

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 26.11.92.

③0 Priorité : 27.11.91 US 800786.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 28.05.93 Bulletin 93/21.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SANDOZ (S.A.) — CH.

⑦2 Inventeur(s) : Brook, John W., Factor, David F.,
Kinney, Frederick D., McCallen, Celeste L. et Young,
Andrea M.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Sandoz Huningue S.A.

⑤4 Compositions de ciments contenant des cendres volantes.

⑤7 L'invention a pour objet une composition de ciment
comprenant

- (a) un liant hydraulique,
- (b) des cendres volantes ayant une teneur en oxyde de
calcium comprise entre 15 et 45% en poids,
- (c) un acide hydroxycarboxylique, et
- (d) une source hydrosoluble d'ions de métaux alcalins.



La présente invention a pour objet des compositions de ciments contenant des cendres volantes, et des adjuvants destinés à être utilisés dans de telles compositions.

Les cendres volantes sont définies dans la norme C 618 de l'American Society for Testing and Materials (ASTM) comme "résidus finement divisés résultant de la combustion de charbon broyé ou en poudre". La norme ASTM C 618, dont le contenu est incorporé à la présente demande à titre de référence, définit deux types distincts de cendres volantes, la classe F et la classe C, la première (obtenue par combustion d'anhracite ou de charbon bitumineux) étant plus courante que la seconde (obtenue par combustion de charbon sous-bitumineux ou de lignite). Une caractéristique des cendres volantes de la classe C est leur teneur plus élevée en chaux, qui est souvent "supérieure à 10%" selon la norme ASTM C 618.

L'utilisation de cendres volantes dans les compositions de ciments confère des propriétés utiles telles que l'augmentation de la résistance finale et de la durabilité et une perméabilité réduite. Les cendres volantes sont très utilisées par exemple dans le béton. Toutefois, elles confèrent également une faible résistance initiale (désavantageuse dans de nombreuses applications) et retardent le temps de prise.

La Demanderesse a maintenant trouvé de façon surprenante que la combinaison d'un liant hydraulique, de cendres volantes sélectionnées et d'un type particulier d'adjuvant peut donner une composition de ciment qui bénéficie virtuellement de tous les avantages des cendres volantes qui y sont incorporées, mais sans en avoir la plupart et parfois même tous les désavantages. La présente invention a donc pour objet une composition de ciment comprenant

- (a) un liant hydraulique,
- (b) des cendres volantes ayant une teneur en oxyde de calcium comprise entre 15 et 45% en poids,
- (c) un acide hydroxycarboxylique, et
- (d) une source hydrosoluble d'ions de métaux alcalins.

L'invention concerne également une composition de ciment comprenant

- (a) un liant hydraulique,
- (b) un agrégat, et
- (c) un adjuvant choisi parmi les sels de métaux alcalins d'acides hydroxycarboxyliques et les mélanges d'un acide hydroxycarboxylique avec un carbonate, bicarbonate ou hydroxyde de métal alcalin.

L'invention concerne également un adjuvant pour les compositions de ciments contenant des cendres volantes, choisi parmi les sels de métaux alcalins d'acides hydroxycarboxyliques et les mélanges d'un acide hydroxycarboxylique avec un carbonate, bicarbonate ou hydroxyde de métal alcalin.

Le liant hydraulique peut être n'importe quel liant hydraulique connu, c'est-à-dire un aluminosilicate de calcium qui, lorsqu'il est mélangé avec de l'eau, permettra la prise pour former un produit dur. Le type le plus courant est le ciment Portland; dans la présente demande, le ciment Portland constitue le liant hydraulique préféré. Toutefois, on peut également utiliser selon l'invention du ciment alumineux à haute teneur en alumine.

Le liant hydraulique peut contenir d'autres constituants secondaires qui ne sont pas en eux-mêmes des liants hydrauliques, mais qui peuvent contribuer à la prise du produit final. Comme exemples de tels produits, on peut citer les diverses pouzzolanes naturelles et artificielles.

Les cendres volantes utilisées dans les

compositions de l'invention non seulement doivent être des cendres volantes de la classe C, mais doivent avoir également une teneur en oxyde de calcium comprise entre 15 et 45%, de préférence entre 25 et 30% en poids. Les compositions contenant des cendres volantes ayant une teneur en oxyde de calcium inférieure à 15% ne donnent pas les excellents résultats obtenus avec les compositions de l'invention contenant des cendres volantes ayant une teneur en oxyde de calcium d'au moins 15%.

Le troisième composant est un acide hydroxycarboxylique. Parmi les acides qui peuvent être utilisés, on peut citer l'acide citrique, l'acide malique, l'acide malonique, l'acide glycolique et l'acide glyoxylique.

Le quatrième composant est une source hydro-soluble d'ions de métaux alcalins, de préférence le sodium ou le potassium. Les ions alcalins sont de préférence présents en une quantité telle que le rapport molaire des ions alcalins à l'acide hydroxycarboxylique est de 0,5:1 à 1,5:1, en particulier de 0,6:1-1,1. La source peut être n'importe quel composé hydrosoluble d'un métal alcalin qui donne dans l'eau une solution basique, les carbonates, les bicarbonates et les hydroxydes étant particulièrement appropriés.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, on utilise un sel de métal alcalin d'un acide hydroxycarboxylique, considéré comme étant, dans le cadre de l'invention, une combinaison des composants (c) et (d). Les sels de métaux alcalins d'acides hydroxycarboxyliques préférés sont le citrate tripotassique et le citrate trisodique.

Les proportions des divers ingrédients exprimées comme pourcentages en poids du mélange total liant hydraulique + cendres volantes + sel, sont de 70 à 80% pour les cendres volantes, de 20 à 27% pour le

liant hydraulique, et de 0,5 à 4% pour le sel lorsqu'il est utilisé sous forme d'une combinaison des composants (c) et (d) ou, lorsque l'acide hydroxycarboxylique et la source d'ion de métal alcalin sont utilisés sous forme séparée, une quantité suffisante de chacun de ces composés pour donner théoriquement ce pourcentage de sel (l'expression "sel" utilisée ci-après englobe les deux possibilités). Les pourcentages préférés sont de 71 à 73% pour les cendres volantes, de 25 à 26% pour le liant hydraulique et de 2,5 à 3,5% pour le sel.

Aux ingrédients essentiels décrits ci-dessus, on peut ajouter d'autres ingrédients connus dans la technique. L'un des ingrédients le plus courant est l'agrégat, habituellement le sable. Les compositions préférées contiennent du sable en une proportion comprise entre 50 et 80% en poids du poids total de la composition. Les adjuvants connus (tels que définis selon la norme ASTM C 125), par exemple les ligninesulfonates, les produits de condensation du formaldéhyde et du naphthalènesulfonate et les glucoheptonates, peuvent être utilisés en quantités connues dans la technique. Il est surprenant de constater que de nombreux adjuvants qui sont des retardateurs connus dans les compositions de ciments habituelles, n'exercent pas d'effet retardateur sur les compositions de l'invention.

Comme autres composants, on peut citer les silicates vitreux non hydrauliques, la fumée de silice, les cendres d'écorces de riz, la silice précipitée etc... Des fibres appropriées pour une utilisation dans l'industrie de la construction peuvent également être ajoutées aux compositions de ciments de l'invention. Comme autres composants utiles, on peut citer les latex et les polymères similaires modifiés.

Selon un mode de réalisation spécialement préféré de l'invention, la composition comprend égale-

ment une source d'ions borate. On a trouvé de façon surprenante que l'addition d'une source d'ions borate permet un large contrôle du temps de prise de ces compositions. N'importe quelle source d'ion borate peut être utilisée, le borax étant particulièrement approprié. La teneur en ion borate ajouté est de préférence comprise entre 0,5 et 3,0% en poids par rapport au poids total de (a) + (b) + (c) + (d), plus n'importe quel adjuvant présent + l'agrégat.

Les compositions de l'invention sont utiles dans de nombreux domaines de la construction. Elles peuvent être utilisées par exemple comme bétons, mortiers et coulis. Elles prennent rapidement pour donner des masses dures et imperméables à résistance initiale et finale élevée. Elles présentent également une excellente résistance au gel/dégel.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans aucunement en limiter la portée. Dans ces exemples, les parties s'entendent en poids.

Exemple 1:

On prépare un mortier à performance élevée en mélangeant les matières suivantes:

ciment Portland	10,4 parties
cendres volantes de la classe C (à 25% de CaO)	28,0 parties
citrate tripotassique	1,6 partie
sable fin	60,0 parties

On ajoute de l'eau jusqu'à une teneur de 8,3% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les résultats des essais sont les suivants:

% d'écoulement (5 gouttes) (ASTM C 230):	80
Temps de prise (ASTM C 266) initial:	3,5 minutes
final:	5,0 minutes
Résistance à la compression (ASTM C 109): (cube de 5 cm, durci à l'air)	
2 h:	33,5 mPa
24 h:	65,0 mPa
7 jours:	85,0 mPa

Exemple 2:

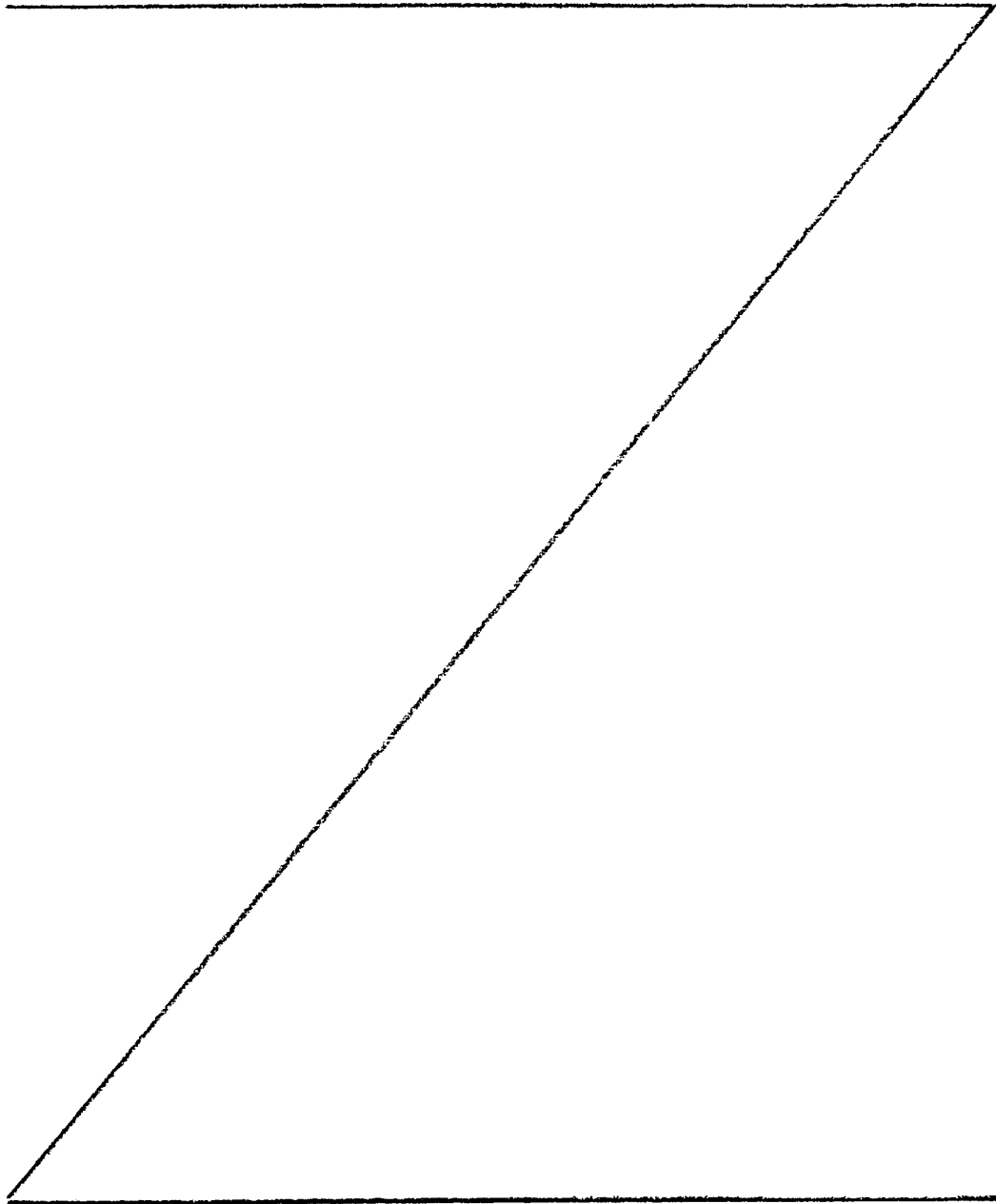
On prépare un mortier à performance élevée en mélangeant les matières suivantes:

ciment Portland	8,6 parties
cendres volantes de la classe C (à 25% de CaO)	24,8 parties
citrate tripotassique	1,0 partie
borax	1,0 partie
sulfate de sodium	1,5 partie
sable fin	63,0 parties

On ajoute de l'eau jusqu'à une teneur de 8,3% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les résultats des essais sont les suivants:

% d'écoulement:		70%
Temps de prise	initial:	28 minutes
	final:	30 minutes
Résistance à la compression:		
	2 h:	18,6 mPa
	24 h:	51,0 mPa
	7 jours:	71,0 mPa



REVENDECATIONS

1. Une composition de ciment comprenant

- (a) un liant hydraulique,
- (b) des cendres volantes ayant une teneur en oxyde de calcium comprise entre 15 et 45% en poids,
- (c) un acide hydroxycarboxylique, et
- (d) une source hydrosoluble d'ions de métaux alcalins.

2. Une composition de ciment selon la revendication 1, caractérisée en ce que les cendres volantes ont une teneur en oxyde de calcium comprise entre 25 et 30% en poids.

3. Une composition de ciment selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le rapport molaire des ions de métaux alcalins à l'acide hydroxycarboxylique est compris entre 0,5:1 et 1,5:1.

4. Une composition de ciment selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la source d'ions de métaux alcalins est choisie parmi les carbonates, les bicarbonates et les hydroxydes de métaux alcalins.

5. Une composition de ciment selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'acide hydroxycarboxylique et la source d'ions de métaux alcalins est fournie par le sel de métal alcalin de l'acide hydroxycarboxylique.

6. Une composition de ciment selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que des divers ingrédients exprimés en pourcentages en poids par rapport au mélange total des composants (a) + (b) + (c) + (d) sont de 70 à 80% pour les cendres volantes, de 20 à 27% pour le liant hydraulique, et de 0,5 à 4% pour le sel, les composants (c) + (d) étant calculés comme quantité équivalente du sel de métal alcalin de l'acide hydroxycarboxylique.

7. Une composition de ciment selon la revendication 6, caractérisée en ce que les pourcentages en

poids sont de 71 à 73% pour les cendres volantes, de 25 à 26% pour le liant hydraulique et de 2,5 à 3,5% pour le sel.

8. Une composition de ciment selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la composition comprend de 60 à 80% en poids de sable.

9. Une composition de ciment selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la composition comprend un ion borate.

10. Une composition de ciment selon la revendication 9, caractérisée en ce que la teneur en ion borate est comprise entre 0,5 et 3,0% en poids par rapport au poids total de (a) + (b) + (c) + (d), plus n'importe quel adjuvant présent + l'agrégat.

11. Une composition de ciment, caractérisée en ce qu'elle comprend:

- (a) un liant hydraulique,
- (b) un agrégat, et
- (c) un adjuvant choisi parmi les sels de métaux alcalins d'acides hydroxycarboxyliques et les mélanges d'un acide hydroxycarboxylique avec un carbonate, bicarbonate ou hydroxyde de métal alcalin.

12. Un adjuvant pour les compositions de ciments contenant des cendres volantes, choisi parmi les sels de métaux alcalins d'acides hydroxycarboxyliques et les mélanges d'un acide hydroxycarboxylique avec un carbonate, un bicarbonate ou un hydroxyde de métal alcalin.