

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

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

**2 485 949**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 14877**

(54) Aides de broyage pour matériaux cristallins et plus particulièrement pour liants hydrauliques, et méthodes de broyage les utilisant.

(51) Classification internationale (int. Cl. 3). B 02 C 23/06; C 04 B 7/54 // C 07 C 91/08, 91/12.

(22) Date de dépôt..... 1<sup>er</sup> juillet 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° 1 du 8-1-1982.

(71) Déposant : Société anonyme dite : MANUFACTURE DE PRODUITS CHIMIQUES PROTEX,  
résidant en France.

(72) Invention de : Alain Aymard et Christian Joseph.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Germain et Maureau,  
Le Britannia - Tour C, 20, bd E.-Déruelle, 69003 Lyon.

La présente invention concerne des aides de broyage ou agents de mouture pour matériaux cristallins et plus particulièrement pour les liants hydrauliques tels que ciment, clinker de ciment et gypse.

5 Les ciments Portland ou ciments artificiels sont élaborés à partir d'un mélange intime de matériaux calcaires (constitués principalement par du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ ) et de matériaux argileux (composés naturels de silice, d'alumine, de fer et d'autres minéraux) 10 finement divisés. Ce mélange est progressivement porté à une température voisine de 1500°C puis brusquement refroidi. Au cours de ces opérations s'enchainent des transformations physiques et des réactions chimiques qui sont principalement des réactions de déshydratation, 15 de décomposition de l'argile, de décarbonatation et enfin de clinkérisation. Il en résulte un clinker dont les principaux constituants chimiques sont des silicates et aluminates de calcium. Le clinker est alors broyé finement avec addition d'environ 2 à 5 % de gypse, ou d'une autre 20 forme de sulfate de calcium en vue d'obtenir des propriétés de prise souhaitées, pour donner le ciment également appelé ciment Portland ou ciment artificiel.

L'énergie requise pour le broyage industriel de mélange de clinker et de gypse pour produire du ciment et 25 dans le broyage ultérieur du ciment, augmente directement avec la finesse du ciment, et quand le clinker est réduit en particules anormalement fines l'énergie requise devient disproportionnellement élevée. Des investigations microscopiques ont montré que cette consommation disproportionnée d'énergie était due à la tendance des fines particules à coller les unes aux autres et à former sur les masses de broyage (qui sont le plus souvent des boulets d'acier) et sur les parois internes du broyeur, un dépôt. 30 Un dépôt similaire recouvre également les particules les plus grosses du clinker ce qui les protège de l'action des masses de broyage. Cette tendance des fines particules à adhérer les unes aux autres et à former des dépôts 35

pendant les opérations de broyage du ciment et des matériaux cristallins ou similaires, est attribuée à la rupture du réseau des minéraux (destruction des liaisons ioniques) d'où il résulte que les forces de valence résiduelle ainsi développées agissent sur la surface des particules de poudre. De telles forces produisent une attraction entre les particules qui devient de plus en plus prononcée à mesure que la finesse augmente. Le résultat de l'action des fines particules décrite précédemment conduit celles-ci à être broyées à une finesse excessive pendant que des particules plus grosses restent non broyées, en plus de la consommation disproportionnée d'énergie vue précédemment.

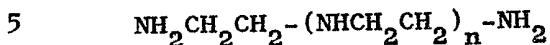
Ainsi, les cimenteries et les centres de broyage souhaitent-ils pouvoir disposer de méthodes de broyage consommant moins d'énergie tout en réduisant si possible les temps de broyage, et en obtenant une répartition plus uniforme en granulométrie.

Il y a déjà eu de nombreuses tentatives en vue de réduire les forces résiduelles à la surface des particules pendant les opérations de broyage. Ainsi un certain nombre de substances ont-elles été proposées en tant qu'aides de broyage ou agents de mouture. Ces substances connues antérieurement, soit exigent pour être réellement efficaces une dose d'emploi beaucoup trop importante, soit sont relativement coûteuses. Tout ceci constitue donc une objection sérieuse à leur emploi dans le broyage du clinker ou du ciment qui est un produit bon marché avec un prix de revient très sensible aux augmentations du coût de production.

La demanderesse a découvert que l'addition de certaines substances très peu couteuses (résidus ou sous produits de fabrication de l'industrie chimique) aux matériaux cristallins devant être broyés facilite ce broyage, empêche les particules fines d'adhérer les unes aux autres, et de former des dépôts.

Elle a en particulier découvert les propriétés in-

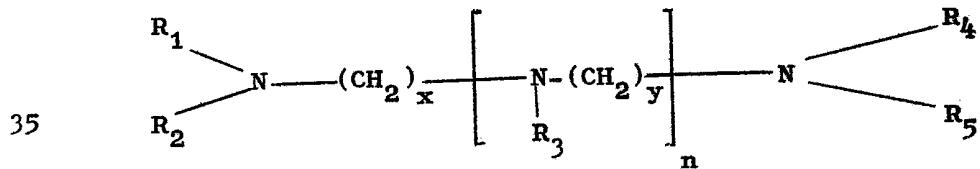
téressantes, comme aides de broyage, de certains sous-produits de la fabrication des amino-alkoxyamines et de leurs dérivés supérieurs. On sait que la fabrication de ces produits à partir de polyamines de formule générale :



dans laquelle  $n$  est un nombre entier entre 0 et 5, permet d'obtenir non seulement des dérivés monoalkoxylés, mais aussi des dérivés plus ou moins fortement alkoxyllés dont la proportion varie bien naturellement d'un procédé à 10 l'autre. Ces composés étaient jusqu'à présent considérés comme des sous-produits difficilement utilisables en raison notamment de leur couleur très foncée et de leur peu d'intérêt pour d'autres synthèses.

L'utilisation de ces produits comme aides de broyage ou 15 agents de mouture de liants hydrauliques ou matériaux cristallins similaires tels que ciments, clinker de ciment et gypse améliore les opérations de broyage en empêchant les particules fines de coller les unes aux autres et de former un dépôt sur les masses de broyage. Les particules les plus 20 grosses sont plus rapidement broyées, sans broyage supplémentaire pour les particules fines, et la finesse désirée est obtenue plus rapidement qu'auparavant. On obtient donc une réduction sensible de l'énergie consommée et/ou une réduction sensible dans le temps requis pour l'opération de 25 broyage, et il est ainsi possible de broyer les matériaux à un haut degré de finesse en un temps donné et d'obtenir une répartition plus uniforme en granulométrie.

C'est ainsi que la présente invention a pour objet 30 des aides de broyage pour matériaux cristallins, plus particulièrement pour les liants hydrauliques tels que ciment, clinker de ciment et gypse, du type polyamines polyalkoxy-lés ou leurs mélanges de formule générale :



n étant un nombre entier de 0 à 5  
 x étant un nombre entier entre 2 et 6  
 y étant un nombre entier entre 2 et 6

dans laquelle :

- 5       $R_1$  est . un groupe  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$   
        . un groupe  $-\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$
- ou . un groupe  $-\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$
- 10      $R_2$  est . un atome d'hydrogène  
        . un groupe  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$   
        . un groupe  $-\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$
- ou . un groupe  $-\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$
- 15      $R_3$  est . un atome d'hydrogène  
        . un groupe  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$   
        . un groupe  $-\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$
- ou . un groupe  $-\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$
- 20      $R_4$  est . un atome d'hydrogène  
        . un groupe  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$   
        . un groupe  $-\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$
- ou . un atome d'hydrogène  
        . un groupe  $-\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$
- 25      $R_5$  est . un atome d'hydrogène  
        . un groupe  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$   
        . un groupe  $-\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$
- ou . un atome d'hydrogène  
        . un groupe  $-\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$

Ces types de sous-produits étant généralement solides à température ambiante, et bien que miscibles à l'eau,

peuvent être convertis en sels hydrosolubles avec des acides tels que par exemple l'acide acétique selon la technique antérieure (cf. brevets américains 2 857 286 et 3 094 425) ou plus particulièrement avec un mélange 5 résiduel d'acides mono et dibutylphosphorique qui apporte également des propriétés anti-corrosives contrairement à l'acide acétique.

L'invention concerne également une méthode de broyage de matériaux cristallins tels que ciment, clin-ker et gypse selon laquelle on introduit dans le broyeur 10 les dits matériaux cristallins et une très faible quantité d'aides de broyage.

De très bons résultats sont déjà obtenus quand la 15 quantité utilisée est aussi faible que 0,005 partie pour cent (ppc) en sec (à 100 %) en poids des matériaux devant être broyés, mais il est préférable d'utiliser des doses aux environs de 0,015 partie pour cent en sec en poids des matériaux à broyer, la quantité utilisée augmentant avec l'augmentation de la finesse désirée. De faibles 20 améliorations supplémentaires étant obtenues quand la quantité d'aides de broyage selon l'invention dépasse 0,03 partie pour cent en sec en poids des matériaux à traiter.

Les aides de broyage selon l'invention peuvent être 25 introduits :

- ou dans le broyeur sous forme de solution aqueuse plus ou moins diluée pour permettre une répartition la plus uniforme possible, soit en totalité au départ du broyage, soit progressivement en cours de broyage ;

- 30 - ou sous forme de pulvérisation sur les matériaux devant être broyés avant introduction dans le broyeur.

La présente invention sera d'ailleurs mieux comprise à l'aide des exemples suivants qui décrivent, de façon non limitative, les améliorations obtenues à l'aide 35 des aides de broyage selon l'invention.

Dans ces exemples, les parties pour cent (ppc) sont en poids, sauf indications contraires. Nous avons toujours

opéré avec le même type de clinker Portland, dont la ré-partition granulométrique était définie et constante. Les opérations de broyage ont été effectuées à l'aide d'un broyeur de laboratoire constitué de jarres tournantes à 74 tours par minute et pouvant contenir des billes de broyage. Le rapport entre le poids de clinker chargé et celui des billes de broyage était de 1 à 10.

Exemple 1

On effectue le broyage pendant 110 minutes de mé-langes de clinker Portland avec 3,5 % de gypse et contenant 0,02 ppc en sec (à 100 %) par rapport au clinker, de divers produits, introduits en totalité au départ du broyage, testés en tant qu'aides de broyage.

- deux produits sont des aides de broyage connus antérieurement : le produit A est de la triéthanolamine, et le produit B est du phénol. La triéthanolamine est utilisée sous forme de solution aqueuse à 60 % et le phénol est utilisé sous forme de solution hydroalcoolique 50/50 à 50 %.

- deux produits selon l'invention : ce sont des résidus de la fabrication de l'aminoéthyléthanolamine ayant comme composition en poids :

	Produit C	Produit D
25		
Dérivé monoéthoxylé de l'éthylène diamine	9 %	0 %
Dérivé diéthoxylé de l'éthylène diamine	45 %	48 %
30		
Dérivé triéthoxylé de l'éthylène diamine	25 %	27 %
Dérivé tétraéthoxylé de l'éthylène diamine	21 %	25 %

et utilisés sous forme de solutions aqueuses à 50 %.  
35 Un essai de broyage pendant 120 minutes sans additif sert de témoin. A la fin du broyage on détermine :  
- la surface spécifique de Blaine de la poudre obtenue selon la norme NF P 15-442 (Liants hydrauliques :

mesure de la surface spécifique par le perméabilimètre de Blaine).

De plus, on note :

- l'aspect des parois internes du broyeur ainsi

5 que l'encrassement des billes de broyage selon la notation suivante :

10 5 - dépôt très important et billes très fortement encrassées

4 - dépôt important et billes fortement encrassées

15 3 - dépôt peu important et billes faiblement encrassées

2 - léger dépôt et billes légèrement encrassées

1 - très léger dépôt et billes pratiquement pas encrassées

20 15 0 - aucun dépôt et billes non encrassées.

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant. Nous avons également effectué des déterminations sur un ciment Portland artificiel du commerce désigné symboliquement "CPA 55" selon la norme NF P 15 301 (Liants hydrauliques - définition, classification et spécification des ciments).

	ADDITIF	Temps de broyage	Surface spécifique de Blaine	aspect des parois internes et encrassement des billes
25	Néant	120 mn	3505 cm <sup>2</sup> /g	5
	Produit A	110 mn	3963 cm <sup>2</sup> /g	4
	Produit B	110 mn	4032 cm <sup>2</sup> /g	4
	Produit C	110 mn	4141 cm <sup>2</sup> /g	3
30	Produit D	110 mn	4366 cm <sup>2</sup> /g	2

Pour le "CPA 55" du commerce, la surface spécifique de Blaine a été trouvée à 3460 cm<sup>2</sup>/g.

35 Comme il apparaît clairement dans ce tableau, les effets d'aides de broyage qu'on peut obtenir des produits C et D suivant l'invention sont plus importants que ceux obtenus avec les aides de broyage connus antérieurement.

- à temps de broyage constant, les surfaces spécifiques de Blaine sont plus élevées, les dépôts sur les parois du broyeur et l'encrassement des billes de broyage sont nettement diminués.

5 - de plus, l'augmentation très sensible des surfaces spécifiques de Blaine des clinkers adjuvés en utilisant un temps de broyage inférieur à celui du clinker non adjuvé montre nettement que le rendement du broyeur est plus élevé lorsqu'on utilise comme aide de broyage 10 les résidus selon l'invention.

#### Exemple 2

On effectue des essais de rupture par compression sur mortier normal ( $\frac{E}{C} = 0,50$ ) selon la norme NF P 15 403 en utilisant comme liants les ciments obtenus dans l'exemple n° 1.

15 - ciment non traité (témoin) : mélange clinker Portland avec 3,5 % de gypse broyé pendant 120 minutes sans additif.

20 - ciment a : mélange clinker Portland avec 3,5 % de gypse broyé pendant 110 minutes avec produit A (aide de broyage connu antérieurement).

- ciment b : mélange clinker Portland avec 3,5 % de gypse broyé pendant 110 minutes avec produit B (aide de broyage connu antérieurement).

25 - ciment c : mélange clinker Portland avec 3,5 % de gypse broyé pendant 110 minutes avec le produit C selon l'invention.

30 - ciment d : mélange clinker Portland avec 3,5 % de gypse broyé pendant 110 minutes avec le produit D selon l'invention.

Les essais mécaniques ont été effectués selon la norme NF P 15 451 sur éprouvettes prismatiques selon la norme NF P 15 401.

	ADDITIF	Liant	Contraintes de rupture à la compression - Rc en bars		
			à 1 jour	à 2 jours	à 28 jours
5	Néant (Non traité)	Ciment non traîné (témoin)	64	152	330
10	Produit A	Ciment a	90	192	438
	Produit B	Ciment b	92	198	452
	Produit C	Ciment c	94	225	510
	Produit D	Ciment d	99	248	530

Comme on peut le constater d'après ce tableau,

15 l'emploi comme aide de broyage des résidus selon l'invention permet d'obtenir pour les ciments résultants de meilleures résistances à la compression :

- que le ciment résultant du broyage de clinker et de gypse sans additif (non adjuvé)

20 - que les ciments résultant de broyage de clinker et de gypse traité avec des aides de broyage connus antérieurement.

Il est à noter que par rapport aux aides de broyage connus antérieurement, l'emploi comme aide de broyage 25 des résidus selon l'invention, confère une augmentation de résistance plus importante à 28 jours. Cela est très important car cette résistance est en rapport avec la résistance finale.

#### Exemple 3

30 On prépare un sel de résidu de la fabrication de l'aminoéthyléthanolamine de la façon suivante :

86 g de résidu D dont la composition en poids est donnée dans l'exemple 1 est neutralisé à pH 7,5 par 240 g d'acides mono- et dibutylphosphoriques de récupération.

35 Cette réaction exothermique donne un produit liquide de couleur brun-noir complètement soluble dans l'eau en toute proportion. On ajuste son extrait sec à  $65 \pm 1,5 \%$ .

On obtient un produit final stable au gel, de viscosité à 20-25°C. d'environ 140 cps et de densité environ 1,105. On le désigne comme produit D<sub>1</sub>.

Exemple 4

5        On prépare un autre sel de résidu de la fabrication de l'aminoéthyléthanolamine de la façon suivante :

- 179 g du résidu C dont la composition en poids est donnée dans l'exemple 1 est neutralisé à pH 7 par 200 g d'acide acétique 50 % de récupération.

10      Cette réaction exothermique donne un produit liquide de couleur brun foncé, complètement soluble dans l'eau en toute proportion. On ajuste son extrait sec à 50 + 2 %. On obtient un produit final stable au gel, de viscosité à 20-25°C d'environ 60 cps et de densité environ 1,115. On le désigne comme produit C<sub>1</sub>.

Exemple 5

20      On effectue le broyage pendant 100 minutes de mélanges de clinker Portland avec 2 % de gypse, et contenant 0,015 ppc en sec (à 100 %) par rapport au clinker de divers produits, introduits partiellement au départ : 0,075 ppc, le restant soit 0,075 ppc étant introduit à la moitié du broyage, testés en tant qu'aide de broyage.

25      - un produit est un aide de broyage connu antérieurement : l'acétate de triéthanolamine. Cet acétate de triéthanolamine est utilisé sous forme de solution aqueuse à 60 % et désigné comme produit A<sub>1</sub>.

30      - deux produits selon l'invention ; ce sont des sels de résidus de la fabrication de l'aminoéthyléthanolamine préparés dans les exemples n° 3 et 4 : produit D<sub>1</sub> et produit C<sub>1</sub>.

35      Un essai de broyage pendant 120 minutes sans additif sert de témoin. A la fin de différentes opérations de broyage on détermine les mêmes caractéristiques que dans l'exemple n° 1.

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

ADDITIF	Temps de broyage	Surface spécifique de Blaine	aspect des parois internes du broyeur et encrassement des billes
Néant	120 mn	3550 cm <sup>2</sup> /g	5
Produit A 1	100 mn	4050 cm <sup>2</sup> /g	3
Produit C 1	100 mn	4140 cm <sup>2</sup> /g	2
Produit D 1	100 mn	4199 cm <sup>2</sup> /g	2

Comme il apparaît clairement dans ce tableau, les effets d'aide de broyage qu'on peut obtenir à l'aide des produits C 1 et D 1 suivant l'invention sont plus importants que ceux obtenus avec un aide de broyage connu antérieurement.

- à temps de broyage constant les surfaces spécifiques de Blaine sont plus élevées, les dépôts sur les parois du broyeur et l'encrassement des billes de broyage sont diminués.

- de plus, l'augmentation très sensible des surfaces spécifiques de Blaine des clinkers adjuvés en utilisant un temps de broyage inférieur à celui du clinker non adjuvé montre nettement que le rendement du broyage est plus élevé lorsqu'on utilise comme aide de broyage les sels de résidus selon l'invention.

#### Exemple 6

On effectue des essais de rupture par compression sur mortier normal ( $E_c = 0,50$ ) selon la norme NF P 15 403 en utilisant comme liant les ciments obtenus dans l'exemple n° 5.

- ciment non traité (témoin) : mélange clinker Portland avec 2 % de gypse broyé pendant 120 minutes sans additif.

- ciment a\_1 : mélange clinker Portland avec 2 % de gypse broyé pendant 100 minutes avec produit A 1 (aide de broyage connu antérieurement).

- ciment c\_1 : mélange clinker Portland avec 2 %

de gypse broyé pendant 100 minutes avec produit C 1 selon l'invention.

- ciment d 1 : mélange clinker Portland avec 2 % de gypse broyé pendant 100 minutes avec produit D 1 selon l'invention.

Les essais mécaniques ont été effectués selon la norme NF P 15 451 sur éprouvettes prismatiques selon la norme NF P 15 401 de la même façon que dans l'exemple 2.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

15	ADDITIF	LIANT	Contraintes de rupture à la compression - Rc en bars		
			à 1 jour	à 2 jours	à 28 jours
Néant (non traité)	Ciment non traité (témoin)	68	158	340	
Produit A 1	Ciment a 1	96	210	460	
Produit C 1	Ciment c 1	99	246	528	
Produit D 1	Ciment d 1	105	252	540	

Comme on peut le constater d'après ce tableau, l'emploi comme aide de broyage des sels des résidus selon l'invention permet d'obtenir pour les ciments résultants de meilleures résistances à la compression :

- que le ciment résultant de broyage de clinker et de gypse sans additif (non adjuvé).

- que les ciments résultant de broyage de clinker et de gypse traités avec des aides de broyage connus antérieurement.

Il est à noter que par rapport aux aides de broyage connus antérieurement, l'emploi comme aides de broyage des sels des résidus selon l'invention, confère une augmentation plus importante à 28 jours. Cela est très impor-

tant car cette résistance est en rapport avec la résistance finale.

Exemple 7

On prépare le sel des sous-produits provenant de  
5 l'oxybutylénation de la propylène diamine de la façon suivante :

200 g de sous-produits oxybutylés de la propylène-diamine sont neutralisés à pH  $\approx$  7 par 205 g d'acide acétique 50 % de récupération.

10 Cette réaction exothermique donne un produit liquide de couleur brun foncé, soluble dans l'eau en toute proportion. On ajuste son extrait sec à 50  $\pm$  2 %. On le désigne comme produit E 1.

Exemple 8

15 On prépare le sel des sous-produits provenant de l'oxypropylénation de la tétraéthylène pentamine de la façon suivante : 117 g de sous-produits oxypropylénés de la tétraéthylène-pentamine sont neutralisés à pH  $\approx$  7,5 par 288 g d'acides mono et dibutylphosphoriques de récupération.

20 Cette réaction exothermique donne un produit liquide de couleur brun noir soluble dans l'eau en toute proportion. On ajuste son extrait sec à 60  $\pm$  2 %. On le désigne comme produit F 1.

Exemple 9

On effectue le broyage de la même façon que dans l'exemple 5 de mélanges de clinker Portland avec 2 % de gypse, mais les divers produits testés en tant qu'aides de broyage sont introduits progressivement dans le 30 broyeur, en quantités déterminées à des intervalles de temps fixés à l'avance après le début du broyage. Exprimées en ppc en sec (à 100 %) par rapport au clinker les quantités introduites seront telles qu'après :

- . 10 minutes de broyage elles soient de 0,004
- 35 . 25 minutes de broyage elles soient de 0,008
- . 50 minutes de broyage elles soient de 0,016

Les divers produits testés en tant qu'aides de

broyage sont successivement :

- un produit connu antérieurement ; le produit A 1 de l'exemple 5 (solution aqueuse à 60 % d'acétate de triéthanolamine)
- 5        • deux produits suivant l'invention ; ce sont :
  - d'une part le sel des sous-produits de l'oxybutylénation de la propylènediamine préparé dans l'exemple 7 : produit E 1
  - d'autre part le sel des sous-produits de l'oxypropylénation de la tétraéthylène pentamine préparé dans l'exemple 8 : produit F 1.

10        Un essai de broyage pendant 120 minutes sans additif sert de témoin.

- A la fin des différentes opérations de broyage  
 15        on détermine :
- la surface spécifique de Blaine de la poudre obtenue selon la norme NF P 15 442 (Liants hydrauliques : mesure de la surface spécifique par le perméabilimètre de Blaine)
  - 20        - l'aspect des parois internes du broyeur ainsi que l'encrassement des billes de broyage selon la notation utilisée dans l'exemple 1.

Les résultats sont présentés dans la tableau suivant :

25

ADDITIF	Temps de broyage	Surface spécifique de Blaine	Aspect des parois internes du broyeur et encrassement des billes
Néant	120 mn	3550 cm <sup>2</sup> /g	5
Produit A 1	100 mn	4100 cm <sup>2</sup> /g	3-2
Produit E 1	100 mn	4250 cm <sup>2</sup> /g	2-1
Produit F 1	100 mn	4320 cm <sup>2</sup> /g	2-1

30

35        Comme il apparaît clairement dans ce tableau, les effets d'aides de broyage qu'on peut obtenir à l'aide des

produits E 1 et F 1 suivant l'invention sont plus importants que ceux obtenus avec un aide de broyage connu antérieurement :

- à temps de broyage constant les surfaces spécifiques de Blaine sont plus élevées, les dépôts sur les parois du broyeur et l'encrassement des billes de broyage sont très nettement diminués.

- de plus, l'augmentation très sensible des surfaces spécifiques de Blaine des clinkers adjuvés en utilisant un temps de broyage inférieur à celui du clinker non adjuvé montre nettement que le rendement du broyage est plus élevé lorsqu'on utilise comme aide de broyage les sels des sous-produits selon l'invention.

#### Exemple 10

15 On effectue des essais de rupture par compression sur mortier normal ( $\frac{E}{C} = 0,50$ ) selon la norme NF P 15 403

en utilisant comme liant les ciments obtenus dans l'exemple précédent :

- ciment non traité (témoin) : mélange clinker Portland avec 2 % de gypse broyé pendant 120 minutes sans additif.

- ciment a 2 : mélange clinker Portland avec 2 % de gypse broyé pendant 100 minutes avec produit A 1 (aide de broyage connu antérieurement) et selon le mode de broyage de l'exemple 9.

- ciment e 2 : mélange clinker Portland avec 2 % de gypse broyé pendant 100 minutes avec produit E 1 (selon l'invention) et selon le mode de broyage de l'exemple 9.

30 - ciment f 2 : mélange clinker Portland avec 2 % de gypse broyé pendant 100 minutes avec produit F 1 (selon l'invention) selon le mode de broyage de l'exemple 9.

Les essais mécaniques ont été effectués selon la norme NF P 15 451 sur éprouvettes prismatiques selon la norme NF P 15 401 de la même façon que dans les exemples 2 et 5.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

ADDITIF	LIANT	Contraintes de rupture à la compression - Rc en bars			
		à 1 jour	à 2 jours	à 28 jours	
5	Néant (non traité)	Ciment non traité (témoin)	68	158	340
	Produit A 1	Ciment a 2	100	215	470
	Produit E 1	Ciment e 2	106	250	538
	Produit F 1	Ciment f 2	115	262	550
10					

Comme on peut le constater d'après ce tableau, l'emploi comme aide de broyage des sels de sous-produits selon l'invention permet d'obtenir pour les ciments ou liants résultants de meilleures résistances à la compression :

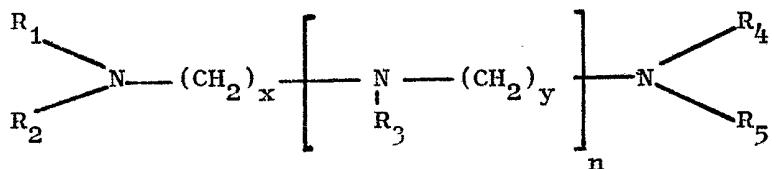
- que le ciment ou liant résultant du broyage de clinker et de gypse sans additif (non adjuvé)
- que les ciments ou liants résultant du broyage de clinker et de gypse traité avec des aides de broyage connus antérieurement.

Il est à noter que par rapport aux aides de broyage connus antérieurement, l'emploi comme aide de broyage des sels des sous-produits selon l'invention confère une augmentation plus importante à 28 jours. Cela est important, cette résistance est en rapport avec la résistance finale.

Bien entendu diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux procédés ou dispositifs qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs, sans sortir du cadre de l'invention.

- REVENDICATIONS -

1 - Aides de broyage pour matériaux cristallins, plus particulièrement pour liants hydrauliques tels que : ciment, clinker et gypse, caractérisés en ce qu'ils présentent la formule générale :



10 ou

n est un nombre entier entre 0 et 5

x est un nombre entier entre 2 et 6

y est un nombre entier entre 2 et 6

et dans laquelle :

15 .  $R_1$  est :

- un groupe  $-CH_2-CH_2-OH$

- un groupe  $-CH_2-CH(OH)CH_3$

ou - un groupe  $-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_3$

20

.  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$  identiques ou différents (partiellement ou en totalité) sont :

- un atome d'hydrogène

- un groupe  $-CH_2-CH_2-OH$

- un groupe  $-CH_2-CH(OH)CH_3$

ou - un groupe  $-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_3$

25

30 2 - Aides de broyage selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils sont utilisés sous forme de solutions ou de dispersions aqueuses.

35 3 - Aides de broyage selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils sont utilisés sous forme de leurs sels hydrosolubles.

4 - Aides de broyage selon la revendication 3, caractérisés en ce que l'agent neutralisant est un mélange

résiduel d'acides mono et dibutylphosphoriques

5 - Aides de broyage selon la revendication 3, caractérisés en ce que l'agent neutralisant est un acide acétique de récupération.

5      6 - Méthode de broyage de matériaux cristallins tels que ciment, clinker, et gypse, caractérisée en ce qu'elle consiste à introduire dans un broyeur les matériaux cristallins, et un aide de broyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, à des doses allant de 0,005 à 0,05 partie pour cent en sec (à 100 %) en poids par rapport aux matériaux devant être broyés.

10     7 - Méthode de broyage selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'aide de broyage est introduit en totalité au départ de l'opération de broyage.

15     8 - Méthode de broyage selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'aide de broyage est introduit partiellement au départ, le restant étant introduit au cours de l'opération de broyage.

20     9 - Méthode de broyage de matériaux cristallins tels que ciment, clinker et gypse, caractérisée en ce qu'elle consiste à introduire dans un broyeur les matériaux cristallins, puis le broyage étant commencé, à introduire progressivement un aide de broyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, à des doses allant de 0,005 à 0,05 partie pour cent en sec (à 100 %) en poids par rapport aux matériaux devant être broyés.

25     10 - Méthode de broyage de matériaux cristallins tels que ciment, clinker et gypse, caractérisée en ce qu'elle consiste à pulvériser sur les matériaux devant être broyés, une solution ou une dispersion aqueuse d'un aide de broyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, à des dosages allant de 0,005 à 0,05 partie pour cent en sec (à 100 %) en poids par rapport aux matériaux devant être broyés avant introduction dans le broyeur.