

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ LIANT A BASE DE COMPOSE MINERAL SOLIDE RICHE EN OXYDE ALCALINO-TERREUX
AVEC ACTIVATEURS PHOSPHATES.

②② Date de dépôt : 23.12.14.

③③ Priorité :

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN WEBER — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 24.06.16 Bulletin 16/25.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 07.06.19 Bulletin 19/23.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : YAMMINE JOUMANA et TOUTOU-
MELINGE ZAHIA.

⑦③ Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN WEBER.

⑦④ Mandataire(s) : SAINT-GOBAIN RECHERCHE.



LIANT A BASE DE COMPOSE MINERAL SOLIDE RICHE EN OXYDE ALCALINO-TERREUX AVEC ACTIVATEURS PHOSPHATÉS.

La présente invention porte sur un liant hydraulique riche en oxyde de calcium et/ou oxyde de magnésium, activé par au moins un composé de type phosphate, ainsi que sur des matériaux de construction obtenus à partir de tels liants.

Dans l'objectif de diminuer les quantités de CO₂ rejetées dans l'atmosphère, on cherche aujourd'hui de plus en plus à substituer une partie ou la totalité du ciment Portland utilisé dans la fabrication de béton ou mortier par d'autres liants hydrauliques considérés comme moins polluants. Ainsi on connaît des liants hydrauliques dans lesquels une partie ou la totalité du ciment Portland est substitué par des déchets de l'industrie de l'acier ou du charbon tels que les laitiers de hauts fourneaux ou les cendres volantes. Contrairement au ciment Portland, ces composés sont peu hydrauliques par nature et il est nécessaire d'ajouter un activateur pour les dissoudre et les rendre réactifs. Il est connu d'utiliser des agents alcalins en forte quantité, ou bien dont l'alcalinité est élevée, ce qui présente l'inconvénient d'entraîner de fortes augmentations de pH qui rendent délicate la manipulation de tels liants et risquent de provoquer de fortes irritations. La solution proposée dans la demande WO 2011/055063 consiste en une activation alcaline plus douce puisque de très faibles quantités de bases sont nécessaires pour activer le système comprenant des particules de laitiers finement broyées. Toutefois, cette solution n'est pas adaptée si le laitier n'est pas suffisamment fin et n'est pas totalement amorphe. D'autres systèmes proposent d'utiliser une combinaison de plusieurs activateurs alcalins. On citera par exemple le brevet EP 2 297 061 qui utilise comme activateur un composé d'un métal alcalin et un sel de zinc pour un système de liant contenant du sable de fonderie.

La présente invention propose un liant comprenant au moins 70% en poids d'un composé solide minéral constitué d'au moins un mélange de silice, d'alumine et d'oxydes alcalino-terreux, la somme totale de CaO et MgO représentant au moins 10% en poids du composé solide minéral et un système d'activation comprenant au moins un composé à base de phosphate. Le système

d'activation utilisé dans la présente invention permet de rendre réactifs des composés solides minéraux tels que par exemple des laitiers ou des cendres volantes quelle que soit leur cristallinité. Ainsi un tel système permet d'activer des laitiers amorphes mais également partiellement cristallisés dont les tailles de particules peuvent aller jusqu'à 5 mm.

Sous le terme « système d'activation » au sens de la présente invention, on comprend un système comprenant un ou plusieurs composés destinés à améliorer et/ou accélérer la prise et /ou le durcissement du liant, notamment en facilitant la dissolution de ses composants.

Les liants selon la présente invention présentent avantageusement une résistance en compression compatible avec les applications recherchées et notamment pouvant être équivalente à celle obtenue avec du ciment Portland classique. Ils présentent de plus l'avantage d'être compatibles avec les réglementations en vigueur concernant les normes Environnement, Hygiène & Sécurité puisque, contrairement aux liants à base de laitiers ou de cendres volantes activés avec des bases fortes comme la soude qui entraînent des valeurs de pH plus élevées.

Le système d'activation utilisé selon la présente invention comprend au moins 30% en poids d'un composé qui est un sel dérivé de l'acide phosphorique, le pourcentage pondéral étant donné par rapport au poids total du système d'activation. Ce sel est choisi parmi les polyphosphates de métal alcalin tel que le sodium, potassium ou lithium et leurs mélanges. De façon préférée, l'activateur est un diphosphate ou un triphosphate d'un métal alcalin. Encore plus préférentiellement l'activateur est le triphosphate de sodium de formule $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Ces sels dérivés de l'acide phosphorique permettent avantageusement d'améliorer les résistances mécaniques des liants selon la présente invention, par rapport à des systèmes d'activation connus tels que l'activation alcaline réalisée avec un mélange de soude et de silicate ou tels qu'une activation douce comme décrit dans la demande WO 2011/055063.

Pour certaines applications, il est nécessaire d'avoir de bonnes résistances très rapidement aux jeunes âges, c'est-à-dire dès l'application de la composition de mortier ou béton obtenue à partir du liant. Le système d'activation est encore amélioré lorsqu'il comprend d'autres constituants, en plus du sel dérivé de l'acide phosphorique. Le système d'activation peut donc

comprendre également, en plus du sel dérivé de l'acide phosphorique, tout constituant connu comme activateur pour des laitiers. On peut citer par exemple les silicates, les carbonates et les sulfates métalliques, de métaux alcalins et/ ou de métaux alcalinoterreux.

5 Avantageusement, le système d'activation comprend donc, en plus du sel dérivé de l'acide phosphorique, un silicate d'un métal alcalin choisi parmi le potassium, le lithium et le sodium et leurs mélanges. Lorsque le silicate est présent, sa teneur en poids représente entre 5 et 70% en poids par rapport au poids total du système d'activation.

10 Afin d'améliorer encore les résistances aux jeunes âges, il est également possible d'ajouter au système d'activation une source de métal alcalinoterreux et notamment une source de calcium ou de magnésium. Ce composé peut être choisi parmi la chaux, le carbonate de calcium, le ciment portland, le ciment aluminaté de calcium, le ciment sulfoaluminaté de
15 calcium, la dolomie et l'hydroxyde de magnésium et leurs mélanges. La chaux est particulièrement préférée. La source de métal alcalinoterreux, lorsqu'elle est présente, représente entre 5 et 70% en poids par rapport au poids total du système d'activation.

D'autre part, pour contrôler la réactivité et l'exothermicité des sels
20 dérivés de l'acide phosphorique, le système d'activation peut également comprendre un agent retardateur de prise qui est un sel de formule X^+A^- dans lequel le cation X^+ est choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalinoterreux, l'aluminium et l'ion ammonium, et l'anion A^- est choisi parmi les anions acétate, citrate, formiate, benzoate, tartrate, oléate, bromure ou
25 iodure. Préférentiellement, l'anion de l'agent retardateur est un acétate et le cation est choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le magnésium ou le calcium. La quantité d'agent retardateur peut représenter entre 0,1 et 10% en poids du système d'activation. Pour certaines applications, il en effet souhaitable de pouvoir augmenter la durée d'ouvrabilité des systèmes. La
30 présence d'un agent retardateur choisi parmi les composés cités ci-dessus permet notamment de modifier la rhéologie du liant.

Selon un mode de réalisation, le liant selon la présente invention comprend un système d'activation qui est constitué d'un mélange d'un sel dérivé de l'acide phosphorique et d'un silicate de métal alcalin.

Selon un autre mode de réalisation, le liant selon la présente invention comprend un système d'activation qui est constitué d'un mélange d'un sel dérivé de l'acide phosphorique et d'une source de métal alcalinoterreux.

5 Selon un autre mode de réalisation, le liant selon la présente invention comprend un système d'activation qui est constitué d'un mélange d'un sel dérivé de l'acide phosphorique, d'un silicate de métal alcalin et d'une source d'un métal alcalinoterreux. Préférentiellement, le système d'activation est constitué d'un sel dérivé de l'acide phosphorique, d'un silicate de métal alcalin et d'une source de calcium.

10 Le système d'activation est ajouté au liant selon la présente invention dans une quantité variant entre 3 et 30% en poids, de préférence entre 5 et 25% en poids, par rapport au poids total de liant.

Le liant selon la présente invention est essentiellement à base d'un composé solide minéral constitué d'au moins un mélange de silice, d'alumine
15 et d'oxydes alcalino-terreux, la somme totale de CaO et MgO représentant au moins 10% en poids du composé solide minéral. De façon préférée, la somme totale de CaO et MgO représente au moins 20% du poids du composé minéral solide. Préférentiellement, le dit composé minéral solide est un laitier, amorphe ou cristallisé, des cendres volantes et/ ou des poudres de verre. Les
20 laitiers peuvent être des laitiers d'aciérie ou des laitiers de hauts-fourneaux. Les cendres volantes sont préférentiellement des cendres volantes de classe C.

Le liant selon l'invention peut également comprendre d'autres types de liants, comme par exemple du ciment Portland, du ciment alumineux, du
25 ciment sulfoalumineux, du ciment béliitique, du ciment de mélange pouzzolaniques comprenant éventuellement des cendres volantes, des fumées de silice, du schiste calciné, des pouzzolanes naturelles ou calcinées, une source de sulfate de calcium, tel que le plâtre ou hémihydrate, le gypse et/ ou l'anhydrite. Lorsqu'ils sont présents, ces liants représentent moins de 27% en
30 poids par rapport au poids total de liant.

Le liant selon l'invention est avantageusement utilisé en combinaison avec des charges, des fillers, du sable tels que du quartz, du calcaire, de la wollastonite, du métakaolin, du verre broyé, de la laine de roche, de la laine de verre ou de la dolomite, ou encore de sables et granulats issus des bétons

de déconstruction. Il peut également être utilisé avec des charges de faible densité comme l'argile expansée, la perlite expansée, les aérogels, la vermiculite, le polystyrène expansé, les granulats de verre expansé, les granulats issus de recyclage de pneus usés.

5 D'autres additifs conférant des propriétés particulières peuvent également être ajoutés et entrer dans la composition du liant. La teneur de chacun des additifs représente moins de 1% en poids du liant. On citera par exemple, des agents rhéologiques, des agents rétenteurs d'eau, des agents entraîneurs d'air, des agents épaississants, des agents moussants, des agents
10 de protection de croissance de micro-organismes et/ou de bactéries, des agents dispersants, des pigments, des retardateurs, des accélérateurs, ainsi que d'autres agents pour améliorer la prise, le durcissement, la stabilité des produits après application et notamment pour ajuster la couleur, l'ouvrabilité, la mise en œuvre ou l'imperméabilité.

15 Le liant selon la présente invention peut également comprendre des adjuvants tels que des plastifiants, par exemple des produits à base d'acides polycarboxyliques et de préférence d'éthers polycarboxyliques, des lignosulphonates, des polynaphtalènes sulphonates, des superplastifiants à base de mélamines, des polyacrylates et/ou des copolymères vinyliques,
20 typiquement dans des teneurs inférieures ou égale à 10% en poids total de liant. Il peut également comprendre des polymères tels que des éthers de cellulose.

De même, il peut comprendre des adjuvants tels que des polymères sous forme liquide et/ou sous forme de poudre redispersable, typiquement
25 dans des teneurs inférieures ou égales à 10% en poids total de liant.

De même encore, il peut comprendre des agents anti-mousses ou surfactants, des agents hydrophobes, des tensioactifs ou agent de surface et/ou des inhibiteurs de corrosion, typiquement dans des teneurs pour chacun de ces agents inférieures ou égale à 1% en poids total de liant.

30 La présente invention a également pour objet une composition de béton ou un mortier, comprenant au moins un liant hydraulique tel que décrit précédemment. Une telle composition est obtenue en mélangeant le liant décrit ci-dessus avec des granulats, sables et/ou agrégats en présence d'eau. Les granulats ou sables ajoutés au liant dépendent notamment de la nature du

matériau que l'on souhaite obtenir. Il s'agit le plus souvent de graviers, sable, dolomite et/ou calcaire de différentes granulométries.

Un autre objet de l'invention porte sur les produits de construction obtenus après hydratation et durcissement de ladite composition de mortier. Ces produits de construction peuvent être des éléments pré-fabriqués, des briques, des plaques, des blocs, des revêtements comprenant au moins un liant hydraulique tel que décrit précédemment. Ces matériaux ont un durcissement et des résistances mécaniques très satisfaisants. Le système d'activation contenu dans le liant permet notamment d'améliorer le durcissement à court terme.

Les liants selon l'invention peuvent être incorporés dans tous types de mortier pré-mélangés comme par exemple des mortiers-colles, des mortiers de jointement, des joints de carrelage, des adhésifs. Ils peuvent également être utilisés pour réaliser des mortiers ou bétons pour sol (chape et enduit de sol), ou pour des mortiers de façade ou enduits muraux intérieurs ou extérieurs, ou peintures minérales tels que des mortiers de ragréage, des sous-enduits, des monocouches, des mortiers d'imperméabilisation, ainsi que tout type d'enduits d'utilisation intérieure ou extérieure.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemples

Différentes formulations de mortiers normalisés ont été préparées. Ces formulations comprennent 1350 g de sable normalisé, 450 g de liant, et un système d'activation. Différents liants et systèmes d'activation ont été testés. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de courbe, donnant la résistance en compression en MPa des échantillons obtenus en fonction du temps, exprimé en jours. La quantité d'activateur est indiquée dans les légendes et correspond à la quantité, en pourcentage pondéral, qui est ajoutée aux laitiers de hauts fourneaux et/ou aux cendres volantes. La quantité d'eau introduite pour préparer le mortier est de 225g, ce qui correspond à un ratio eau/liant de 0,5.

Pour chacune des formulations, des éprouvettes de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ sont fabriquées selon le protocole ci-dessous :

- Pré-mélange des poudres de laitiers et/ ou cendres volantes et des composants pulvérulents constituant le système d'activation avec le sable durant 1 min à vitesse faible (600rpm)
 - ajout de l'eau et mélange à petite vitesse (~600rpm) pendant 30sec
 - 5 puis mélange à grande vitesse (~1500rpm) pendant 2min30s
 - on coule dans un moule le mortier ainsi obtenu et
 - après durcissement, on démoule et on mesure la résistance mécanique (flexion 3 points puis compression), selon la norme NF EN 196-1 (Aout 1995).
- 10 Les mesures de résistances à la compression sont effectuées pour tous les échantillons à différents moments pendant la phase de durcissement pour suivre l'évolution en fonction du temps.
- A titre de comparaison, des mesures identiques ont été effectuées sur des formulations comprenant :
- 15 - 100%de ciment Portland CEM I 52,5 (qui comprend 95%de clinker)
 - 100%de ciment CEM III 32,5 qui est un ciment de mélange comprenant 70% de laitier de hauts-fourneaux et 30%de clinker,
 - 100%d'un laitier de hauts-fourneaux quasi amorphe (Ecocem) ou 100%de cendres volantes de classe C avec un système d'activation de type activation
 - 20 alcaline constituée d'un mélange de soude NaOH (VWR) et de silicate de sodium Na_2SiO_3 (Metso 510 de PQ corporation), pré-dissout dans de l'eau pour assurer la dissolution complète de ce mélange et par conséquent sa totale efficacité en tant qu'activateur.
 - 100%d'un laitier Ecocem activé par un système d'activation douce telle que
 - 25 décrit dans la demande de brevet WO 2011/ 055063 et comprenant des microparticules de laitiers et une faible quantité de base (composition décrite dans le tableau 1 de l'exemple).

Différents laitiers ou cendres volantes ont été testés dans les exemples ci-

30 après. Leur composition respective et le taux de composés amorphes contenus dans chacun des produits sont donnés dans le tableau ci-dessous. On notera que le laitier Carmeuse est un laitier fortement cristallisé.

	Laitier CARMEUSE	Laitier ECOCEM Fos-sur-Mer	Laitier Merit 5000 (Merox)	Cendres volantes classes C
SO ₂	10,10	37,22	33,90	34,10
CaO	45,70	42,37	30,80	25,00
Al ₂ O ₃	2,40	10,41	13,40	17,30
MgO	6,28	8,49	16,50	4,48
TiO ₂	0,59	0,53	2,15	1,00
Fe ₂ O ₃	26,40	0,60	0,40	5,02
K ₂ O	0,10	0,34	0,50	0,39
Na ₂ O	0,05	<0,20	0,55	1,55
P ₂ O ₅	1,61	0,02	0,01	0,51
MnO	4,30	0,25	0,45	0,07
SO ₃	0,18	-	3,70	1,36
S ²⁻	-	0,89	-	
Taux d'amorphe %	16	99,3	96,3	~95%

Exemple 1

- 5 Quatre formulations de liants selon l'invention comprenant du laitier Ecocem ont été préparées comme décrits précédemment, en faisant varier la quantité de tripolyphosphate de sodium (NaTPP) utilisé comme activateur. Le liant 1.5 correspond au comparatif.

Liant 1.1 : 93%poids de laitier Ecocem et 7%poids de NaTPP

- 10 Liant 1.2 : 90%poids de laitier Ecocem et 10%poids de NaTPP

Liant 1.3 : 88%poids de laitier Ecocem et 12%poids de NaTPP

Liant 1.4 : 75%poids de laitier Ecocem et 25%poids de NaTPP

- 15 Liant 1.5 comparatif : 78%poids de laitier Ecocem, 11%poids de NaOH et 11% poids de Na₂SO₃, la soude et le silicate de sodium étant préalablement dissous dans l'eau avant d'être mélangés avec le laitier avec un ratio eau/ liant = 0.5.

La figure 1 représente l'évolution de la résistance en compression en fonction du temps pour ces différents liants.

- 20 Tous les liants selon la présente invention présentent une résistance nettement améliorée au bout de 7 à 14 jours, comparativement aux

performances obtenues avec un système d'activation alcaline. Il est ainsi possible d'obtenir des résistances supérieures à 40MPa au bout de 28 jours.

Exemple 2

- 5 Deux formulations de liants selon l'invention comprenant du laitier Carmeuse, donc fortement cristallisé et connu pour être difficile à activer ont été préparées comme décrits précédemment, en faisant varier la quantité de tripolyphosphate de sodium (NaTPP, VWR) utilisé comme activateur. Le liant 2.3 correspond au comparatif.
- 10 Liant 2.1 : 75%poids de laitier Carmeuse et 25%poids de NaTPP
 Liant 2.2 : 88%poids de laitier Carmeuse et 12%poids de NaTPP
 Liant 2.3 comparatif : 78%poids de laitier Carmeuse, 11%poids de NaOH et 11%poids de Na_2SO_3 , la soude et le silicate de sodium étant préalablement dissouts dans l'eau avant d'être mélangés avec le laitier avec un ratio
- 15 eau/ liant = 0.5.
- La figure 2 représente l'évolution de la résistance en compression en fonction du temps pour ces différents liants.

- Le liant 2.3 comprenant le laitier Carmeuse et le système d'activation
- 20 alcaline classique ne fait pas prise aux temps courts et aucune résistance n'est observée avant 7 jours.
- Le liant selon l'invention permet d'améliorer la résistance dès le jeune âge (plus de 6MPa à 3 jours pour un liant comprenant 25%en poids de tripolyphosphate de sodium).

25

Exemple 3

- Une formulation de liant selon la présente invention avec un autre type de laitier a été préparée.
- 30 Liant 3.1 : 88%poids de laitier Merit et 12%poids de NaTPP
 Liant 3.2 comparatif : 78%poids de laitier Merit, 11%poids de NaOH et 11%poids de Na_2SO_3 , la soude et le silicate de sodium étant préalablement dissouts dans l'eau avant d'être mélangés avec le laitier avec un ratio eau/ liant = 0.5.

La figure 3 représente l'évolution de la résistance en compression en fonction du temps pour ces différents liants.

- Le liant selon la présente invention présente des résistances améliorées par rapport à celles obtenues avec un système d'activation alcaline.

Exemple 4

Deux formulations de liant à base de cendres volantes de classe C selon la présente invention ont été préparées.

- 10 Liant 4.1 : 75%poids de cendres volantes classe C et 25%poids de NaTPP
 Liant 4.2 : 88%poids de de cendres volantes classe C et 12%poids de NaTPP
 Liant 4.3 comparatif : 78%poids de laitier Merit, 11%poids de NaOH et 11% poids de Na_2SO_3 , la soude et le silicate de sodium étant préalablement dissouts dans l'eau avant d'être mélangés avec le laitier avec un ratio
 15 eau/ liant = 0.5.

La figure 4 représente l'évolution de la résistance en compression en fonction du temps pour ces différents liants.

- Les liants selon la présente invention présentent encore des résistances
 20 nettement améliorées par rapport à celles obtenues avec un système d'activation alcaline.

Exemple 5

- Deux formulations de liants selon la présente invention ont été préparées,
 25 avec des systèmes d'activation différents.

Liant 5.1 : 86%en poids de laitier Ecocem, 10%en poids de NaTPP et 4 %en poids de silicate de sodium (Metso 510, PQ corporation)

Liant 5.2 : 84%en poids de laitier Ecocem, 10%en poids de NaTPP, 4 %en poids de silicate de sodium et 2%en poids de chaux (VWR).

- 30 Ces liants sont comparés à un liant de type CEM I 52.5 (liant 5.3 comparatif) et à un liant de type CEM III 32.5 contenant au moins 70%de laitier de haut fourneau (liant 5.4 comparatif). La figure 5 représente l'évolution de la résistance en compression en fonction du temps pour ces différents liants.

Les résistances en compression obtenues avec les liants selon la présente invention sont tout à fait comparables à celles que l'on obtient avec un liant de type CEM I et sont plus élevées après 7 jours pour le liant 5.2.

5 Exemple 6

Deux formulations de liants selon la présente invention ont été préparées et sont comparées à une formulation de liant dans laquelle le système d'activation est de type « alcaline douce » telle que décrit dans la demande WO 2011/ 055063.

10 Liant 6.1 : 84%en poids de laitier Ecocem, 10%en poids de NaTPP, 4 % en poids de silicate de sodium et 2%en poids de chaux (VWR).

Liant 6.2 : 89%en poids de laitier Ecocem, 4.5%de NaTPP, 4.5%en poids de silicate de sodium et 2%en poids de chaux.

Liant 6.3 comparatif : 80%en poids de laitier Ecocem et 20%en poids d'un
15 mélange d'activateurs qui inclut notamment des microparticules de laitier, comme décrit dans WO 2011/ 055063.

La figure 6 représente l'évolution de la résistance en compression en fonction du temps pour ces différents liants.

20 Les résistances en compression des liants selon la présente invention sont nettement améliorées par rapport à un liant pour lequel l'activation est obtenue avec des microparticules de laitiers, en présence d'une faible quantité de base.

On note également, en comparant les résistances des liants 6.1, 6.2 et 6.3
25 que le système d'activation comprenant de la chaux permet d'améliorer les propriétés mécaniques au jeune âge. En comparant les résistances des liants 6.2 et 6.3, on note que, même à taux réduit en activateur, les propriétés mécaniques restent plus élevées que le système d'activation douce qui inclue un mélange d'activateurs notamment des microparticules de laitier.

30

Exemple 7

Les formulations suivantes ont été préparées :

Liant 6.1 : 84%en poids de laitier Ecocem, 10%en poids de NaTPP, 4 % en poids de silicate de sodium et 2%en poids de chaux (VWR).

Liant 7.1 : 83% en poids de laitier Ecocem, 10% en poids de NaTPP, 4 % en poids de silicate de sodium, 2% en poids de chaux (VWR) et 1% d'acétate de potassium.

5 Liant 7.2 : 82% en poids de laitier Ecocem, 10% en poids de NaTPP, 4 % en poids de silicate de sodium, 2% en poids de chaux (VWR) et 2% d'acétate de potassium.

10 Des tests de temps de prise sont réalisés à partir de l'enfoncement d'une aiguille Vicat dans le mortier selon la norme NF EN 196-3. La mesure de l'évolution du taux d'enfoncement est caractéristique de l'évolution du durcissement et de la prise du matériau.

15 La figure 7 représente le taux d'enfoncement de l'aiguille Vicat en fonction du temps. Les différentes courbes représentées sur cette figure montrent que l'ajout d'acétate de potassium retarde la prise du liant. Plus on ajoute d'agent retardateur, plus le retard de prise est important.

20 Des tests d'étalement consistant à faire étaler le mortier sous son propre poids après soulèvement d'un cône métallique contenant le mortier ont été réalisés, conformément à la norme EN1015-3 qui décrit la détermination de la consistance d'une pâte fraîche de mortier avec une table à secousses.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 8 qui montre que l'ajout d'acétate de potassium augmente l'étalement du mortier, d'autant plus que la quantité d'agent retardateur est importante dans la formulation.

25

30

REVENDEICATIONS

1. Liant hydraulique caractérisé en ce qu'il comprend :
 - au moins 70% en poids d'un composé solide minéral constitué d'au moins un mélange de silice, d'alumine et d'oxydes alcalino-terreux, la somme totale de CaO et MgO représentant au moins 10% en poids du composé solide minéral et
 - un système d'activation comprenant un sel dérivé de l'acide phosphorique et un silicate d'un métal alcalin choisi parmi le potassium, le lithium et/ou le sodium, le sel dérivé de l'acide phosphorique constituant au moins 30% en poids dudit système d'activation.
2. Liant selon la revendication précédente caractérisé en ce que le composé solide minéral comprend au moins 20% en poids de CaO et/ou MgO.
3. Liant selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le composé solide minéral est choisi parmi les laitiers, amorphes ou cristallisés, les cendres volantes et/ou les poudres de verre.
4. Liant selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le composé solide minéral est choisi parmi les laitiers d'aciérie, les laitiers de hauts-fourneaux ou les cendres volantes de classe C.
5. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit sel est choisi parmi les polyphosphates d'un métal alcalin choisi parmi le sodium, le potassium ou le lithium et leurs mélanges.
6. Liant selon la revendication précédente, caractérisé en ce que ledit sel est un triphosphate ou un diphosphate d'un métal alcalin.
7. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le système d'activation comprend, en plus du sel dérivé de l'acide phosphorique, un silicate d'un métal alcalin choisi parmi le potassium, le lithium et/ou le sodium, dans une quantité variant de 5 à 70% en poids par rapport au poids total du système d'activation.
8. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le système d'activation comprend en outre une source d'un métal alcalinoterreux, choisie parmi les ciments portland, les ciments d'aluminate de calcium, les ciments sulfoaluminates de calcium, la chaux, le carbonate de calcium, la dolomie et

l'hydroxyde de magnésium, et leurs mélanges dans une quantité variant de 5 à 70% en poids par rapport au poids total du système d'activation.

9. Liant selon la revendication précédente caractérisé en ce que la source de métal alcalinoterreux est de préférence de la chaux.

5 10. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le système d'activation consiste en un mélange d'un sel dérivé de l'acide phosphorique et d'un silicate de métal alcalin.

11. Liant selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le système d'activation consiste en un mélange d'un sel dérivé de l'acide phosphorique et
10 d'une source de métal alcalinoterreux.

12. Liant selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le système d'activation consiste en un mélange d'un sel dérivé de l'acide phosphorique, d'un silicate d'un métal alcalin et d'une source de métal alcalinoterreux, de préférence une source de calcium.

15 13. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le système d'activation comprend entre 0,1 et 10% en poids par rapport à son poids total d'un agent retardateur de formule X^+A^- dans lequel le cation X^+ est choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalinoterreux, l'aluminium et l'ion ammonium, et l'anion A^- est choisi parmi les anions acétate, citrate, formiate, benzoate, tartrate, oléate, bromure ou iodure.
20

14. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le système d'activation représente entre 3 et 30% du poids total du liant, de préférence entre 5 et 25% du poids total du liant.

15. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il
25 comprend en outre, dans une quantité inférieure à 27 % en poids par rapport au poids total de liant, du ciment Portland, du ciment alumineux, du ciment sulfoalumineux, du ciment béliétique, du ciment de mélange pouzzolaniques, des fumées de silice, du schiste calciné, des pouzzolanes naturelles ou calcinées, une source de sulfate de calcium, tel que le plâtre ou hémihydrate, le gypse et/ou
30 l'anhydrite.

16. Composition de béton ou mortier caractérisé en ce qu'elle est obtenue en mélangeant des granulats, sables et/ou agrégats avec au moins un liant selon l'une des revendications 1 à 15 en présence d'eau.

17. Produits de construction tels que mortiers-colles, mortiers de jointement, des joints de carrelage, adhésifs, chapes, enduit de sol, mortiers de façade, enduits muraux intérieurs ou extérieurs, peintures minérales, mortiers de ragréage, sous-enduits, monocouches, mortiers d'imperméabilisation obtenus après
- 5 hydratation et durcissement d'une composition de béton ou mortier selon la revendication précédente.

15 rue des Minimes - CS 50001 - 92677 Courbevoie Cedex

Pour vous informer : INPI Direct 0820 210 211

Pour déposer par télécopie : 33 (0)1 56 65 86 00

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

REMISE DES PIÈCES 23/12/2014 DATE 1463231 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE SAINT-GOBAIN RECHERCHE Département Propriété Industrielle - 39, Quai Lucien Lefranc 93300 AUBERVILLIERS FR
Vos références pour ce dossier 2014142 FR-LD8		
2 NATURE DE LA DEMANDE		
Nature	Brevet d'invention	
3 TITRE DE L'INVENTION		
Titre	LIANT A BASE DE COMPOSE MINERAL SOLIDE RICHE EN OXYDE ALCALINO-TERREUX AVEC ACTIVATEURS PHOSPHATÉS	
4 PRIORITÉ		
5-1 DEMANDEUR		
Personne morale		
Nom	SAINT-GOBAIN WEBER	
Affaire suivie par		
Rue	Rue de Brie	
Code postal et ville	77170 SERVON	
Pays	FR	
Nationalité	FR	
Forme juridique		
N° SIREN		
Code APE-NAF		
N° de téléphone		
N° de télécopie		
Courrier électronique	patentsgr@saint-gobain.com	
6 MANDATAIRE		
Nom	SAINT-GOBAIN RECHERCHE	
Qualité	Liste spéciale L.422.5 : DOUYSET Laurence, pouvoir général : PG 19161	

Rue	Département Propriété Industrielle - 39, Quai Lucien Lefranc			
Code postal et ville	93300 AUBERVILLIERS			
Pays	FR			
N° de téléphone	01 48 39 82 48			
N° de télécopie	01 48 34 66 96			
Courrier électronique	patentsgr@saint-gobain.com			
7 RAPPORT DE RECHERCHE				
Type d'établissement	Établissement immédiat			
Type d'envoi	Envoi électronique à patentsgr@saint-gobain.com			
8 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES				
9 DÉPÔT DE MATIÈRE BIOLOGIQUE				
10 SÉQUENCES DE NUCLÉOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS				
11 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS	Fichier électronique	Détails		
Fichier corps du texte	textebrevet.pdf	page(s) 16, D 12, R 3, AB 1		
Drawings	dessins.pdf			
12 EXTENSION DE LA PROTECTION				
En cochant la case ci-après, le(s) demandeur(s) manifestent l'intention d'étendre les effets de la demande de brevet et du brevet délivré sur la base de cette demande au territoire indiqué avec lequel des accords d'extension sont en vigueur à la date du dépôt de la demande. ☐ Polynésie française				
13 MODE DE PAIEMENT				
Mode de paiement	Prélèvement du compte client			
Numéro du compte	044			
14 REDEVANCES JOINTES	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt d'une demande électronique	EURO	26	1	26
063 Rapport de recherche	EURO	500	1	500
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	40	7	280
Total	EURO			806
15 ANNOTATION				
16 DATE ET SIGNATURE				
Signé numériquement par	Subject: FR, SAINT-GOBAIN RECHERCHE, Rene MULLER; Issuer: FR,			

	INPI, INPI-EN-LIGNE 1.1
Date	23 December 2014
Signataire	Mandataire

Conformément aux dispositions de la loi n° 78-17 du 6.01.1978 modifiée relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés, vous bénéficiez d'un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI. Les données à caractère personnel que vous êtes tenu(e) de nous fournir dans ce formulaire sont exclusivement utilisées pour identifier le titulaire de la demande et son éventuel mandataire.



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITE

Réception électronique de la soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou d'un certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été automatiquement attribués.

Numéro de demande	1463231	
Numéro de soumission	1000272569	
Date de réception	23 décembre 2014	
Vos références	2014142 FR-LD8	
Demandeur	SAINT-GOBAIN WEBER	
Pays	FR	
Titre de l'invention	LIANT A BASE DE COMPOSE MINERAL SOLIDE RICHE EN OXYDE ALCALINO-TERREUX AVEC ACTIVEURS PHOSPHATÉS	
Documents envoyés	package-data.xml application-body.xml requetefr.pdf (3 p.) comment.pdf (1 p.) fr-office-specific-info.xml dessins.pdf (4 p.)	requetefr.xml fr-fee-sheet.xml validation-log.xml indication-bio-deposit.xml textebrevet.pdf (16 p.)
Déposé par	EMAIL=rene.muller@saint-gobain.com,CN=Rene MULLER,O=SAINT-GOBAIN RECHERCHE,C=FR	
Méthode de dépôt	Dépôt électronique	
Date et heure de réception électronique	23 décembre 2014, 15:17:52 (CET)	
Empreinte officielle du dépôt	5D:FD:F3:FA:88:C5:BE:94:F3:F3:29:D3:5F:BD:E5:79:7D:D2:86:B1	

/INPI, section dépôt/

**LIANT A BASE DE COMPOSE MINERAL SOLIDE RICHE EN OXYDE ALCALINO-
TERREUX AVEC ACTIVATEURS PHOSPHATÉS.**

5 La présente invention porte sur un liant hydraulique riche en oxyde de calcium et/ou oxyde de magnésium, activé par au moins un composé de type phosphate, ainsi que sur des matériaux de construction obtenus à partir de tels liants.

10 Dans l'objectif de diminuer les quantités de CO₂ rejetées dans l'atmosphère, on cherche aujourd'hui de plus en plus à substituer une partie ou la totalité du ciment Portland utilisé dans la fabrication de béton ou mortier par d'autres liants hydrauliques considérés comme moins polluants. Ainsi on connaît des liants hydrauliques dans lesquels une partie ou la totalité du ciment Portland est substitué par des déchets de l'industrie de l'acier ou
15 du charbon tels que les laitiers de hauts fourneaux ou les cendres volantes. Contrairement au ciment Portland, ces composés sont peu hydrauliques par nature et il est nécessaire d'ajouter un activateur pour les dissoudre et les rendre réactifs. Il est connu d'utiliser des agents alcalins en forte quantité, ou bien dont l'alcalinité est élevée, ce qui présente l'inconvénient d'entraîner
20 de fortes augmentations de pH qui rendent délicate la manipulation de tels liants et risquent de provoquer de fortes irritations. La solution proposée dans la demande WO 2011/ 055063 consiste en une activation alcaline plus douce puisque de très faibles quantités de bases sont nécessaires pour activer le système comprenant des particules de laitiers finement broyées. Toutefois,
25 cette solution n'est pas adaptée si le laitier n'est pas suffisamment fin et n'est pas totalement amorphe. D'autres systèmes proposent d'utiliser une combinaison de plusieurs activateurs alcalins. On citera par exemple le brevet EP 2 297 061 qui utilise comme activateur un composé d'un métal alcalin et un sel de zinc pour un système de liant contenant du sable de fonderie.

30 La présente invention propose un liant comprenant essentiellement un composé solide minéral constitué d'au moins un mélange de silice, d'alumine et d'oxydes alcalino-terreux, la somme totale de CaO et MgO représentant au moins 10% en poids du composé solide minéral et un système d'activation comprenant au moins un composé à base de phosphate. Le système

d'activation utilisé dans la présente invention permet de rendre réactifs des composés solides minéraux tels que par exemple des laitiers ou des cendres volantes quelle que soit leur cristallinité. Ainsi un tel système permet d'activer des laitiers amorphes mais également partiellement cristallisés dont les tailles de particules peuvent aller jusqu'à 5 mm.

Sous le terme « système d'activation » au sens de la présente invention, on comprend un système comprenant un ou plusieurs composés destinés à améliorer et/ou accélérer la prise et / ou le durcissement du liant, notamment en facilitant la dissolution de ses composants.

Les liants selon la présente invention présentent avantageusement une résistance en compression compatible avec les applications recherchées et notamment pouvant être équivalente à celle obtenue avec du ciment Portland classique. Ils présentent de plus l'avantage d'être compatibles avec les réglementations en vigueur concernant les normes Environnement, Hygiène & Sécurité puisque, contrairement aux liants à base de laitiers ou de cendres volantes activés avec des bases fortes comme la soude qui entraînent des valeurs de pH plus élevées.

Le système d'activation utilisé selon la présente invention comprend au moins 30% en poids d'un composé qui est un sel dérivé de l'acide phosphorique, le pourcentage pondéral étant donné par rapport au poids total du système d'activation. Ce sel est choisi parmi les polyphosphates de métal alcalin tel que le sodium, potassium ou lithium. De façon préférée, l'activateur est un diphosphate ou un triphosphate d'un métal alcalin. Encore plus préférentiellement l'activateur est le triphosphate de sodium de formule $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Ces sels dérivés de l'acide phosphorique permettent avantageusement d'améliorer les résistances mécaniques des liants selon la présente invention, par rapport à des systèmes d'activation connus tels que l'activation alcaline réalisée avec un mélange de soude et de silicate ou tels qu'une activation douce comme décrit dans la demande WO 2011/ 055063.

Pour certaines applications, il est nécessaire d'avoir de bonnes résistances très rapidement aux jeunes âges, c'est-à-dire dès l'application de la composition de mortier ou béton obtenue à partir du liant. Le système d'activation est encore amélioré lorsqu'il comprend d'autres constituants, en plus du sel dérivé de l'acide phosphorique. Le système d'activation peut donc

comprendre également, en plus du sel dérivé de l'acide phosphorique, tout constituant connu comme activateur pour des laitiers. On peut citer par exemple les silicates, les carbonates et les sulfates métalliques, de métaux alcalins et/ ou de métaux alcalinoterreux.

5 Avantageusement, le système d'activation comprend donc, en plus du sel dérivé de l'acide phosphorique, un silicate d'un métal alcalin choisi parmi le potassium, le lithium et le sodium et leurs mélanges. Lorsque le silicate est présent, sa teneur en poids représente entre 5 et 70% en poids par rapport au poids total du système d'activation.

10 Afin d'améliorer encore les résistances aux jeunes âges, il est également possible d'ajouter au système d'activation une source de métal alcalinoterreux et notamment une source de calcium ou de magnésium. Ce composé peut être choisi parmi la chaux, le carbonate de calcium, le ciment portland, le ciment aluminaté de calcium, le ciment sulfoaluminaté de
15 calcium, la dolomie et l'hydroxyde de magnésium et leurs mélanges. La chaux est particulièrement préférée. La source de métal alcalinoterreux, lorsqu'elle est présente, représente entre 5 et 70% en poids par rapport au poids total du système d'activation.

 D'autre part, pour contrôler la réactivité et l'exothermicité des sels
20 dérivés de l'acide phosphorique, le système d'activation peut également comprendre un agent retardateur de prise qui est un sel de formule X^+A^- dans lequel le cation X^+ est choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalinoterreux, l'aluminium et l'ion ammonium, et l'anion A^- est choisi parmi les anions acétate, citrate, formiate, benzoate, tartrate, oléate, bromure ou
25 iodure. Préférentiellement, l'anion de l'agent retardateur est un acétate et le cation est choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le magnésium ou le calcium. La quantité d'agent retardateur peut représenter entre 0,1 et 10% en poids du système d'activation. Pour certaines applications, il en effet souhaitable de pouvoir augmenter la durée d'ouvrabilité des systèmes. La
30 présence d'un agent retardateur choisi parmi les composés cités ci-dessus permet notamment de modifier la rhéologie du liant.

 Selon un mode de réalisation, le liant selon la présente invention comprend un système d'activation qui est constitué d'un mélange d'un sel dérivé de l'acide phosphorique et d'un silicate de métal alcalin.

Selon un autre mode de réalisation, le liant selon la présente invention comprend un système d'activation qui est constitué d'un mélange d'un sel dérivé de l'acide phosphorique et d'une source de métal alcalinoterreux.

5 Selon un autre mode de réalisation, le liant selon la présente invention comprend un système d'activation qui est constitué d'un mélange d'un sel dérivé de l'acide phosphorique, d'un silicate de métal alcalin et d'une source d'un métal alcalinoterreux. Préférentiellement, le système d'activation est constitué d'un sel dérivé de l'acide phosphorique, d'un silicate de métal alcalin et d'une source de calcium.

10 Le système d'activation est ajouté au liant selon la présente invention dans une quantité variant entre 3 et 30% en poids, de préférence entre 5 et 25% en poids, par rapport au poids total de liant.

Le liant selon la présente invention est essentiellement à base d'un composé solide minéral constitué d'au moins un mélange de silice, d'alumine
15 et d'oxydes alcalino-terreux, la somme totale de CaO et MgO représentant au moins 10% en poids du composé solide minéral. De façon préférée, la somme totale de CaO et MgO représente au moins 20% du poids du composé minéral solide. Préférentiellement, le dit composé minéral solide est un laitier, amorphe ou cristallisé, des cendres volantes et/ ou des poudres de verre. Les
20 laitiers peuvent être des laitiers d'aciérie ou des laitiers de hauts-fourneaux. Les cendres volantes sont préférentiellement des cendres volantes de classe C.

Le liant selon l'invention peut également comprendre d'autres types de liants, comme par exemple du ciment Portland, du ciment alumineux, du
25 ciment sulfoalumineux, du ciment béliitique, du ciment de mélange pouzzolaniques comprenant éventuellement des cendres volantes, des fumées de silice, du schiste calciné, des pouzzolanes naturelles ou calcinées, une source de sulfate de calcium, tel que le plâtre ou hémihydrate, le gypse et/ ou l'anhydrite. Lorsqu'ils sont présents, ces liants représentent moins de 27% en
30 poids par rapport au poids total de liant.

Le liant selon l'invention est avantageusement utilisé en combinaison avec des charges, des fillers, du sable tels que du quartz, du calcaire, de la wollastonite, du métakaolin, du verre broyé, de la laine de roche, de la laine de verre ou de la dolomite, ou encore de sables et granulats issus des bétons

de déconstruction. Il peut également être utilisé avec des charges de faible densité comme l'argile expansée, la perlite expansée, les aérogels, la vermiculite, le polystyrène expansé, les granulats de verre expansé, les granulats issus de recyclage de pneus usés.

5 D'autres additifs conférant des propriétés particulières peuvent également être ajoutés et entrer dans la composition du liant. La teneur de chacun des additifs représente moins de 1% en poids du liant. On citera par exemple, des agents rhéologiques, des agents rétenteurs d'eau, des agents entraîneurs d'air, des agents épaississants, des agents moussants, des agents
10 de protection de croissance de micro-organismes et/ou de bactéries, des agents dispersants, des pigments, des retardateurs, des accélérateurs, ainsi que d'autres agents pour améliorer la prise, le durcissement, la stabilité des produits après application et notamment pour ajuster la couleur, l'ouvrabilité, la mise en œuvre ou l'imperméabilité.

15 Le liant selon la présente invention peut également comprendre des adjuvants tels que des plastifiants, par exemple des produits à base d'acides polycarboxyliques et de préférence d'éthers polycarboxyliques, des lignosulphonates, des polynaphtalènes sulphonates, des superplastifiants à base de mélamines, des polyacrylates et/ou des copolymères vinyliques,
20 typiquement dans des teneurs inférieures ou égale à 10% en poids total de liant. Il peut également comprendre des polymères tels que des éthers de cellulose.

De même, il peut comprendre des adjuvants tels que des polymères sous forme liquide et/ou sous forme de poudre redispersable, typiquement
25 dans des teneurs inférieures ou égales à 10% en poids total de liant.

De même encore, il peut comprendre des agents anti-mousses ou surfactants, des agents hydrophobes, des tensioactifs ou agent de surface et/ou des inhibiteurs de corrosion, typiquement dans des teneurs pour chacun de ces agents inférieures ou égale à 1% en poids total de liant.

30 La présente invention a également pour objet une composition de béton ou un mortier, comprenant au moins un liant hydraulique tel que décrit précédemment. Une telle composition est obtenue en mélangeant le liant décrit ci-dessus avec des granulats, sables et/ou agrégats en présence d'eau. Les granulats ou sables ajoutés au liant dépendent notamment de la nature du

matériau que l'on souhaite obtenir. Il s'agit le plus souvent de graviers, sable, dolomite et/ ou calcaire de différentes granulométries.

Un autre objet de l'invention porte sur les produits de construction obtenus après hydratation et durcissement de ladite composition de mortier.

- 5 Ces produits de construction peuvent être des éléments pré-fabriqués, des briques, des plaques, des blocs, des revêtements comprenant au moins un liant hydraulique tel que décrit précédemment. Ces matériaux ont un durcissement et des résistances mécaniques très satisfaisants. Le système d'activation contenu dans le liant permet notamment d'améliorer le
- 10 durcissement à court terme.

- Les liants selon l'invention peuvent être incorporés dans tous types de mortier pré-mélangés comme par exemple des mortiers-colles, des mortiers de jointement, des joints de carrelage, des adhésifs. Ils peuvent également être utilisés pour réaliser des mortiers ou bétons pour sol (chape et enduit de
- 15 sol), ou pour des mortiers de façade ou enduits muraux intérieurs ou peintures minérales tels que des mortiers de ragréage, des sous-enduits, des monocouches, des mortiers d'imperméabilisation, ainsi que tout type d'enduits d'utilisation intérieure ou extérieure.

- Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.
- 20

Exemples

- Différentes formulations de mortiers normalisés ont été préparées. Ces formulations comprennent 1350 g de sable normalisé, 450 g de liant, et un
- 25 système d'activation. Différents liants et systèmes d'activation ont été testés. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de courbe, donnant la résistance en compression en MPa des échantillons obtenus en fonction du temps, exprimé en jours. La quantité d'activateur est indiquée dans les légendes et correspond à la quantité, en pourcentage pondéral, qui est
- 30 ajoutée aux laitiers de hauts fourneaux et/ ou aux cendres volantes. La quantité d'eau introduite pour préparer le mortier est de 225g, ce qui correspond à un ratio eau/ liant de 0,5.

Pour chacune des formulations, des éprouvettes de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ sont fabriquées selon le protocole ci-dessous :

- Pré-mélange des poudres de laitiers et/ ou cendres volantes et des composants pulvérulents constituant le système d'activation avec le sable durant 1 min à vitesse faible (600rpm)
 - ajout de l'eau et mélange à petite vitesse (~600rpm) pendant 30sec
 - 5 puis mélange à grande vitesse (~1500rpm) pendant 2min30s
 - on coule dans un moule le mortier ainsi obtenu et
 - après durcissement, on démoule et on mesure la résistance mécanique (flexion 3 points puis compression), selon la norme NF EN 196-1 (Aout 1995).
- 10 Les mesures de résistances à la compression sont effectuées pour tous les échantillons à différents moments pendant la phase de durcissement pour suivre l'évolution en fonction du temps.
- A titre de comparaison, des mesures identiques ont été effectuées sur des formulations comprenant :
- 15 - 100%de ciment Portland CEM I 52,5 (qui comprend 95%de clinker)
 - 100%de ciment CEM III 32,5 qui est un ciment de mélange comprenant 70% de laitier de hauts-fourneaux et 30%de clinker,
 - 100%d'un laitier de hauts-fourneaux quasi amorphe (Ecocem) ou 100%de cendres volantes de classe C avec un système d'activation de type activation
 - 20 alcaline constituée d'un mélange de soude NaOH (VWR) et de silicate de sodium Na_2SiO_3 (Metso 510 de PQ corporation), pré-dissout dans de l'eau pour assurer la dissolution complète de ce mélange et par conséquent sa totale efficacité en tant qu'activateur.
 - 100%d'un laitier Ecocem activé par un système d'activation douce telle que
 - 25 décrit dans la demande de brevet WO 2011/ 055063 et comprenant des microparticules de laitiers et une faible quantité de base (composition décrite dans le tableau 1 de l'exemple).

Différents laitiers ou cendres volantes ont été testés dans les exemples ci-

30 après. Leur composition respective et le taux de composés amorphes contenus dans chacun des produits sont donnés dans le tableau ci-dessous. On notera que le laitier Carmeuse est un laitier fortement cristallisé.

	Laitier CARMEUSE	Laitier ECOCEM Fos-sur-Mer	Laitier Merit 5000 (Merox)	Cendres volantes classes C
SO ₂	10,10	37,22	33,90	34,10
CaO	45,70	42,37	30,80	25,00
Al ₂ O ₃	2,40	10,41	13,40	17,30
MgO	6,28	8,49	16,50	4,48
TiO ₂	0,59	0,53	2,15	1,00
Fe ₂ O ₃	26,40	0,60	0,40	5,02
K ₂ O	0,10	0,34	0,50	0,39
Na ₂ O	0,05	<0,20	0,55	1,55
P ₂ O ₅	1,61	0,02	0,01	0,51
MnO	4,30	0,25	0,45	0,07
SO ₃	0,18	-	3,70	1,36
S ²⁻	-	0,89	-	
Taux d'amorphe %	16	99,3	96,3	~95%

Exemple 1

- 5 Quatre formulations de liants selon l'invention comprenant du laitier Ecocem ont été préparées comme décrits précédemment, en faisant varier la quantité de tripolyphosphate de sodium (NaTPP) utilisé comme activateur. Le liant 1.5 correspond au comparatif.

Liant 1.1 : 93%poids de laitier Ecocem et 7%poids de NaTPP

- 10 Liant 1.2 : 90%poids de laitier Ecocem et 10%poids de NaTPP

Liant 1.3 : 88%poids de laitier Ecocem et 12%poids de NaTPP

Liant 1.4 : 75%poids de laitier Ecocem et 25%poids de NaTPP

- 15 Liant 1.5 comparatif : 78%poids de laitier Ecocem, 11%poids de NaOH et 11% poids de Na₂SO₃, la soude et le silicate de sodium étant préalablement dissous dans l'eau avant d'être mélangés avec le laitier avec un ratio eau/ liant = 0.5.

La figure 1 représente l'évolution de la résistance en compression en fonction du temps pour ces différents liants.

- 20 Tous les liants selon la présente invention présentent une résistance nettement améliorée au bout de 7 à 14 jours, comparativement aux

performances obtenues avec un système d'activation alcaline. Il est ainsi possible d'obtenir des résistances supérieures à 40MPa au bout de 28 jours.

Exemple 2

- 5 Deux formulations de liants selon l'invention comprenant du laitier Carmeuse, donc fortement cristallisé et connu pour être difficile à activer ont été préparées comme décrits précédemment, en faisant varier la quantité de tripolyphosphate de sodium (NaTPP, VWR) utilisé comme activateur. Le liant 2.3 correspond au comparatif.
- 10 Liant 2.1 : 75%poids de laitier Carmeuse et 25%poids de NaTPP
 Liant 2.2 : 88%poids de laitier Carmeuse et 12%poids de NaTPP
 Liant 2.3 comparatif : 78%poids de laitier Carmeuse, 11%poids de NaOH et 11%poids de Na_2SO_3 , la soude et le silicate de sodium étant préalablement dissouts dans l'eau avant d'être mélangés avec le laitier avec un ratio
- 15 eau/ liant = 0.5.
- La figure 2 représente l'évolution de la résistance en compression en fonction du temps pour ces différents liants.

- Le liant 2.3 comprenant le laitier Carmeuse et le système d'activation
- 20 alcaline classique ne fait pas prise aux temps courts et aucune résistance n'est observée avant 7 jours.
- Le liant selon l'invention permet d'améliorer la résistance dès le jeune âge (plus de 6MPa à 3 jours pour un liant comprenant 25%en poids de tripolyphosphate de sodium).

25

Exemple 3

- Une formulation de liant selon la présente invention avec un autre type de laitier a été préparée.
- 30 Liant 3.1 : 88%poids de laitier Merit et 12%poids de NaTPP
 Liant 3.2 comparatif : 78%poids de laitier Merit, 11%poids de NaOH et 11%poids de Na_2SO_3 , la soude et le silicate de sodium étant préalablement dissouts dans l'eau avant d'être mélangés avec le laitier avec un ratio eau/ liant = 0.5.

La figure 3 représente l'évolution de la résistance en compression en fonction du temps pour ces différents liants.

- Le liant selon la présente invention présente des résistances améliorées par rapport à celles obtenues avec un système d'activation alcaline.

Exemple 4

Deux formulations de liant à base de cendres volantes de classe C selon la présente invention ont été préparées.

- 10 Liant 4.1 : 75%poids de cendres volantes classe C et 25%poids de NaTPP
 Liant 4.2 : 88%poids de de cendres volantes classe C et 12%poids de NaTPP
 Liant 4.3 comparatif : 78%poids de laitier Merit, 11%poids de NaOH et 11% poids de Na_2SO_3 , la soude et le silicate de sodium étant préalablement dissouts dans l'eau avant d'être mélangés avec le laitier avec un ratio
 15 eau/ liant = 0.5.

La figure 4 représente l'évolution de la résistance en compression en fonction du temps pour ces différents liants.

- Les liants selon la présente invention présentent encore des résistances
 20 nettement améliorées par rapport à celles obtenues avec un système d'activation alcaline.

Exemple 5

- Deux formulations de liants selon la présente invention ont été préparées,
 25 avec des systèmes d'activation différents.

Liant 5.1 : 86%en poids de laitier Ecocem, 10%en poids de NaTPP et 4 %en poids de silicate de sodium (Metso 510, PQ corporation)

Liant 5.2 : 84%en poids de laitier Ecocem, 10%en poids de NaTPP, 4 %en poids de silicate de sodium et 2%en poids de chaux (VWR).

- 30 Ces liants sont comparés à un liant de type CEM I 52.5 (liant 5.3 comparatif) et à un liant de type CEM III 32.5 contenant au moins 70%de laitier de haut fourneau (liant 5.4 comparatif). La figure 5 représente l'évolution de la résistance en compression en fonction du temps pour ces différents liants.

Les résistances en compression obtenues avec les liants selon la présente invention sont tout à fait comparables à celles que l'on obtient avec un liant de type CEM I et sont plus élevées après 7 jours pour le liant 5.2.

5 Exemple 6

Deux formulations de liants selon la présente invention ont été préparées et sont comparées à une formulation de liant dans laquelle le système d'activation est de type « alcaline douce » telle que décrit dans la demande WO 2011/ 055063.

10 Liant 6.1 : 84%en poids de laitier Ecocem, 10%en poids de NaTPP, 4 % en poids de silicate de sodium et 2%en poids de chaux (VWR).

Liant 6.2 : 89%en poids de laitier Ecocem, 4.5%de NaTPP, 4.5%en poids de silicate de sodium et 2%en poids de chaux.

Liant 6.3 comparatif : 80%en poids de laitier Ecocem et 20%en poids d'un
15 mélange d'activateurs qui inclut notamment des microparticules de laitier, comme décrit dans WO 2011/ 055063.

La figure 6 représente l'évolution de la résistance en compression en fonction du temps pour ces différents liants.

20 Les résistances en compression des liants selon la présente invention sont nettement améliorées par rapport à un liant pour lequel l'activation est obtenue avec des microparticules de laitiers, en présence d'une faible quantité de base.

On note également, en comparant les résistances des liants 6.1, 6.2 et 6.3
25 que le système d'activation comprenant de la chaux permet d'améliorer les propriétés mécaniques au jeune âge. En comparant les résistances des liants 6.2 et 6.3, on note que, même à taux réduit en activateur, les propriétés mécaniques restent plus élevées que le système d'activation douce qui inclue un mélange d'activateurs notamment des microparticules de laitier.

30

Exemple 7

Les formulations suivantes ont été préparées :

Liant 6.1 : 84%en poids de laitier Ecocem, 10%en poids de NaTPP, 4 % en poids de silicate de sodium et 2%en poids de chaux (VWR).

Liant 7.1 : 83% en poids de laitier Ecocem, 10% en poids de NaTPP, 4 % en poids de silicate de sodium, 2% en poids de chaux (VWR) et 1% d'acétate de potassium.

5 Liant 7.2 : 82% en poids de laitier Ecocem, 10% en poids de NaTPP, 4 % en poids de silicate de sodium, 2% en poids de chaux (VWR) et 2% d'acétate de potassium.

Des tests de temps de prise sont réalisés à partir de l'enfoncement d'une aiguille Vicat dans le mortier selon la norme NF EN 196-3. La mesure de
10 l'évolution du taux d'enfoncement est caractéristique de l'évolution du durcissement et de la prise du matériau.

La figure 7 représente le taux d'enfoncement de l'aiguille Vicat en fonction du temps. Les différentes courbes représentées sur cette figure montrent que l'ajout d'acétate de potassium retarde la prise du liant. Plus on ajoute
15 d'agent retardateur, plus le retard de prise est important.

Des tests d'étalement consistant à faire étaler le mortier sous son propre poids après soulèvement d'un cône métallique contenant le mortier ont été réalisés, conformément à la norme EN1015-3 qui décrit la détermination de la
20 consistance d'une pâte fraîche de mortier avec une table à secousses.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 8 qui montre que l'ajout d'acétate de potassium augmente l'étalement du mortier, d'autant plus que la quantité d'agent retardateur est importante dans la formulation.

25

30

REVENDICATIONS

1. Liant hydraulique caractérisé en ce qu'il comprend :
 - 5 - au moins 70% en poids d'un composé solide minéral constitué d'au moins un mélange de silice, d'alumine et d'oxydes alcalino-terreux, la somme totale de CaO et MgO représentant au moins 10% en poids du composé solide minéral et
 - 10 - un système d'activation dont au moins 30% en poids est un sel dérivé de l'acide phosphorique.
2. Liant selon la revendication précédente caractérisé en ce que le composé solide minéral comprend au moins 20% en poids de CaO et/ ou MgO.
3. Liant selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le composé solide minéral est choisi parmi les laitiers, amorphes ou
 - 15 cristallisés, les cendres volantes et/ ou les poudres de verre.
4. Liant selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le composé solide minéral est choisi parmi les laitiers d'aciérie, les laitiers de hauts-fourneaux ou les cendres volantes de classe C.
5. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que
 - 20 ledit sel est choisi parmi les polyphosphates d'un métal alcalin choisi parmi le sodium, le potassium ou le lithium et leurs mélanges.
6. Liant selon la revendication précédente, caractérisé en ce que ledit sel est un triphosphate ou un diphosphate d'un métal alcalin.
7. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que
 - 25 le système d'activation comprend, en plus du sel dérivé de l'acide phosphorique, un silicate d'un métal alcalin choisi parmi le potassium, le lithium et/ ou le sodium, dans une quantité variant de 5 à 70% en poids par rapport au poids total du système d'activation.
8. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que
 - 30 le système d'activation comprend en outre une source d'un métal alcalinoterreux, choisie parmi les ciments portland, les ciments d'aluminate de calcium, les ciments sulfoaluminates de calcium, la chaux, le carbonate de calcium, la dolomie et l'hydroxyde de magnésium, et leurs mélanges dans une

quantité variant de 5 à 70% en poids par rapport au poids total du système d'activation.

9. Liant selon la revendication précédente caractérisé en ce que la source de métal alcalinoterreux est de préférence de la chaux.

5 10. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le système d'activation consiste en un mélange d'un sel dérivé de l'acide phosphorique et d'un silicate de métal alcalin.

11. Liant selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le système d'activation consiste en un mélange d'un sel dérivé de l'acide phosphorique et d'une source de métal alcalinoterreux.

12. Liant selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le système d'activation consiste en un mélange d'un sel dérivé de l'acide phosphorique, d'un silicate d'un métal alcalin et d'une source de métal alcalinoterreux, de préférence une source de calcium.

15 13. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le système d'activation comprend entre 0,1 et 10% en poids par rapport à son poids total d'un agent retardateur de formule X^+A^- dans lequel le cation X^+ est choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalinoterreux, l'aluminium et l'ion ammonium, et l'anion A^- est choisi parmi les anions acétate, citrate, formiate, benzoate, tartrate, oléate, bromure ou iodure.

14. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le système d'activation représente entre 3 et 30% du poids total du liant, de préférence entre 5 et 25% du poids total du liant.

15. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre, dans une quantité inférieure à 27 % en poids par rapport au poids total de liant, du ciment Portland, du ciment alumineux, du ciment sulfoalumineux, du ciment bélitique, du ciment de mélange pouzzolaniques, des fumées de silice, du schiste calciné, des pouzzolanes naturelles ou calcinées, une source de sulfate de calcium, tel que le plâtre ou hémihydrate, le gypse et/ ou l'anhydrite.

16. Composition de béton ou mortier caractérisé en ce qu'elle est obtenue en mélangeant des granulats, sables et/ ou agrégats avec au moins un liant selon l'une des revendications 1 à 15 en présence d'eau.

17. Produits de construction tels que mortiers-colles, mortiers de jointement, des joints de carrelage, adhésifs, chapes, enduit de sol, mortiers de façade, enduits muraux intérieurs ou extérieurs, peintures minérales, mortiers de ragréage, sous-enduits, monocouches, mortiers
- 5 d'imperméabilisation obtenus après hydratation et durcissement d'une composition de béton ou mortier selon la revendication précédente.

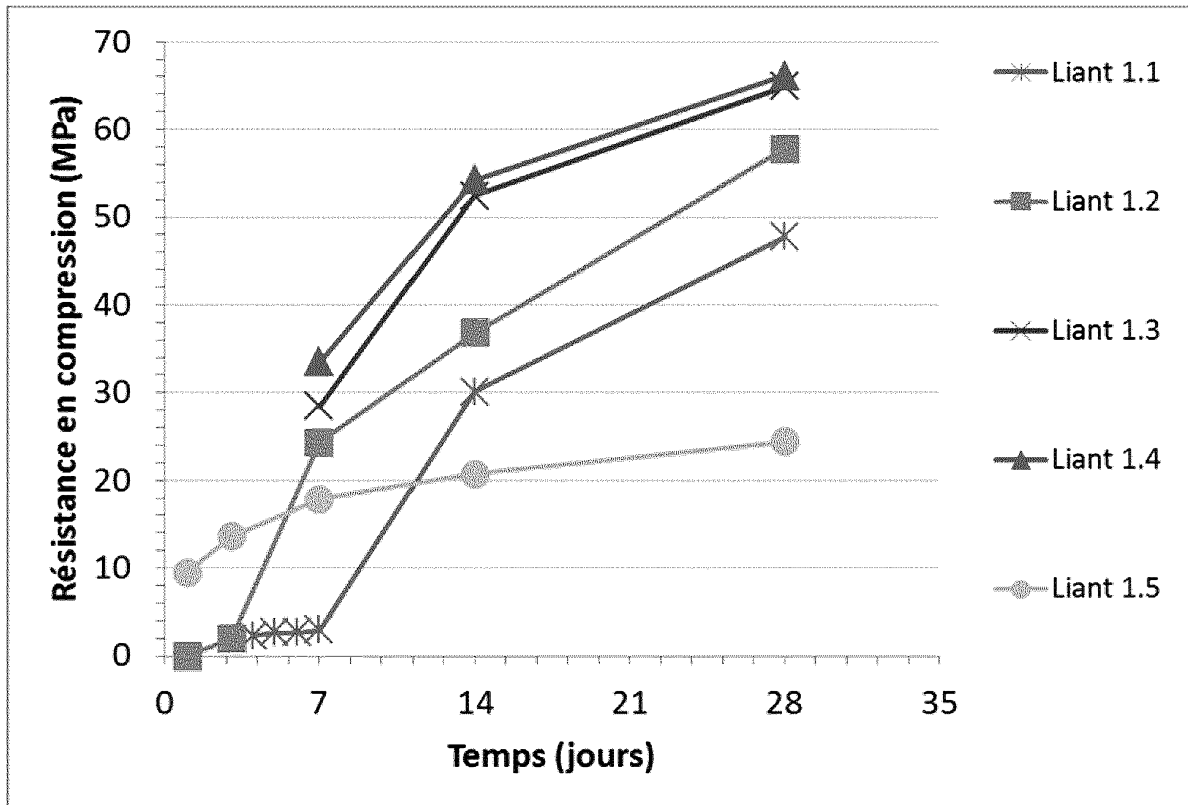


Figure 1

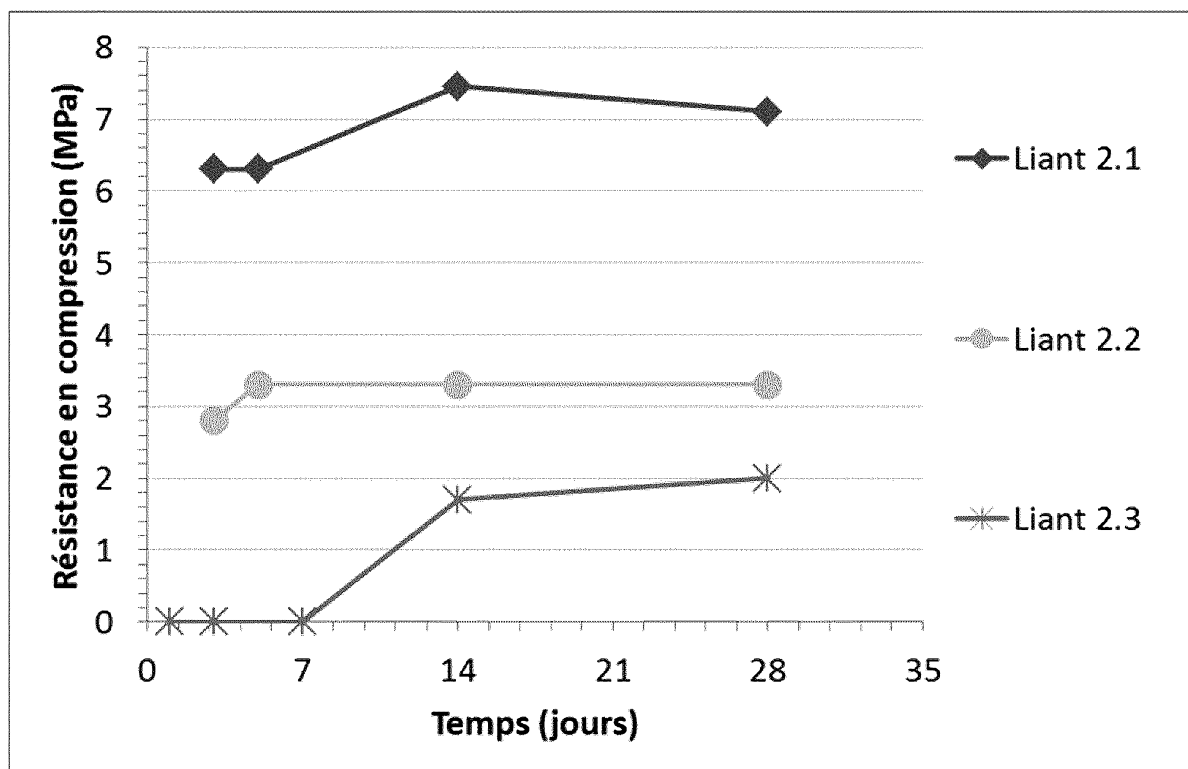


Figure 2

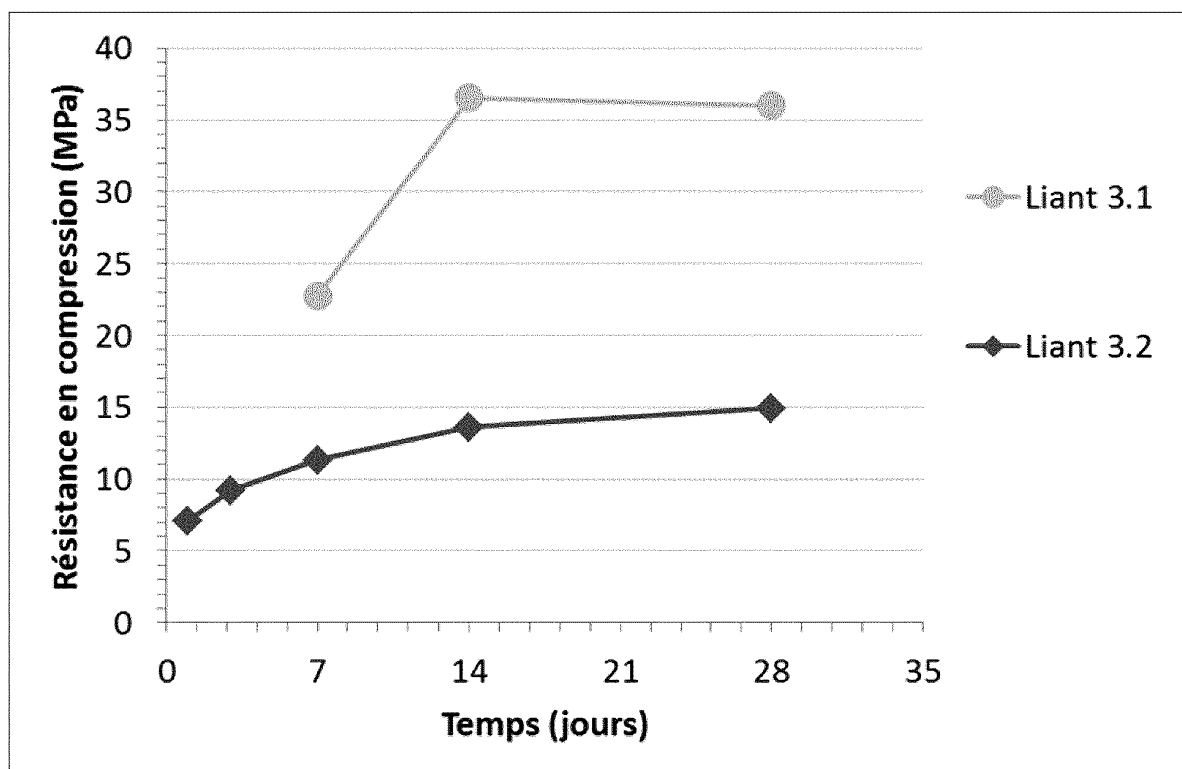


Figure 3

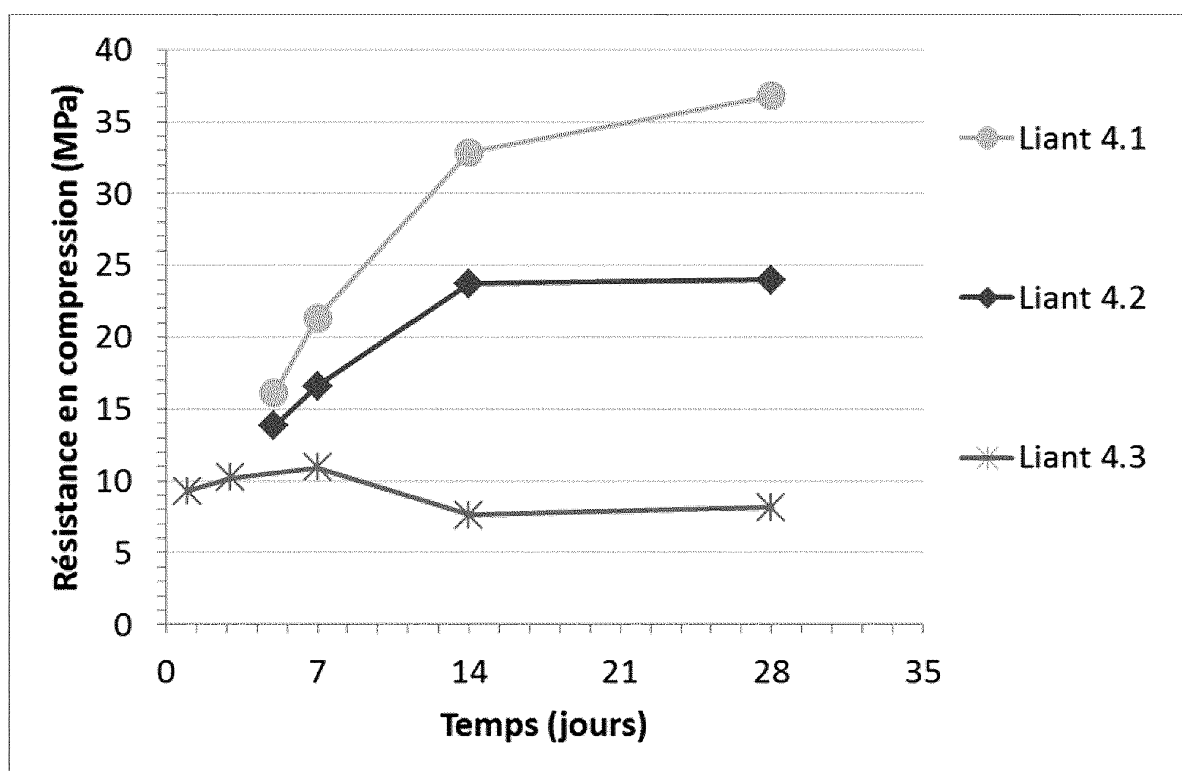


Figure 4

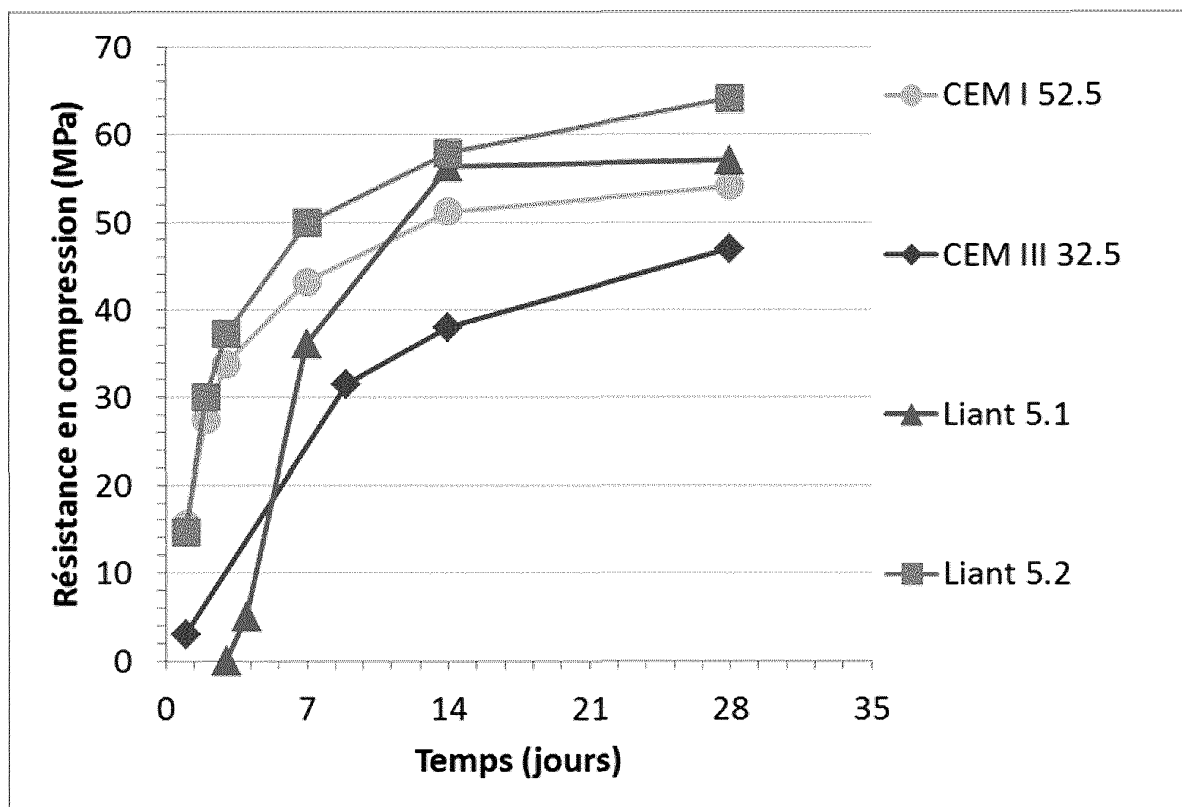


Figure 5

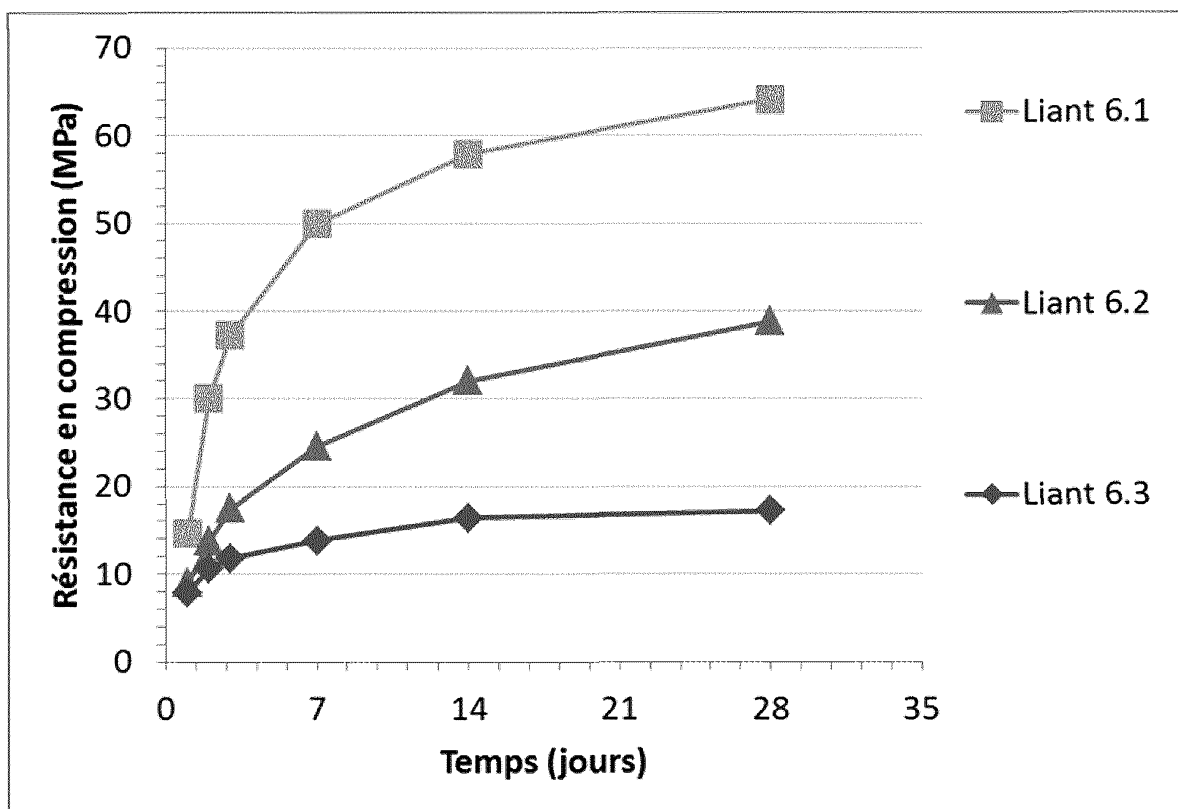


Figure 6

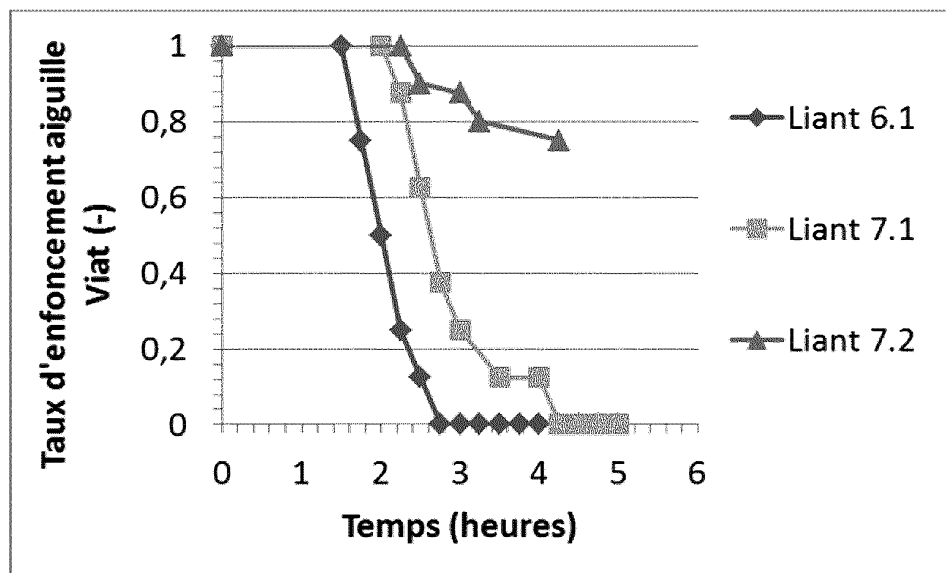


Figure 7

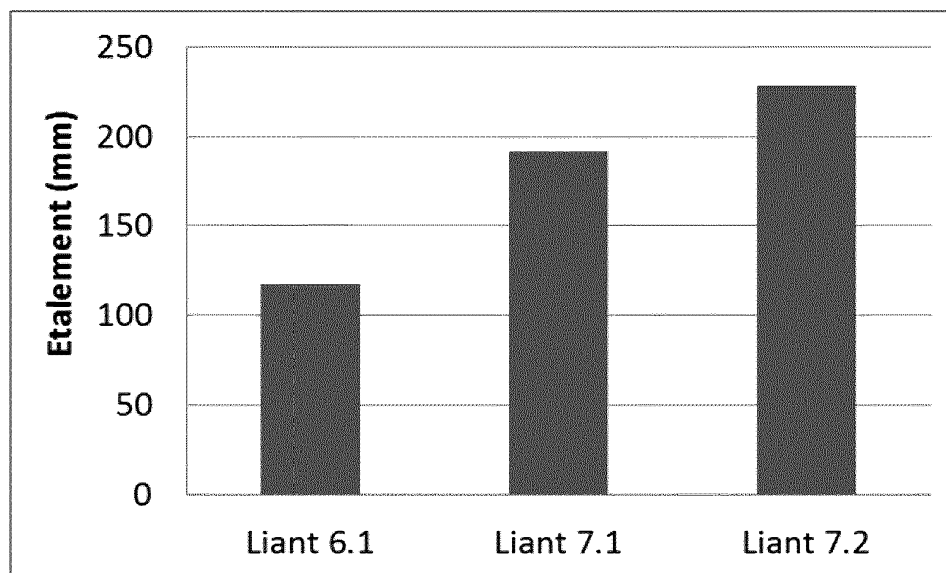


Figure 8

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

US 5 082 501 A (KURZ FREDRIK W A [SE]) 21 janvier 1992 (1992-01-21)

US 5 553 670 A (COWAN KENNETH M [US]) 10 septembre 1996 (1996-09-10)

US 2011/232532 A1 (RAMME BRUCE W [US] ET AL) 29 septembre 2011 (2011-09-29)

WO 2010/130582 A2 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; MELCHART MICHAEL [DE]; KLINGER MARIA KATH) 18 novembre 2010 (2010-11-18)

EP 1 188 727 A1 (CIE DU SOL [FR]) 20 mars 2002 (2002-03-20)

KR 2013 0128559 A (KOREA INST CONSTRUCTION TECH [KR]) 27 novembre 2013 (2013-11-27)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

EP 2 514 727 A2 (CONSOLIS TECHNOLOGY OY AB [FI]) 24 octobre 2012 (2012-10-24)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT