

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 478 072

A2

**DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

(21)

N° 80 05725

Se référant : au brevet d'invention n° 79 14285 du 5 juin 1979.

(54) Revêtement pour protéger les constructions, notamment contre le feu et la chaleur.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 04 B 35/66, 43/00.

(22) Date de dépôt 14 mars 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 38 du 18-9-1981.

(71) Déposant : DAUSSAN ET COMPAGNIE, société française en nom collectif, résidant en
France.

(72) Invention de : Jean-Charles Daussan, Gérard Daussan et André Daussan.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : André Bouju,
38, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

Dans le brevet principal on a décrit un revêtement pour protéger les constructions, notamment contre le feu et la chaleur comprenant des particules réfractaires enrobées dans un liant inorganique.

5 Suivant cette invention, ce revêtement renferme en outre des particules d'un fondant en une proportion suffisante pour assurer un frittage superficiel des particules réfractaires à une température inférieure ou sensiblement égale à celle où le liant inorganique
10 se désagrège.

Grâce à ce frittage, les particules réfractaires se soudent les unes aux autres, en maintenant ainsi de façon surprenante la cohésion du revêtement après fissuration et désagrégation du liant organique sous
15 l'effet du feu ou de la chaleur. Ainsi, le frittage des particules obtenu grâce à l'ajout du fondant, prend le relais de la fonction assurée par le liant inorganique jusqu'à sa température de désagrégation.

Le but de la présente addition est d'améliorer
20 la protection contre la chaleur et le feu apportée par le revêtement décrit dans le brevet principal.

Le revêtement visé par la présente addition comprend comme dans celui du brevet principal, des particules réfractaires enrobées dans un liant inorganique
25 durcissable à l'eau et des particules d'un fondant en une proportion suffisante pour assurer un frittage superficiel des particules réfractaires à une température inférieure ou sensiblement égale à celle où le liant inorganique se désagrège.

30 Suivant l'addition, ce revêtement est caractérisé en ce qu'il renferme au moins un composé inorganique apportant au revêtement ou formant lors de la prise du liant inorganique un nombre de molécules d'eau de cristallisation supérieur à celui obtenu normalement

par le liant seul.

Les liants inorganiques notamment les ciments forment lors de leur prise des molécules d'eau de cristallisation. Grâce à la présence dans le revêtement du 5 composé inorganique précité, on augmente le nombre de molécule d'eau de cristallisation dans le revêtement durci.

L'expérience a montré ce résultat surprenant, qu'on pouvait ainsi augmenter considérablement la protection contre le feu obtenue par le revêtement. 10

On a constaté en effet que le revêtement conforme à l'addition lorsqu'il était exposé à la chaleur ou au feu, montait beaucoup moins vite en température, que les revêtements décrits dans le brevet principal, 15 la vitesse moyenne de montée en température étant d'autant plus réduite que le nombre de molécules d'eau de cristallisation contenues dans ce revêtement était plus important.

Sans que l'invention soit liée à cette explication, la demanderesse pense que cette propriété résulte 20 du fait que la libération de l'eau de cristallisation nécessite un apport de chaleur important qui a pour effet de maintenir la température du revêtement à une température basse comprise entre 100 et 200° C tant que l'eau de cristallisation n'a pas été libérée.

25 Par ailleurs, la fissuration et la désagrégation du revêtement signalées dans le brevet principal sont dues précisément à la libération de l'eau de cristallisation formée lors de la prise du liant inorganique en présence d'eau.

30 De ce fait, l'homme du métier était dissuadé d'augmenter, comme le prévoit la présente addition, la quantité d'eau de cristallisation du revêtement, par crainte d'accélérer ou d'amplifier le processus de fissuration et de désagrégation du revêtement. Or,

la demanderesse a constaté, suivant la présente addition, que cet inconvénient n'apparaissait pas dans le revêtement, étant donné que le fondant assure toujours et ce, malgré l'importante quantité d'eau de fissuration, la 5 fonction expliquée dans le brevet principal, selon laquelle le frittage des particules inorganiques prend le relais du liant inorganique lorsque celui-ci s'est fissuré et désagrégé.

Selon une version avantageuse de l'addition, 10 lorsque le liant inorganique est constitué par un ciment alumineux ou magnésien, le composé inorganique précité est de préférence choisi parmi les composés chimiques formant en présence d'eau des ions sodium, chlore, magnésium, sulfate et/ou silicate.

15 Selon une version préférée, le composé chimique précité est choisi parmi les composés suivants et leurs mélanges:

carbonate de soude, trisilicate de soude, magnésie, sulfate de magnésium et silicate de chaux.

20 Ces composés, lorsqu'on les ajoute aux ciments classiques, forment lors de la prise de ces derniers un nombre de molécules d'eau de cristallisation nettement plus élevé que celui formé par le ciment seul.

D'autres particularités et avantages de l'addition apparaîtront encore dans la description ci-après.

Le revêtement de protection contre le feu et la chaleur, conforme à l'addition, renferme comme décrit dans le brevet principal, un liant inorganique, tel que du ciment, des particules inorganiques réfractaires 30 noyées dans ce dernier, un fondant, des fibres minérales et/ou organiques et éventuellement des matières carbonées et des ralentisseurs ou accélérateurs de prise du liant inorganique.

Le ciment utilisé dans cette composition

est de préférence un ciment alumineux ou fortement alumineux du type Secar 50-51 ou 70-71 de la société LAFARGE.

On peut néanmoins utiliser également un ciment ordinaire, un ciment prompt, ou réfractaire ou un ciment 5 du type Portland, un plâtre, ou leurs mélanges.

Le ciment utilisé peut encore être un ciment magnésien à base d'oxychlorure de magnésie ou de sulfate de magnésium et de magnésie ou leurs mélanges.

Les particules inorganiques réfractaires 10 utilisées peuvent être sous forme de poudre, lamellaire, sphériques ou sphéroïdiques, telles que la perlite, la vermiculite exfoliée ou non, des sphéroïdes ou des sphères creuses en matière réfractaire telles que du verre vendu sous la marque Kanamiter (U.S.A.), de l'alumine vendue 15 par la société CARBORUNDUM (U.S.A.), des silicates alumineux expansés, du mica expansé et analogues.

Les matières carbonées peuvent être toutes matières organiques et/ou végétales telles que de la cellulose sous forme de farine ou de sciure de bois, 20 de la pâte à papier ou de l'alcool polyvinyle et analogues.

Les ralentisseurs de prise du ciment peuvent être des hydrates de carbone ou des produits commercialisés par la société LANCO sous le nom de "Lancoretard". 25 Les accélérateurs de prise peuvent être constitués par du carbonate de lithium.

D'excellents résultats peuvent également être obtenus en ajoutant à la composition du revêtement, des alumates de calcium complexes répondant aux 30 formules suivantes :

$3\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-3\text{CaSO}_4-31\text{H}_2\text{O}$; $3\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-12\text{H}_2\text{O}$; $6\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-3\text{SO}_2-33\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-3\text{CaSiO}_3 - (30-32)\text{H}_2\text{O}$.

Ces complexes ne sont pas disponibles dans

le commerce mais peuvent être préparés facilement en mélangeant les constituants de ces complexes avec de l'eau dans les proportions stoechiométriques correspondant à leur formule et en laissant durcir le mélange obtenu.

5 Ces complexes présentent la particularité d'avoir un nombre de molécules d'eau de cristallisation qui est nettement plus élevé que ceux obtenus lors de la prise des liants inorganiques et des ciments classiques.

10 On peut ainsi obtenir des revêtements, susceptibles de libérer sous l'action de la chaleur plus de 40% d'eau de cristallisation par rapport à leur poids total.

15 Lorsqu'un revêtement conforme à la présente addition est exposé à la chaleur ou au feu, il se comporte de la façon suivante:

20 La température de ce revêtement, mesurée au sein de ce dernier, au lieu de croître suivant une courbe continuellement croissante comme on pouvait l'attendre, reste constante pendant une durée atteignant généralement plusieurs heures à une température comprise en 100 et 200°C. Ce résultat confère au revêtement conforme à l'addition, des propriétés anti-feu et anti-chaleur extrêmement avantageuses.

25 Le palier de température précité ne peut nullement s'expliquer par l'isolation thermique apportée par les constituants du revêtement. Selon l'avis de la demanderesse, ce palier de température s'explique par la présence au sein du revêtement d'une quantité appréciable d'eau de cristallisation.

30 En effet, la libération de cette eau de cristallisation nécessite un apport calorifique de 332 kcal. par kg de matière correspondant à l'énergie de liaison des molécules d'eau et 1000 kcal. par kg pour transformer cette eau libre en vapeur. De plus, l'eau libérée sous forme 35 de vapeur humidifie l'atmosphère ce qui est favorable à l'extinction de l'incendie.

Le palier de température à laquelle s'effectue cette libération d'eau subsiste jusqu'à ce que toute l'eau de cristallisation a été vaporisée. La durée de ce palier est de ce fait proportionnelle à la proportion d'eau de cristallisation du revêtement.

Le processus de fissuration du revêtement dû à la désagrégation du liant inorganique commence lorsque toute l'eau de cristallisation a été libérée. A ce stade, le liant inorganique qui a perdu toutes ses propriétés physiques en tant que liant, n'est plus capable d'assurer la cohésion du revêtement. C'est alors qu'intervient le frittage des particules réfractaires qui assure une certaine cohésion du revêtement en évitant que ce dernier tombe en poussière.

Ainsi grâce à ce frittage, le revêtement conforme à l'addition assure la protection contre la chaleur et le feu jusqu'à des températures qui dépassent généralement 1000°C.

Lorsque le liant inorganique utilisé est un ciment magnésien, la composition pondérale du revêtement conforme à l'addition est de préférence la suivante :

| | |
|---|--------------|
| - ciment magnésien (chlorure ou sulfate de magnésie additionné de magnésie) | : 20 à 80 % |
| - perlite et/ou vermiculite | : 10 à 0 % |
| - borate de calcium | : 0 à 10 % |
| - fibres synthétiques | : 60 à 0 % |
| - matières carbonées (farine de bois) | : 0 à 4 % |
| - oxydes de fer | : 0 à 0,2 % |
| - spath fluor | : 0 à 4 % |
| - composé apportant de l'eau de cristallisation (carbonate de soude et/ou trisilicate de soude et/ou silicate de chaux) | : 10 à 1,8 % |

On donne ci-après quelques exemples de compositions de revêtements à base de ciment magnésien.

Exemple I

| | | | |
|----|------------------------|---|--------|
| | - chlorure de magnésie | : | 30 % |
| 5 | - magnésie | : | 38,5 % |
| | - perlite | : | 7 % |
| | - fibres synthétiques | : | 2 % |
| | - borate de calcium | : | 10 % |
| | - farine de bois | : | 2 % |
| 10 | - oxyde de fer | : | 0,2% |
| | - trisilicate de soude | : | 10 % |

Exemple II Exemple III Exemple IV

| | | | | | |
|----|--------------------------|---|------|------|--------|
| | - sulfate de magnésie | : | 31 % | 31 % | 34 % |
| | - magnésie | : | 33 % | 33 % | 37,5 % |
| 15 | - perlite | : | 0 % | 15 % | 0 % |
| | - fibres synthétiques | : | 0 % | 0,5% | 0 % |
| | - borate de calcium | : | 10 % | 5 % | 10 % |
| | - farine de bois | : | 4,5% | 4 % | 4,5% |
| | - spath fluor | : | 4 % | 4 % | 4 % |
| 20 | - trisilicate de soude | : | 10 % | 7,5% | 0 % |
| | - carbonate de soude et/ | | | | |
| | ou silicate de chaux | : | 0 % | 0 % | 10 % |

Le revêtement obtenu à partir de la composition selon l'Exemple I est très dur et présente une très bonne adhérence sur tous les supports y compris le verre. Ce revêtement ne doit cependant pas être exposé aux intempéries. Lorsque ces revêtements sont exposés au feu, leur température reste constante à environ 100° C pendant une durée comprise entre une demi-heure et six heures (suivant leur épaisseur) grâce à l'eau de cristallisation contenue dans ces revêtements. De plus le frittage des particules inorganiques (perlite ou vermiculite) qui est réalisé grâce aux fondants (borate de calcium et spath fluor) permet au revêtement de rester cohérent jusqu'à des températures dépassant largement

1000° C.

Les revêtements selon les exemples II, III et IV sont utilisés de préférence pour les couches de finition, appliquées sur des revêtements déjà existants, tels que des lames minérales ou de l'amiante, en vue de renforcer leur tenue mécanique.

A partir d'un ciment magnésien, il est possible également d'obtenir un revêtement présentant un bon pouvoir d'isolation phonique, tout en ayant un pouvoir anti-feu appréciable, en modifiant la composition des constituants comme indiqué ci-après :

- Chlorure ou sulfate de magnésie additionné de magnésie : 26 à 60 %
- Perlite et/ou vermiculite en grains de diamètre compris entre 0 et 5 mm : 15 à 38 %
- Borate de calcium et/ou carbonate de calcium : 10 à 0 %
- Fibres synthétiques : 28 à 0 %
- Farine de bois : 4 à 0 %
- Spath fluor : 4 à 0,5%
- Frisilicate de soude et/ou carbonate de soude et/ou silicate de chaux : 13 à 1,5%

Lorsque le liant inorganique utilisé est un ciment alumineux, du type Portland (ciment ordinaire, ou du ciment blanc NF 45 R), la composition pondérale du revêtement conforme à l'addition est de préférence la suivante :

- Ciment alumineux et/ou Portland : 30 à 62 %
- Particules inorganiques (par exemple perlite et/ou vermiculite) : 25 à 10 %
- Matières carbonées : 0 à 2 %
- Ralentisseurs ou accélérateurs de prise des ciments : 0 à 2 %
- Fondants : 0 à 3,5%

- Fibres minérales et/ou organiques : 40 à 0,5 %
 - Composés apportant ou formant de l'eau de cristallisation : 5 à 20 %
- On donne ci-après quelques exemples de compositions de revêtements à base de ciment alumineux ou Portland :

Exemple V

| | | | |
|----|--|--------|--|
| | - Ciment Portland | : 29 % | |
| | - Ciment alumineux | : 16 % | |
| 10 | - Spath fluor | : 5 % | |
| | - Silice | : 20 % | |
| | - Alumine hydratée | : 20 % | |
| | - Chaux éteinte /ou silicate de chaux. | : 10 % | |

Exemple VIExemple VII

| | | | |
|----|--|--------|-------|
| 15 | - Ciment alumineux | : 62 % | 50 % |
| | - Perlite | : 10 % | 15 % |
| | - Vermiculite | : 0 % | 10 % |
| | - Fibres synthétiques | : 0,5% | 0,5% |
| | - Farine de bois | : 4 % | 4 % |
| 20 | - Spath fluor | : 3,5% | 2,5% |
| | - Carbonate de soude et/ou silicate de chaux | : 20 % | 17,5% |

Exemple VIIIExemple IX

| | | | |
|----|--|--------|------|
| 25 | - Ciment alumineux | : 20 % | 16 % |
| | - Ciment Portland | : 37 % | 29 % |
| | - Chaux vive | : 18 % | 14 % |
| | - Perlite | : 20 % | 18 % |
| | - Spath fluor | : 2 % | 2 % |
| 30 | - Farine de bois | : 3 % | 3 % |
| | - Carbonate de soude et/ou silicate de chaux | : 0 % | 18 % |

10

| | <u>Exemple X</u> | <u>Exemple XI</u> | <u>Exemple XII</u> |
|---|------------------|-------------------|--------------------|
| - Ciment alumineux | : 17,5% | 0 % | 57,45 % |
| - Ciment Portland | : 32 % | 58 % | 0 % |
| - Chaux vive/ou éteinte | : 26,5% | 0 % | 0 % |
| - Perlite | : 16 % | 5 % | 10 % |
| - Vermiculite | : 0 % | 10 % | 0 % |
| - Fibres synthétiques | : 0,5% | 0,5% | 0 % |
| - Spath fluor | : 3,5% | 3,5% | 3,5% |
| - Ralentisseur ou accélérateur de prise du ciment | : 0 % | 1 % | 0,045% |
| - Farine de bois | : 4 % | 2 % | 4 % |
| - Carbonate de calcium | : 0 % | 0 % | 25 % |
| - Carbonate de soude et/ou silicate de chaux | : 0 % | 20 % | 0 % |

Les revêtements obtenus à partir des compositions selon les exemples V à XII sont un peu moins durs que ceux obtenus à partir des exemples I à IV. Ils possèdent une bonne adhérence sur le plâtre, le ciment et le fer. Après exposition au feu, ils adhèrent un peu moins bien que les revêtements à base de ciment magnésien, mais ils résistent mieux au feu que ces derniers, grâce à l'excellent frittage qui est obtenu entre les particules inorganiques.

Le revêtement selon l'exemple XII présente à cet égard la meilleure performance.

De plus, les revêtements selon les exemples V à XII peuvent être exposés aux intempéries.

Par ailleurs, ce sont les revêtements selon les exemples V à XI qui retardent le plus la montée en température, en cas d'incendie, car ils retiennent lors de leur prise une quantité maximale d'eau de cristallisation.

Bien entendu, la présente addition n'est pas limitée aux exemples précités et on peut apporter à ceux-ci de nombreuses modifications sans sortir du cadre de l'invention.

5 Ainsi le revêtement peut comporter d'autres ingrédients secondaires pour modifier ses priorités mécaniques ou sa couleur.

Par ailleurs, la demanderesse pense qu'il existe d'autres composés que ceux décrits qui soient compatibles avec les divers ciments et capables d'augmenter la quantité d'eau 10 de cristallisation du revêtement.

D'autre part, l'ajout d'eau de cristallisation à la composition du revêtement forme au moment de la prise une accélération de cette dernière en absorbant l'eau de gâchage excédentaire, ce qui permet d'appliquer le revêtement à des 15 températures voisines de -10°C.

Par ailleurs, les composés formant de l'eau de cristallisation permettent un temps de stockage prolongé de la composition grâce au pouvoir d'absorption d'humidité de ces composés, pouvoir qui est supérieur à celui du liant minéral. 20 L'ajout de ces composés permet également du fait de leur rôle important en tant qu'accélérateur de faire des applications de trente millimètres d'épaisseur de revêtement en une seule fois.

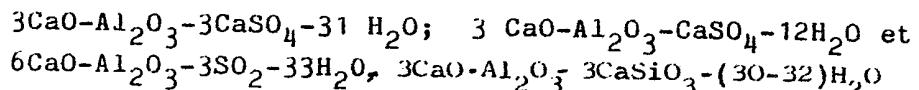
REVENDICATIONS

1. Revêtement pour protéger les constructions, notamment contre le feu et la chaleur, conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 3 du brevet principal, et comprenant des particules inorganiques réfractaires enrobées dans un liant inorganique durcissable en présence d'eau et des particules d'un fondant en une proportion suffisante pour assurer un frittage superficiel des particules réfractaires à une température inférieure 10 ou sensiblement égale à celle où le liant inorganique se désagrège, caractérisé en ce qu'il renferme au moins un composé inorganique apportant au revêtement ou formant lors de la prise du liant inorganique un nombre de molécules d'eau de cristallisation supérieur à celui obtenu 15 normalement par le liant seul.

2. Revêtement conforme à la revendication 1, le liant inorganique étant constitué par un ciment alumineux ou magnésien, caractérisé en ce que ledit composé inorganique est choisi parmi les composés chimiques 20 formant en présence d'eau, des ions sodium, chlore, magnésium, sulfate ou silicate.

3. Revêtement conforme à la revendication 2, caractérisé en ce que ledit composé chimique est choisi parmi les composés suivants et leurs mélanges: carbone 25 nate de soude, trisilicate de soude, magnésie, sulfate de magnésium et silicate de chaux.

4. Revêtement conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que le composé inorganique apportant au revêtement des molécules d'eau de cristallisation 30 est constitué par l'un quelconque des complexes ci-après ou leurs mélanges:



5. Revêtement conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il renferme jusqu'à 40% d'eau de cristallisation par rapport à son poids total.

5 6. Revêtement conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il présente la composition pondérale suivante :

- ciment magnésien (chlorure et/ou sulfate de magnésie additionné de magnésie) : 20 à 80 %
- 10 - perlite et/ou vermiculite : 10 à 0 %
- borate de calcium : 0 à 10 %
- fibres synthétiques : 60 à 0 %
- matières carbonées (farine de bois) : 0 à 4 %
- 15 - oxyde de fer : 0 à 0,2%
- spath fluor : 0 à 4 %
- composé apportant de l'eau de cristallisation (carbonate de soude et/ou trisilicate de soude et/ou silicate de chaux) : 10 à 1,8%
- 20 7. Revêtement conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il présente la composition pondérale suivante :
- 25 - Chlorure et/ou sulfate de magnésie additionné de magnésie : 26 à 60 %
- Perlite et/ou vermiculite en grains de diamètre compris entre 0 et 5 mm : 15 à 38 %
- Borate de calcium et/ou carbonate de calcium : 10 à 0 %
- 30 - Fibres synthétiques : 28 à 0 %
- Farine de bois : 4 à 0 %
- Spath fluor : 4 à 0,5%
- Trisilicate de soude et/ou

carbonate de soude et/ou
silicate de chaux : 13 à 1,5%

8. Revêtement conforme à l'une quelconque des
revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il présente
5 la composition pondérale suivante :

- Ciment alumineux et/ou
Portland et/ou plâtre. : 30 à 62 %
- Particules inorganiques (par
exemple, perlite ou vermiculite): 25 à 10 %
- 10 - Matières carbonées : 0 à 2 %
- Ralentisseurs ou accélérateurs
de prise des ciments : 0 à 2 %
- Fondants : 0 à 3,5%
- Fibres minérales et/ou orga-
niques : 40 à 0,5%
- 15 - Composés apportant ou formant
de l'eau de cristallisation : 5 à 20 %