

(18)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 090 707
B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet: **03.06.87**

(51) Int. Cl.⁴: **B 28 B 7/38**

(21) Numéro de dépôt: **83400553.0**

(22) Date de dépôt: **17.03.83**

(54) **Produit de démoulage pour liants hydrauliques.**

(38) Priorité: **25.03.82 FR 8205481**

(43) Date de publication de la demande:
05.10.83 Bulletin 83/40

(45) Mention de la délivrance du brevet:
03.06.87 Bulletin 87/23

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(56) Documents cités:
**BE-A- 851 521
DE-A-2 125 381
DE-B-1 962 444
FR-A-2 328 761
FR-A-2 487 848
US-A-1 967 830
US-A-2 932 576**

**CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 89, 1978, page
292, no. 184740h, Columbus, Ohio, US**

**CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 91, no. 2, juillet
1979, page 233, no. 8807t, Columbus, Ohio, US**

(73) Titulaire: **Société CHRYSO S.A.
Route d'Orléans B.P. No. 1
F-91380 Chilly Mazarin (FR)**

(72) Inventeur: **Couleau, Robert
F-23140 Parsac (FR)
Inventeur: Guicquero, Jean-Pierre
1777 Route de Pantaurel
F-31120 Labarte sur Leze (FR)**

(74) Mandataire: **Ravina, Bernard
Cabinet Bernard RAVINA 24, boulevard Riquet
F-31000 Toulouse (FR)**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne un produit de démoulage pour les liants hydrauliques tels que les bétons par exemple.

Il est connu dans le moulage des pièces en béton par exemple d'enduire les surfaces des moules venant en contact avec le matériau de moulage d'un produit qui facilite le démoulage et permette d'obtenir un état de surface des pièces satisfaisants.

Les produits de démoulage actuellement utilisés sont essentiellement constitués suivant différentes formulations d'un mélange de solvants et de produits pétroliers auxquels sont ajoutés des principes actifs de démoulage (voir DE—B—1 962 444).

Il est également proposé des émulsions plus ou moins stables dans le temps comportant des pourcentages de produits pétroliers ou du graphite (voir US—A—2 932 576 et FR—A—2 487 848).

En outre la présence dans les dits produits de solvants et d'huiles pétrolières rend nécessaire un temps de séchage des surfaces démoulées avant toute autre opération de traitement des dites surfaces, telles que par exemple l'application de peintures qui en l'absence de séchage n'adhéreraient pas aux dites surfaces.

D'autres produits de démoulage visent à retarder la prise du ciment jusqu'à certaine profondeur, ceci à partir de la surface de contact avec le moule, en vue d'obtenir des surfaces à granulats apparents. (voir che. abs. vol 89 1978 page 292, no 1847 40 h et DE—A—2 125 381).

On connaît des agents de démoulage présentés sous la forme de solutions aqueuses (voir US—A—1 967 830, BE—A—851 521 et FR—A—2 328 761). Ces produits contiennent des acides organiques, des sels d'acides organiques, des esters d'acides méniraux ou des acides méniraux comme agent actif de démoulage.

La présente invention propose un produit de démoulage contenant des sels d'acide organiques dont l'efficacité de démoulage est accrue tout en permettant d'obtenir un état de surface des pièces satisfaisant et en évitant les problèmes de séchage.

A cet effet le produit de démoulage pour liant hydraulique destiné à enduire les surfaces de contact des moules avec le liant se caractérise essentiellement en ce qu'il est une solution aqueuse qui contient comme principe actif de démoulage un sel d'ammonium d'acide organique.

La lecture de la description ci-après d'une forme préférée de réalisation et non limitative de l'invention, dans laquelle les proportions et pourcentages sont donnés à titre d'exemple non limitatif, permet de mieux comprendre l'invention.

Les produits de démoulage à l'eau, selon l'invention, se composent de la combinaison d'un principe actif de démoulage qui a pour but le décollement des pièces fabriquées des parois du moule, d'un agent clarifiant antigel qui vient compléter la solubilité du principe actif et par augmentation de son dosage assurer la tenue au gel, d'un agent d'onctuosité qui coopère avec le précédent pour assurer une certaine épaisseur du film et sa continuité et de l'eau. Le principe actif de démoulage est un sel d'ammonium d'acide organique.

L'ammoniaque a été choisie en raison de la bonne solubilité des sels obtenus, de l'absence d'effets secondaires néfastes sur l'action du produit final, tels que retard de prise du liant en surface ou poudrage. En outre l'ammoniaque présente l'avantage d'un dégagement de gaz ammoniac lors de la saponification par l'ion calcium présent dans l'eau de gachage, le dit gaz ammoniac apportant une aide au démoulage.

La partie anionique du sel d'acide organique est constituée par un ou des acides organiques du groupe des acides carboxyliques ne renfermant pas plus d'une fonction hydroxyle par molécule.

Suivant d'une préférence on utilise des acides hydrocarbonnés saturés ou non à chaîne linéaire, ramifiées ou cyclique contenant au moins cinq atomes de carbone et de préférence de dix à trente.

Ces acides peuvent être des acides hexanoïques, décanoïdes, cyclohexylique, naphthéniques, néodécanoïques, abiétique, dodécanoïques, myristiques, capryliques, oléiques, palmitiques, pélagoniques, undecycliques, versatiques.

L'agent clarifiant antigel dont la fonction a été énoncée plus haut est hydroxy-éthyl-éther ou un mélange d'un tel composé de formule générale $R-(OCH_2 CH_2)_n OH$.

Ce composé est choisi parmi ceux où R représente une chaîne aliphatique ramifiée ou linéaire comportant un à six atomes de carbone, n pouvant varier de un à trois.

On peut avoir par exemple:

R=hexyl n=2: hexyl—diéthylène glycol

R=éthyl n=3: éthyl—triéthylène glycol

L'agent d'étalement soluble dans l'eau peut être choisi parmi les alcools gras éthoxyles.

Il peut être choisi parmi les dérivés celluloseux de bas poids moléculaires tel que hydroxy—éthyl—ether ou methoxy—ether, ou carboxy—methyl etc.

L'agent d'étalement peut également être choisi parmi les ester hydroxyles et/ou ethoxyles.

Le choix est effectué de préférence en tenant compte de l'incidence la plus réduite présentée par le composé au niveau de l'effet retardateur de la prise sur le liant.

Les essais effectués ont démontré que l'utilisation d'un éther permettait les meilleurs résultats.

L'ester choisi comme agent d'étalement est un dérivé d'un polyol tel que par exemple, glycérine, triméthylolpropane, pentaérythritol, etc..., qui est partiellement estérifié par un mono ou un diacide gras organique.

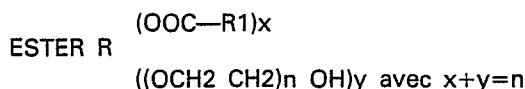
0 090 707

La ou les fonctions hydroxyles libres du polyol seront ethoxylées de façon à assurer une solubilité limitée du produit dans l'eau.

La formule générale est la suivante:

polyol R(OH)_n

5



10 L'agent d'onctuosité est constitué de polymères solubles à l'eau.

Ce peut être des dérivés cellulosiques tels que:

hydroxy—éthyl—éther

méthoxy—éther

carboxy—méthyl etc...

15 Ce peut être des polysaccharides linéaires ou un polyglycol à très haut poids moléculaire.

Le critère de choix du produit est celui de la plus faible action retardatrice sur la prise du liant hydraulique combiné avec le meilleur effet de lubrification.

De préférence, en sorte de donner au produit de démoulage une viscosité comprise entre un et deux degrés de l'échelle d'Engler, on utilise un polyglycol de longueur de chaîne très élevée qui a donné les

20 meilleurs résultats au cours des essais effectués.

Le choix du véhicule qui est l'eau est conditionné par son faible prix. Si l'eau a un degré de dureté trop fort par présence de calcium celle-ci peut être masquée par adjonction d'un agent à capacité sequestrante tel que éthylènediaminetétracétique ou acide nitrilotriacétique, etc...

25 Le dosage de l'agent séquestrant s'effectue à la quantité limite pour masquer le calcium présent dans l'eau en sorte qu'il ne modifie en rien les propriétés finales de la composition.

L'absence de ces agents peut nécessiter un surcroît d'agent clarifiant et leur excès peut entraîner un retard du durcissement du liant en surface ou même un poudrage.

Les proportions des composants énoncés ci-dessus peuvent se résumer selon la formulation suivante:

30	1—Acide (—s) organique (s)	2 à 10 grammes	pour 100 cm ³
	Ammoniaque	0,01 à 0,02 moles	pour 100 cm ³
	2—Hydroxy—éthyl éther	5 à 10 grammes	pour 100 cm ³
35	3—Ester hydroxyle	0,2 à 1 gramme	pour 100 cm ³
	4—Polyglycol	0,1 à 0,2 gramme	pour 100 cm ³
40	5—Eau	Complément suffisant	pour 100 cm ³

Afin d'éviter le transport de l'eau, le produit de démoulage peut être présenté sous une forme de concentré diluable dans la proportion de deux litres d'eau pour un litre de produit donnant trois litres de produit prêt à l'emploi.

45 La composition du concentré peut être la suivante:

	1—Acide (s) organique(s)	8 à 25 grammes	pour 100 cm ³
	Ammoniaque	0,03 à 0,06 moles	pour 100 cm ³
50	2—Hydroxy éthyl éther	8 à 25 grammes	pour 100 cm ³
	3—Ester hydroxyle	0,6 à 3 grammes	pour 100 cm ³
55	4—Polyglycol	0,3 à 0,6 grammes	pour 100 cm ³
	5—eau	Complément suffisant	pour 100 cm ³

Exemple de fabrication

60 50 grammes de colophanes sont dissous dans 60 grammes de butylglycol puis versés dans 500 cm³ d'eau contenant 0,14 mole d'ammoniaque.

On ajoute 6 grammes d'un ester hydroxyle et on complète à un litre avec une solution à 4% dans l'eau.

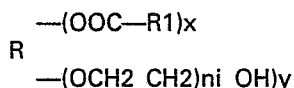
On obtient une solution aqueuse orangée, claire, limpide de point éclair supérieur à 80°C.

65 Le produit s'applique de toute manière connue à la brosse, au chiffon ou par pulvérisation sur toute surface non grasse du moule (fer, bois, béton)

Après environ une heure de séchage, le liant hydraulique peut être coulé.
Les surfaces des pièces démoulées sont exemptes de taches et on n'observe pas de phénomène de poudrage.

5 Revendications

1. Produit de démoulage pour liant hydraulique en solution aqueuse destiné à enduire les surfaces de contact des moules avec le liant caractérisé en ce que la solution aqueuse contient comme principe actif de démoulage un sel d'ammonium d'acide organique.
- 10 2. Produit de démoulage selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il contient au moins un agent clarifiant antigel par exemple hydroxy-éthyl éther de formule générale $R (OCH_2 CH_2)_n OH$.
3. Produit de démoulage selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il contient au moins un agent d'étalement qui est un ester d'acide organique.
4. Produit de démoulage selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il contient un agent d'onctuosité
15 qui est un polyglycol soluble dans l'eau, de longueur de chaîne très élevée, de sorte qu'à concentration de 1 à 2 g par litre, il porte la viscosité de la solution entre 1 et 2 degrés de l'échelle Engler.
5. Produit de démoulage selon la revendication 1 caractérisé en ce que le ou les acides organiques utilisés pour former le ou les sels d'ammonium est ou sont choisis parmi les acides carboxyliques ne refermant pas plus d'une fonction hydroxyle par molécule.
- 20 6. Produit de démoulage selon la revendication 5 caractérisé en ce que le ou les acides carboxyliques utilisés pour former le ou les sels d'ammonium, est ou sont un ou des acides hydrocarbonés, saturés ou non, à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique contenant au moins cinq atomes de carbone et de préférence de 10 à 30 atomes de carbone.
7. Produit de démoulage selon la revendication 2 caractérisé en ce que le ou le mélange
25 d'hydroxy-éthyl-éther constituant l'agent clarifiant antigel est ou sont choisis parmi les composés ou R représente une chaîne aliphatique ramifiée ou linéaire comportant un à six atomes de carbone, n pouvant varier de 1 à 3.
8. Produit de démoulage selon la revendication 3 caractérisé en ce que l'agent d'étalement est un ester dérivé d'un polyol.
- 30 9. Produit de démoulage selon la revendication 3 caractérisé en ce que l'agent d'étalement est un alcool ethoxylé soluble à l'eau d'une formule générale:



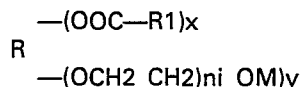
10. Produit de démoulage selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'à l'eau servant de véhicule est adjointe une proportion d'un agent séquestrant, par exemple l'acide nitrilotriacétique, dont la concentration dans la solution doit être choisie pour juste masquer le calcium présent dans l'eau.

40 Patentansprüche

1. Ausformprodukt für hydraulisches Bindemittel in wässriger Lösung, für die Beschichtung der Kontaktflächen der Formen mit dem Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung als
45 Ausformungswirkstoff ein Ammoniumsalz organischer Säure enthält.
2. Ausformungsprodukt gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen klärenden und frostschtzenden Wirkstoff enthält, zum Beispiel Hydroxy-Äthyl-Äther der allgemeinen Formel $R (OCH_2 CH_2)_n OH$.
3. Ausformungsprodukt gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen
50 Ausbreitwirkstoff enthält, der ein Ester von organischer Säure ist.
4. Ausformprodukt gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Schmierfähigkeitswirkstoff enthält, der ein wasserlösliches Polyglykol ist, mit sehr hoher Kettenlänge, sodass er bei einer Konzentration von 1 bis 2 g pro Liter die Viskosität der Lösung auf 1 bis 2 Grad der Engler-Skala bringt.
5. Ausformungsprodukt gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Säure bzw.
55 die organischen Säuren, die für die Bildung des Ammoniumsalzes oder der Ammoniumsalze verwendet werden, unter den Karboxylsäuren gewählt werden, die nicht mehr als eine Hydroxylfunktion pro Molekül enthalten.
6. Ausformungsprodukt gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die für die Bildung des bzw. der Ammoniumsalze verwendeten Karboxylsäure(n) eine oder mehrere gesättigte oder
60 ungesättigte kohlenwasserstoffhaltige Säuren ist bzw. sind, mit linearer Kette, verzweigt oder zyklisch, mit mindestens fünf Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 10 bis 30 Kohlenstoffatomen.
7. Ausformprodukt gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das bzw. die Hydroxyl-Äthyl-Äther-Gemisch(e), die den klärenden Frostschtzwirkstoff bilden, unter den Verbindungen gewählt wird bzw. werden, in denen R eine verzweigte oder lineare aliphatische Kette darstellt, die ein bis sechs
65 Kohlenstoffatome enthält, wobei n von 1 bis 3 schwanken kann.

8. Ausformprodukt gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Ausbreitwirkstoff ein aus einem Polyol abgeleiteter Ester ist.

9. Ausformprodukt gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Ausbreitwirkstoff ein wasserlöslicher Äthoxyalkohol mit der allgemeinen Formel:



10 ist.

10. Ausformprodukt gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dem als Träger dienenden Wasser ein Anteil eines sequestrierenden Wirkstoffes beigegeben wird, zum Beispiel nitrolotriazetische Säure, deren Konzentration in der Lösung so gewählt werden muss, dass das im Wasser vorhandene Kalzium gerade neutralisiert wird.

Claims

1. A mold stripping product for hydraulic binder in aqueous solution for coating the contact surfaces of molds with the binder, characterised in that the aqueous solution contains as active stripping ingredient an organic acid ammonium salt.

2. Mold stripping product according to claim 1, characterized in that it contains at least one anti-freeze clarifying agent, for example hydroxy-ethyl ether of the general formula R (OCH2 CH2)n OH.

3. Stripping product according to claim 1, characterized in that it contains at least one spreading agent which is an organic acid ester.

4. Stripping product according to claim 1, characterized in that it contains a lubricating agent which is a water soluble polyglycol, of very high chain lengths, so that at a concentration of 1 to 2 g per liter, it increases the viscosity of the solution between 1 and 2 of the Engler scale.

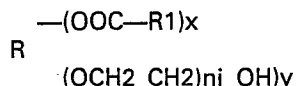
5. Stripping product according to claim 1, characterized in that the organic acid or acids used for forming the ammonium salt or salts is or are chosen from the carboxylic acids not containing more than one hydroxyl function per molecule.

6. Stripping product according to claim 5, characterized in that the carboxylic acid or acids used for forming the ammonium salt or salts is or are one or more hydrocarbonated acids, saturated or not, with linear, branched or cyclic chain containing at least five carbon atoms and preferably from 10 to 30 carbon atoms.

7. Stripping product according to claim 2, characterized in that the hydroxy-ethyl ether mixture or mixtures forming the anti-freeze clarifying agent is or are chosen from the compound where R represents a branched or linear aliphatic chain having one to six carbon atoms, n varying from 1 to 3.

8. Stripping product according to claim 3, characterized in that the spreading agent is an ester derived from a polygol.

9. Stripping product according to claim 3, characterized in that the spreading agent is a water soluble ethoxylated alcohol of the general formula:



10. Stripping product according to claim 1, characterized in that to the water serving as vehicle is added a proportion of a sequestrum-producing agent, for example nitrilotriacetic acid whose concentration in the solution must be chosen so as to just mask the calcium present in the water.