchage à l'eau, limitant ainsi la formation de défauts visuels qui peut être rédhibitoire par les clients dans le
- 25 domaine des enduits de sol ;
- bonnes propriétés mécaniques en compression.

### Composition de liant hydraulique

30 Selon un mode de réalisation préféré, la composition de liant est caractérisée en ce que le ratio massique sel(s) alcalin S : aluminat(s) de calcium amorphe(s) va de 0,01 à 0,1, avantageusement de 0,02 à 0,06, encore plus avantageusement de 0,03 à 0,05, par exemple ledit ratio massique vaut environ 0,04.

La teneur massique en sel(s) alcalin S dans la composition peut aller de 0,1% à 0,8% en poids, de préférence de 0,15% à 0,7% en poids, et avantageusement de 0,20% à 0,65%

35 en poids par rapport au poids total de la composition.

De préférence, le sel alcalin S est  $K_2CO_3$ .

Le sulfate de calcium peut être choisi parmi le sulfate de calcium anhydre (ou anhydrite) (noté généralement  $\text{CaSO}_4$  anhydre), le sulfate de calcium dihydrate (ou gypse) ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), le sulfate de calcium semihydrate (hémi hydrate ou bassanite), et leurs mélanges.

5 Le sulfate de calcium peut être d'origine naturelle ou synthétique.

Le sulfate de calcium peut se présenter sous forme de poudre de diamètre médian d50 variant de 3 à 50 micromètres, de préférence de 3 à 20 micromètres.

10 Par « diamètre médian d50 », on entend un diamètre tel que 50% des particules en poids ont une taille inférieure audit diamètre.

L'analyse granulométrique du diamètre moyen d50 des particules de sulfate de calcium peut être réalisée par analyse granulométrique laser.

15 De préférence, le sulfate de calcium utilisable selon l'invention comprend au moins 90% en poids, et plus préférentiellement au moins 95% en poids de sulfate de calcium anhydre par rapport au poids de sulfate de calcium. De façon encore plus préférée, le sulfate de calcium est du calcium de sulfate anhydre (anhydrite).

20 La teneur massique en sulfate de calcium dans la composition peut aller de 1% à 30% en poids, de préférence de 5% à 25% en poids, encore plus préférentiellement de 10% à 22% en poids, et avantageusement de 15% à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

25 Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par aluminat de calcium amorphe, un aluminat de calcium comprenant un taux d'au moins 60% de phase amorphe et donc un taux de cristallisation inférieur ou égal à 40% de phase cristalline. De préférence, l'aluminat de calcium amorphe comprend un taux d'au moins 65% de phase amorphe, encore plus préférentiellement au moins 70%, voire de préférence au moins 75%, avantageusement au moins 80%, et encore plus avantageusement au moins 85%. De façon encore plus préférée, l'aluminat de calcium comprend un taux d'au moins 90%, et avantageusement d'au moins 95%, voire un taux d'au moins 98% de phase amorphe.

30 La teneur totale massique en aluminat(s) de calcium amorphe(s) dans la composition peut aller de 0,1% à 50% en poids, de préférence de 0,5% à 20% en poids, de préférence de 0,5 à 10% en poids, de préférence de 0,5 à 8% en poids, et encore plus préférentiellement de 1% à 6% en poids par rapport au poids total de la composition.

35 Les phases cristallines présentes dans l'aluminat de calcium amorphe peuvent être  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ ,  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaSO}_4$  ou un de leurs mélanges.

De préférence, l'aluminat de calcium comprend en masse par rapport à sa masse totale :

- de 30% à 60%, avantageusement de 40% à 55% en masse d'oxyde de calcium CaO (C) ;
- de 20% à 50%, avantageusement de 30% à 50% en masse d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A) ;
- de 1% à 10% en masse de silice SiO<sub>2</sub> ;
- de 0,05% à 8% en masse d'oxyde de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

5 De préférence, le ratio molaire C/A de l'aluminate de calcium va de 0,6 à 3, de préférence de 1 à 2.

L'aluminate de calcium peut comprendre d'autre(s) composé(s) en une teneur allant de 0% à 5% en poids par rapport au poids total de l'aluminate de calcium, tel(s) que par exemple de l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) ou de la magnésie (MgO).

10 L'aluminate de calcium peut présenter une surface spécifique Blaine mesurée selon la norme NF EN196-6 allant de 2 000 à 8 000 cm<sup>2</sup>/g, de préférence de 3 000 à 7 000 cm<sup>2</sup>/g.

Dans le cadre de l'invention, on désigne par « surface spécifique Blaine », la surface spécifique d'un composé solide pulvérulent, exprimée en cm<sup>2</sup> par gramme de solide, mesurée par la méthode de perméabilimétrie de l'air (ou méthode Blaine) décrite dans la norme NF EN  
15 196-6 d'avril 2012.

L'aluminate de calcium peut être obtenu par voie chimique, par exemple par un procédé de fusion suivi d'un procédé de refroidissement rapide. Un procédé de préparation d'aluminate de calcium amorphe est par exemple décrit dans FR 3 021 046.

Il existe également des aluminates de calcium disponibles commercialement.

20 La composition de liant hydraulique peut comprendre un ou plusieurs aluminate(s) de calcium cristallin(s). Les aluminates de calciums cristallins sont connus depuis longtemps et sont obtenus typiquement par procédé de fusion suivi d'un refroidissement lent ou par frittage.

Ils sont par exemple décrits par Kopanda et al. dans la publication « Production Processes, Properties and applications for calcium aluminate cements », Alumina Chemicals  
25 Science and Technology Handbook, American Ceramic Society (1990), pp 171-181.

Différents produits contenant des aluminates de calciums cristallins sont disponibles commercialement. On peut par exemple citer le Ciment Fondu® de la société Kerneos, ou le Secar®51 de la société Kerneos.

30 Par «ciment Portland », on désigne indifféremment tout ciment de mélange comme défini dans la norme EN 197-1 :2000, tels que les mélanges de ciment Portland ou les ciments de mélange pouzzolaniques pouvant comprendre seuls ou en combinaison, des cendres volantes, des laitiers de hauts fourneaux, ainsi que des pouzzolanes naturelles ou calcinées, du métakaolin et des fillers calcaires.

35 Le ciment Portland peut être choisi parmi les ciments Portland CEM I, les ciments Portland CEM II, les ciments Portland CEM III, les ciments Portland CEM IV, les ciments Portland CEM V, et leurs mélanges. Les ciments Portland CEM I à CEM V sont notamment définis par la norme EN 197-1 :2000.

Le ciment Portland peut comprendre :

- au moins les phases minéralogiques cristallisées suivantes :

- silicates tricalciques et silicate bicalcique ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  et  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  – notés respectivement  $\text{C}_3\text{S}$  et  $\text{C}_2\text{S}$ ) ;

5 - ferroaluminate tétracalcique ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{CaO}$  – noté  $\text{C}_4\text{AF}$ ) ;

- et éventuellement de l'aluminate tricalcique ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaO}$  – noté  $\text{C}_3\text{A}$ ) ;

dans des teneurs telles que les phases minéralogiques cristallisées  $\text{C}_2\text{S}$  et  $\text{C}_3\text{S}$  représentent au moins deux tiers du poids du ciment Portland ;

- et éventuellement de l'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ).

10 Selon un mode de réalisation, le ciment Portland contient du laitier de haut fourneau ou des cendres volantes.

De préférence, le ciment Portland est un ciment Portland CEM I 52.5 N, un ciment Portland CEM I 52.5 R, un ciment Portland CEM I 42,5 R ou un ciment Portland CEM I 42,5 N.

15 La teneur totale en ciment(s) Portland dans la composition de liant hydraulique peut varier de 10% à 80% en poids, de préférence de 40% à 75% en poids, et avantageusement de 60% à 75% en poids par rapport au poids total de la composition de liant hydraulique.

20 La composition de liant hydraulique se présente typiquement sous la forme d'une poudre, et peut être obtenue par simple mélange des ingrédients.

De préférence, la composition de liant hydraulique est dépourvue d'agents susceptibles de former de la mousse (agents moussants). Des exemples de tels agents peuvent être des oxydants tels que des sels de percarbonate, des sels de persulfate, des sels de perborate, 25 des sels de permanganates, les peroxydes et de la poudre d'aluminium. La présence de tels composés n'est pas souhaitée dans des compositions de liant hydraulique permettant de réduire ou d'éviter le gonflement post-durcissement du mortier ou béton obtenu.

30 Selon certains modes de réalisation préférés, la composition de liant hydraulique consiste en :

- au moins un ciment Portland ;

- au moins un aluminate de calcium amorphe ;

- du sulfate de calcium ;

- au moins un sel alcalin S choisi parmi le  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , le  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ , le  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  et leurs mélanges;

35

ladite composition étant caractérisée en ce que le ratio massique sel(s) alcalin S : aluminat(e)s de calcium amorphe(s) va de 0,01 à 0,2.

### Composition de mortier ou de béton sèche

5 La présente invention concerne également une composition de mortier ou de béton sèche comprenant :

- la composition de liant hydraulique telle que définie précédemment; et
- au moins un agrégat.

10 L'agrégat peut être choisi parmi les graviers, les gravillons, le sable, le carbonate de calcium, la dolomite, le verre recyclé, et leurs mélanges.

De préférence, l'agrégat est choisi parmi le sable, le carbonate de calcium, et leurs mélanges.

15 La teneur en agrégat(s) dans la composition de mortier ou de béton sèche peut aller de 15% à 80% en poids, de préférence de 30% à 80% en poids, préférentiellement de 50% à 80% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

La composition de mortier ou de béton sèche peut comprendre au moins un additif.

Les additifs peuvent être choisis dans le groupe constitué des accélérateurs de prise, des retardateurs de prise, des agents antimousse, des agents hydrofuges, des agents antivieillessement, des agents rhéologiques, et de leurs mélanges.

20 Ces additifs sont connus de l'homme du métier, et leur proportion pourra être adaptée par l'homme du métier.

Parmi les accélérateurs de prise, on peut par exemple citer l'aluminat(e) de sodium, le silicate de sodium, l'aluminat(e) de potassium, le sulfate d'aluminium, le sulfate de lithium et l'hydroxyde de lithium.

25 Parmi les retardateurs de prise, on peut par exemple citer l'acide tartrique, l'acide citrique et/ou l'acide borique.

Parmi les agents rhéologiques, on peut par exemple citer les éthers de cellulose, les éthers de guar, les éthers d'amidon, les polymères associatifs, les gommes de xanthane, les gommes wellane, et leurs mélanges.

30 La composition de mortier ou de béton sèche peut comprendre un ou plusieurs polymère(s).

Le polymère peut être sous forme de poudre redispersable dans l'eau ou de dispersion solide-liquide dans de l'eau (c'est-à-dire sous forme d'une dispersion aqueuse de polymère).

35 Dans le cas où le polymère est sous forme de poudre dispersable dans l'eau, il est de préférence choisi parmi les copolymères d'acétate de vinyle, versatates de vinyle et

d'éthylène, et les alcools polyvinyliques. De tels polymères sont par exemples disponibles commercialement auprès des sociétés Wacker, Hexion ou Elotex.

A titre d'exemple, on peut par exemple citer :

- 5 - les polymères d'acétate de vinyle, de versatate de vinyle et d'ester maléïque, disponibles sous forme de poudre sous la dénomination Axilat® UP 620E (Hexion) ;
- les polymères d'acétate de vinyle, de versatate de vinyle et d'éthylène, disponibles sous forme de poudre sous la dénomination Elotex® FL3200 ou FX3300 (Elotex).

10 Dans le cas où le polymère est sous forme de dispersion solide-liquide dans l'eau, il est de préférence choisi parmi les dispersions aqueuses styrène-butadiène, styrène-acrylique, styrène-acrylate, acrylique, acétate de vinyle. De telles dispersions sont disponibles commercialement auprès des sociétés Rohm&Haas, BASF et Synthomer.

De préférence, la composition de mortier ou de béton sèche comprend :

- de 15% à 80% en poids de la composition de liant telle que définie précédemment ;et
- 15 - de 15% à 80% en poids d'agrégat(s) ;
- de 0% à 5% en poids d'additifs(s) ;
- de 0% à 10% en poids de polymère(s) ;

les pourcentages en poids étant par rapport au poids total de la composition de mortier ou de béton sèche.

20 La composition de mortier ou de béton sèche peut comprendre une teneur totale massique en aluminat(e)s de calcium amorphe(s), tel(s) que défini(s) ci-dessus, allant de 0,5% à 20% en poids, de préférence de 1% à 15% en poids, encore plus préférentiellement de 2% à 10% en poids par rapport au poids total de la composition de mortier ou de béton sèche. En particulier, la composition de mortier ou de béton sèche comprend de 2% à 5% en poids

25 d'aluminat(e)s de calcium amorphe(s) par rapport au poids total de ladite composition.

La teneur totale massique en sulfate de calcium, tel que défini ci-dessus, dans la composition de mortier ou de béton sèche peut aller de 1% à 30% en poids, de préférence de 2% à 20% en poids, et avantageusement de 3% à 15% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

30 La teneur totale massique en sel(s) alcalin S, tel que défini ci-dessus, dans la composition de mortier ou de béton sèche peut aller de 0,05% à 0,30% en poids, de préférence de 0,10% à 0,20% en poids, et avantageusement de 0,12% à 0,18% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

Typiquement, les mortiers se distinguent des bétons en fonction de la taille des

35 agrégats. Par exemple, dans les mortiers, les agrégats présentent un diamètre moyen relativement faible, par exemple inférieur à celui des graviers. Au contraire, les bétons

comprennent typiquement des agrégats dont le diamètre moyen est plus gros, il peut par exemple s'agir de graviers ou de gravillons.

De préférence, la composition de mortier ou de béton sèche est une composition de mortier sèche.

5

### **Composition de mortier ou de béton humide**

La présente invention concerne également une composition de mortier humide ou de béton humide obtenue par gâchage de la composition de mortier ou de béton sèche telle que définie précédemment avec de l'eau, la quantité d'eau étant tel que le rapport eau/solides va de préférence de 0,12 à 0,40, et encore plus préférentiellement de 0,16 à 0,28.

10

La composition de mortier humide peut être une composition de mortier de lissage (par exemple enduit de sol tel que par exemple un enduit auto-lissant ou auto-nivellant pour sol), une composition de mortier de fixation (en particulier mortier-colle), une composition de mortier de jointement, une composition de mortier de réparation ou de rebouchage.

15

### **Utilisation**

La présente demande concerne l'utilisation de la composition de mortier ou de béton humide pour le ragréage et le lissage des sols, pour la confection d'ouvrage de nivellement, de chape, pour le dressage des sols, pour la réparation d'ouvrage en béton, pour le scellement d'éléments, pour le collage ou le jointement des carrelages.

20

La présente invention concerne également l'utilisation au moins un sel alcalin S choisi parmi le  $K_2CO_3$ , le  $Rb_2CO_3$ , le  $Cs_2CO_3$  et leurs mélanges, dans une composition de mortier ou de béton sèche comprenant au moins un aluminat de calcium amorphe, comme agent anti-gonflement.

25

Les caractéristiques de la composition de mortier ou de béton sèche détaillées ainsi que les différents modes de réalisation s'appliquent à l'utilisation susmentionnée.

Dans le cadre de l'invention, par « comprise entre x et y », ou « allant de x à y », on entend un intervalle dans lequel les bornes x et y sont incluses. Par exemple, la gamme « comprise entre 0% et 25% » inclus notamment les valeurs 0% et 25%.

30

L'invention est à présent décrite dans les exemples de réalisation suivants qui sont donnés à titre purement illustratif, et ne sauraient être interprétés pour en limiter la portée.

### **EXEMPLES**

35

Les ingrédients suivants ont été utilisés :

- $K_2CO_3$  : Carbonate de potassium de chez Sigma Aldrich de pureté 99.995% ;
- OPC 52,5 R : ciment Portland CEM I 52.5 R CE CP2 NF, commercialisé par CALCIA (Couvrot) ayant la composition minéralogique suivante :

[Tableau 1]

C3S	60-70%
C2S	5-15%
C3A cubic	3-9%
C3A ortho.	5-10%
C4AF	3-9%
gypse	2-3%
Hemi-hydrate	2-3%
Surface Blaine	4650 /g

5

- PP222 : Ciment alumineux amorphe (70%) mélangé à du sulfate de calcium (anhydrite) commercialisé par KERNEOS ;
- VINNAPAS® 5025 L : Poudre de polymère redispersable – copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène ;
- Casufill A5 : anhydrite naturel commercialisé par CASEA, dont le D50 est d'environ 5  $\mu\text{m}$  ;
- PE2LS : sable commercialisé par FULCHIRON INDUSTRIELLE SAS ;
- S4 : silice broyée cristalline ayant une surface spécifique Blaine de 1500 à 2000  $\text{cm}^2/\text{g}$  commercialisée par FULCHIRON INDUSTRIELLE SAS (D50 compris entre 40  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$ );
- DC8 : carbonate de calcium naturel cristallin pur, de DEROMEDI CARRIERES ;
- Acide tartrique L E4: acide tartrique commercialisé par ALTICHEM, ayant une pureté comprise entre 96% et 98%, et une taille de particule d'environ 63  $\mu\text{m}$  ;
- Melflux® VP2631F : superplastifiant commercialisé par BASF (éther polycarboxylique modifié);
- Agitan® P840 : combinaison de polyglycols sur support inorganique commercialisé par MUNZING ;

20

- Tylose® H 300 P2 : épaississant commercialisé par SE Tylose GmbH &Co (hydroxyéthylcellulose).

**Exemple 1 : préparation de compositions de mortier sec**

- 5 Les compositions de mortier 1 à 4 ont été préparées par mélange des ingrédients à température ambiante pendant environ 120 secondes, dans les proportions massique données dans le tableau suivant :

10

15 [Tableau 2]

	% massique			
	Composition n°1	Composition n°2	Composition n°3	Composition n°4 (comparative)
OPC 52,5 R Calcia	18,8	18,8	18,8	18,8
PP222	4,7	4,7	4,7	4,7
Casufill A5	3,5	3,5	3,5	3,5
Sable PE2LS	38,75	38,75	38,75	38,75
Silice S4	8	8	8	8
Carbonate de calcium DC08	24,22	24,14	24,05	24,25
VINNAPAS® 5025 L	1,6	1,6	1,6	1,6
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,13	-	-	-
Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	0,21	-	-
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	-	0,30	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	-	-	0,1
Agitan P831	0,1	0,1	0,1	0,1
Tylose H300 P2	0,1	0,1	0,1	0,1
Melflux VP2631F	0,1	0,1	0,1	0,1
total	100%	100%	100%	100%
Ratio massique sel(s) alcalin (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ou Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ou Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ou Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> respectivement) : aluminat(e)s de calcium amorphe(s)	0,039	0,063	0,091	0,030

### **Exemple 2 : préparation de compositions de mortier humide**

- 5 Les compositions de mortier humides 5, 6, 7 et 8 ont été préparées à partir des compositions de mortier sèches selon l'exemple 1.

Le taux de gâchage utilisé est de 24% c'est à dire que l'on verse 100 g de poudre (composition de mortier sèche) dans 24 g d'eau.

- 10 La pâte est obtenue par gâchage mécanique à l'aide d'un malaxeur tel que décrit dans la norme NF EN 1937 d'avril 2012 en procédant comme suit :

2 kg de poudre sont malaxés dans l'eau pendant 1 minute à vitesse lente puis la paroi du récipient ainsi que le batteur sont raclés à l'aide d'une spatule pour détacher éventuellement la poudre agglomérée, à nouveau, la pâte est malaxée pendant 1 minute à vitesse lente.

La pâte est alors prête à l'emploi (temps T = 0).

5

[Tableau 3]

	Composition de mortier sèche
Composition de mortier humide 5	N°1
Composition de mortier humide 6	N°2
Composition de mortier humide 7	N°3
Composition de mortier humide 8 (comparative)	N°4 (composition comparative)

### **Exemple 3 : résultats**

#### **3.1. Observations grumeaux**

10 Les compositions de mortier humides obtenues à l'exemple 2 ont été étalées chacune (50g) sur une plaque de verre de dimensions 30 cm x 30 cm.

La présence ou non de grumeaux a été observé visuellement.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

15 [Tableau 4]

Composition de mortier humide 5	Pas de grumeaux
Composition de mortier humide 6	Pas de grumeaux
Composition de mortier humide 7	Pas de grumeaux
Composition de mortier humide 8 (comparative)	Observation de grumeaux

Les compositions 5, 6 et 7 (invention) conduisent avantageusement à des mortiers n'ayant pas de grumeaux. Ceci permet avantageusement d'éviter des défauts visuels qui peuvent être rédhibitoires pour les clients dans le domaine des enduits de sol notamment.

20

En revanche, la composition 8 conduit à un mortier comprenant des grumeaux, ce qui n'est pas acceptable pour les clients.

#### **3.2. Mesure de la résistance à la compression et à la flexion**

Préparation des éprouvettes

La composition humide obtenue à l'exemple 2 (T = 0) est transvasée dans le moule (légèrement huilé ou graissé), à l'aide d'une spatule afin de la presser contre les parois et les coins du moule. Afin d'éliminer toute bulle d'air, le moule a été élevé d'environ 1 cm et lâché. L'opération a été répétée 5 fois à chaque extrémité.

Une fois le prisme terminé, l'excédent d'enduit a été arasé à l'aide d'un couteau à enduire. 3 barrettes de 4\*4\*16 cm (en polystyrène) ont été préparées. Après 24h de conservation à 23°C et 50% d'H.R les prismes ont été démoulés et conservés pendant 28 jours à 23°C et 50 % HR.

Détermination de la résistance à la flexion à 28 jours:

Les barrettes ont été disposées sur les rouleaux supports du dispositif de flexion et le rouleau de chargement a été appliqué à l'aide de la machine d'essai de compression après le début de l'application de la charge.

Une moyenne des résultats obtenus a été faite.

[Tableau 5]

	Résistance à la flexion (MPa)
Composition de mortier humide 5	6,7
Composition de mortier humide 8 (comparative)	6,3

20 Détermination de la résistance à la compression :

La résistance à la compression a été déterminée en appliquant une charge sur la partie brisée de la barrette qui a été utilisée pour déterminer la résistance à la flexion.

L'éprouvette a été placée entre les plaques en acier, de sorte que les faces du prisme qui collait aux parois du moule soient en contact avec les plaques sur une section de 40 x 40 mm. On a laissé la plaque supérieure s'incliner jusqu'à ce que le contact entre l'éprouvette et la plaque soit parfait. La charge a été appliquée jusqu'à rupture de l'éprouvette.

[Tableau 6]

	Résistance à la compression (à 28 jours)
Composition de mortier humide 5	30,4 MPa

### 3.3. Variation dimensionnelle

L'essai est effectué sur 3 éprouvettes de dimensions 4 x 4 x 16 cm munies de dispositifs de mesure aux extrémités. Une moyenne a été faite.

5

Avant démoulage, les moules ont été conservés à 23°C et 50% H.R Dès le démoulage, la distance entre les extrémités a été déterminée et les éprouvettes ont été pesées. Les éprouvettes ont été stockées sur chant en ambiance de (23 ± 2) °C et (50 ± 5) % HR. Les mesures sont réalisées aux échéances suivantes : démoulage à 24 heures et mesures à 28 jours après coulage des éprouvettes.

10

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

[Tableau 7]

	retrait (à 28 jours)
Composition de mortier humide 5	- 525 µm/m
Composition de mortier humide 8 (comparative)	- 618,75 µm/m

15 La composition de mortier 5 conduit avantageusement à un mortier présentant un retrait limité à 28 jours (- 525 µm/m).

20

25

## Revendications

1. Composition de liant hydraulique comprenant :  
5       - au moins un ciment Portland ;  
       - au moins un aluminat de calcium amorphe ;  
       - du sulfate de calcium ;  
       - au moins un sel alcalin S choisi parmi le  $K_2CO_3$ , le  $Rb_2CO_3$ , le  $Cs_2CO_3$  et leurs mélanges;  
10       ladite composition étant caractérisée en ce que le ratio massique sel(s) alcalin S : aluminat(s) de calcium amorphe(s) va de 0,01 à 0,2.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le ratio massique sel(s) alcalin S : aluminat(s) de calcium amorphe(s) va de 0,01 à 0,2, préférentiellement de  
15       0,02 à 0,06, avantageusement de 0,03 à 0,05, par exemple ledit ratio massique vaut environ 0,04.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que la teneur massique en sel(s) alcalin S dans la composition va de 0,1% à 0,8% en poids,  
20       de préférence de 0,15% à 0,7% en poids, et avantageusement de 0,20% à 0,65% en poids par rapport au poids total de la composition.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le sel alcalin S est  $K_2CO_3$ .
- 25       5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le sulfate de calcium est choisi parmi le sulfate de calcium anhydre (ou anhydrite) (noté généralement  $CaSO_4$  anhydre), le sulfate de calcium dihydrate (ou gypse) ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), le sulfate de calcium semihydrate (hémi hydrate ou bassanite), et leurs  
30       mélanges, le sulfate de calcium étant de préférence du sulfate de calcium anhydre.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la teneur massique en sulfate de calcium dans la composition va de 1% à 30% en poids, de préférence de 5% à 25% en poids, encore plus préférentiellement de 10% à  
35       22% en poids, et avantageusement de 15% à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le ciment Portland est choisi parmi les ciments Portland CEM I, les ciments Portland CEM II, les ciments Portland CEM III, les ciments Portland CEM IV, les ciments Portland CEM V, et leurs mélanges.
- 5
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le ciment Portland est un ciment Portland CEM I 52.5 N, un ciment Portland CEM I 52.5 R, un ciment Portland CEM I 42,5 R ou un ciment Portland CEM I 42,5 N.
- 10
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la teneur totale en ciment(s) Portland varie de 10% à 80% en poids, de préférence de 40% à 75% en poids, et avantageusement de 60% à 75% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 15
10. Composition de mortier ou de béton sèche comprenant :
- la composition de liant hydraulique telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ; et
  - au moins un agrégat.
- 20
11. Composition de mortier ou de béton sèche selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle comprend :
- de 15% à 80% en poids de la composition de liant telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 ; et
  - de 15% à 80% en poids d'agrégat(s) ;
  - de 0% à 5% en poids d'additifs(s) ;
  - de 0% à 10% en poids de polymère(s) ;
- 25
- les pourcentages en poids étant par rapport au poids total de la composition de mortier ou de béton sèche.
- 30
12. Composition de mortier ou de béton sèche selon la revendication 11, caractérisée en ce que les additifs sont choisis dans le groupe constitué des accélérateurs de prise, des retardateurs de prise, des agents antimousse, des agents hydrofuges, des agents antivieillessement, des agents rhéologiques, et de leurs mélanges.
- 35
13. Composition de mortier ou de béton sèche selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée en ce que les agrégats sont choisis parmi les graviers, les gravillons, le sable, le carbonate de calcium, la dolomite, le verre recyclé, et leurs mélanges.

14. Composition de mortier ou de béton sèche selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée en ce la teneur totale massique en sel(s) alcalin S dans la composition va de 0,05% à 0,30% en poids, de préférence de 0,10% à 0,20% en poids, et avantageusement de 0,12% à 0,18% en poids par rapport au poids total de la composition de mortier ou de béton sèche.
15. Composition de mortier ou de béton humide comprenant :
- la composition de mortier ou de béton sèche telle que définie selon l'une quelconque des revendications 10 à 14 ; et
  - de l'eau.
16. Utilisation de la composition selon la revendication 15 pour le ragréage et le lissage des sols, pour la confection d'ouvrage de nivellement, de chape, pour le dressage des sols, pour la réparation d'ouvrage en béton, pour le scellement d'éléments, pour le collage ou le jointement des carrelages.
17. Utilisation au moins un sel alcalin S choisi parmi le  $K_2CO_3$ , le  $Rb_2CO_3$ , le  $Cs_2CO_3$  et leurs mélanges, dans une composition de mortier ou de béton sèche comprenant au moins un aluminat de calcium amorphe, comme agent anti-gonflement.

25

30

35

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2020/059422**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C04B 28/04</i> (2006.01)i; <i>C04B 28/06</i> (2006.01)i; <i>C04B 22/00</i> (2006.01)i; <i>C04B 28/14</i> (2006.01)i; <i>C04B 111/32</i> (2006.01)n; <i>C04B 111/60</i> (2006.01)n		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007297250 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 15 November 2007 (2007-11-15) paragraphs [0007], [0013], [0018], [0025], [0035], [0036], [0059]	1-16
X Y	FR 2372125 A1 (ALUMINUM CO OF AMERICA [US]) 23 June 1978 (1978-06-23) page 6, lines 1-9; claims	17 1,10,12,13,15
Y	FR 3021046 A1 (KERNEOS [FR]) 20 November 2015 (2015-11-20) cited in the application page 1, lines 20-26; claims	1,10,12,13,15
A	US 4190454 A (NAKAGAWA KOJI [JP] ET AL) 26 February 1980 (1980-02-26) example 3	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>30 April 2020</b>		Date of mailing of the international search report <b>25 May 2020</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Theodoridou, K</b> Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2020/059422**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2007297250	A	15 November 2007	NONE	
FR	2372125	A1	23 June 1978	NONE	
FR	3021046	A1	20 November 2015	CN	106660879 A 10 May 2017
				EP	3142986 A1 22 March 2017
				FR	3021046 A1 20 November 2015
				JP	6598849 B2 30 October 2019
				JP	2017515788 A 15 June 2017
				KR	20170007302 A 18 January 2017
				US	2017113970 A1 27 April 2017
				WO	2015173526 A1 19 November 2015
US	4190454	A	26 February 1980	DE	2819483 A1 03 May 1979
				DE	2857396 C2 05 June 1985
				IT	1161666 B 18 March 1987
				JP	S5460327 A 15 May 1979
				SE	444168 B 24 March 1986
				US	4190454 A 26 February 1980

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2020/059422

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C04B28/04      C04B28/06      C04B22/00      C04B28/14 ADD. C04B111/32      C04B111/60		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C04B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JP 2007 297250 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 15 novembre 2007 (2007-11-15) alinéas [0007], [0013], [0018], [0025], [0035], [0036], [0059] -----	1-16
X	FR 2 372 125 A1 (ALUMINUM CO OF AMERICA [US]) 23 juin 1978 (1978-06-23) page 6, lignes 1-9; revendications	17
Y	-----	1,10,12, 13,15
Y	FR 3 021 046 A1 (KERNEOS [FR]) 20 novembre 2015 (2015-11-20) cité dans la demande page 1, lignes 20-26; revendications	1,10,12, 13,15
A	-----	1-16
A	US 4 190 454 A (NAKAGAWA KOJI [JP] ET AL) 26 février 1980 (1980-02-26) exemple 3 -----	1-16
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  style="text-align: center; font-size: 1.2em;">30 avril 2020	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  style="text-align: center; font-size: 1.2em;">25/05/2020	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Theodoridou, K	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2020/059422

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2007297250	A	15-11-2007	AUCUN	
-----				
FR 2372125	A1	23-06-1978	AUCUN	
-----				
FR 3021046	A1	20-11-2015	CN 106660879 A	10-05-2017
			EP 3142986 A1	22-03-2017
			FR 3021046 A1	20-11-2015
			JP 6598849 B2	30-10-2019
			JP 2017515788 A	15-06-2017
			KR 20170007302 A	18-01-2017
			US 2017113970 A1	27-04-2017
			WO 2015173526 A1	19-11-2015
-----				
US 4190454	A	26-02-1980	DE 2819483 A1	03-05-1979
			DE 2857396 C2	05-06-1985
			IT 1161666 B	18-03-1987
			JP S5460327 A	15-05-1979
			SE 444168 B	24-03-1986
			US 4190454 A	26-02-1980
-----				