

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
15 août 2013 (15.08.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/117586 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C04B 24/00 (2006.01) C07C 213/08 (2006.01)
C04B 24/12 (2006.01) C04B 103/12 (2006.01)
C04B 24/16 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/052321

(22) Date de dépôt international :
6 février 2013 (06.02.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
12 51096 6 février 2012 (06.02.2012) FR

(71) Déposant : **CHRYSO** [FR/FR]; 19 Place de la Résistance,
F-92440 Issy-les-Moulineaux (FR).

(72) Inventeurs : **PELLERIN, Bruno**; 4, rue Jean Mermoz, F-
77210 Avon (FR). **BABAYAN, Bruno**; 32 Boulevard Pas-
teur, F-94260 Fresnes (FR). **RUDOLPH, Frédéric**; 15 rue
d'Auvergne, F-45300 Ramoulu (FR).

(74) Mandataires : **BLOT, Philippe** et al.; Cabinet LAVOIX,
2, place d'Estienne d'Orves, F-75009 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : SET-ACCELERATING ADMIXTURE HAVING IMPROVED STABILITY

(54) Titre : ADJUVANT ACCÉLÉRATEUR DE PRISE À STABILITÉ AMÉLIORÉE

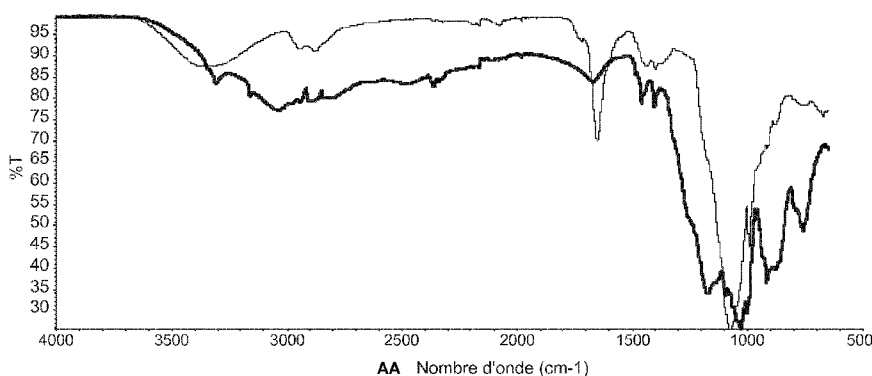


FIG.1

AA Wave number (cm⁻¹)

(57) Abstract : The present invention mainly relates to an accelerating admixture for hydraulic compositions including, in an aqueous solution: the product of the reaction of an alkanolamine with a concentrated strong acid; sulfate anions; and alkali or alkali-earth cations having a pH between 5 and 12. The invention further relates to a method for preparing same, as well as to a method for preparing hydraulic compositions including the step of adding such an admixture to the hydraulic binder before, during, or after grinding.

(57) Abrégé : La présente invention vise principalement un adjuvant accélérateur pour compositions hydrauliques comprenant, en solution aqueuse: * le produit de réaction d'une alkanolamine avec un acide fort concentré; * des anions sulfate; et * des cations alcalins ou alcalino-terreux; présentant un pH compris entre

[Suite sur la page suivante]

WO 2013/117586 A1



Adjuvant accélérateur de prise à stabilité améliorée

[Domaine technologique]

La présente invention concerne un adjuvant accélérateur de prise, un procédé
5 pour sa préparation et son utilisation notamment pour accélérer la prise d'une composition hydraulique et pour atteindre des résistances précoces élevées.

[Etat de la technique]

Il est habituel d'ajouter à des compositions hydrauliques des adjuvants afin d'en
10 moduler les propriétés pendant la mise en œuvre et après le durcissement.

Il est ainsi connu de modifier les caractéristiques de prise hydraulique par ajout
d'accélérateurs de prise et de retardateurs de prise.

L'accélération de la prise est économiquement particulièrement intéressante
puisque'elle permet d'augmenter la cadence de fabrication et permet de travailler
15 également en conditions hivernales.

Certains sels, notamment les sels alcalins comme le chlorure de sodium ou des
sels alcalino-terreux comme le chlorure de calcium, sont largement utilisés à titre
d'accélérateurs de prise et de durcissement du ciment Portland.

La capacité de ces sels à améliorer les résistances mécaniques en compression
20 peut toutefois être limitée dans le cas des ciments à faible teneur en clinker, ces sels
accélérant plus particulièrement l'hydratation des phases du clinker.

Afin de limiter la corrosion entraînée par une teneur trop importante de chlorures,
le brevet US 4,318,744 propose des adjuvants incluant une alkanolamine.

Cependant, la formulation d'un adjuvant comprenant plusieurs composés en
25 association de différents adjuvants peut poser des difficultés. Ainsi, des formulations
d'adjuvants associant des sulfates et des sels alcalins ne sont pas stables à faible
température, puisqu'elles ont tendance à cristalliser lorsqu'elles sont stockées à froid, en
raison de la faible solubilité du sulfate de sodium. Afin d'éviter la précipitation du sulfate
alcalin de la solution, il est alors nécessaire de stocker ces adjuvants en milieu chauffé.

30

[Problème technique]

La présente invention a donc pour objectif de proposer un adjuvant pour
compositions hydrauliques qui évite les inconvénients mentionnés, et notamment qui
réduit le temps de prise, permet d'assurer une bonne résistance à la compression au
35 jeune âge, limite les phénomènes de corrosion et qui soit stable à faible température.

[Description de l'invention]

Selon l'invention, cet objectif est atteint selon l'invention par un adjuvant accélérateur pour compositions hydrauliques comprenant, en solution aqueuse:

- le produit de réaction d'une alkanolamine avec un acide fort concentré;
 - des anions sulfate; et
 - des cations alcalins ou alcalino-terreux;
- présentant un pH compris entre 5 et 12.

On entend par le terme « acide fort » désigner un acide pour lequel la constante d'acidité K_a en solution aqueuse est telle que le $pK_a < 1,7$. Dans ces acides, toutes les molécules d'acide sont dissociées.

On entend par le terme « acide concentré » un acide présentant une teneur en eau inférieure à 30%, et de préférence inférieure à 10% en poids.

On entend par le terme « sel d'aminium » désigner un sel d'une amine protonée.

On entend par « basse température » dans ce contexte notamment une température inférieure à 20°C, de préférence inférieure à 5°C et notamment inférieure à 0°C.

On entend par le terme « composition hydraulique » les compositions comprenant de l'eau et un liant hydraulique.

On entend par le terme « liant hydraulique » tout composé ayant la propriété de s'hydrater en présence d'eau et dont l'hydratation permet d'obtenir un solide ayant des caractéristiques mécaniques, notamment un ciment tel qu'un ciment Portland, ciment alumineux, ciment pouzzolanique ou encore un sulfate de calcium anhydre ou semihydraté. Des liants hydrauliques à base de ciment Portland décrits dans la norme NF EN 197-2 peuvent comporter en outre des matériaux pouzzolaniques tels que les laitiers de haut fourneaux, les cendres volantes, les pouzzolanes naturelles, les fumées de silice. Le liant hydraulique peut en particulier être un ciment selon la norme EN 197-1 et notamment un ciment Portland, et en particulier un ciment de type CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV ou CEM V selon la norme Ciment NF EN 197-1.

Par le terme « béton », on entend un mélange de liants hydrauliques, de granulats, d'eau, éventuellement d'additifs, et éventuellement d'additions minérales. Le terme béton comprend également les mortiers.

Des liants hydrauliques à base de ciment Portland peuvent en outre comporter des additions minérales. L'expression « additions minérales » désigne les laitiers (tels que définis dans la norme Ciment NF EN 197-1 paragraphe 5.2.2), les laitiers d'aciérie, les matériaux pouzzolaniques (tels que définis dans la norme Ciment NF EN 197-1 paragraphe 5.2.3), les cendres volantes (telles que définies dans la norme Ciment NF EN

197-1 paragraphe 5.2.4), les schistes et argiles calcinés (tels que définis dans la norme Ciment NF EN 197-1 paragraphe 5.2.5), les calcaires (tels que définis dans la norme Ciment NF EN 197-1 paragraphe 5.2.6) ou encore les fumées de silices (telles que définies dans la norme Ciment NF EN 197-1 paragraphe 5.2.7) ou leurs mélanges.

5

En effet, on constate que cette formulation est stable à froid, de sorte que l'on peut stocker l'adjuvant à basse température de manière prolongée sans observer de précipitation.

Par ailleurs, l'adjuvant permet la préparation de compositions hydrauliques présentant un temps de prise raccourci mais présentant néanmoins une bonne résistance à la compression au jeune âge, notamment à 1, 2, 7 et 28 jours.

L'adjuvant selon l'invention contient tout d'abord le produit d'une alkanolamine avec un acide fort concentré. L'alkanolamine a un effet accélérateur, en particulier de durcissement. Au cas où l'adjuvant est ajouté au liant hydraulique avant mouture, elle peut également agir comme agent de mouture, afin de faciliter le broyage.

De préférence, l'alkanolamine est une amine ayant une masse molaire comprise entre 50 et 400 g/mol. Elle peut être choisie notamment parmi la triéthanolamine (TEA), la triisopropanolamine (TIPA), la diéthanolamine (DEA) la diéthanolisopropanolamine (DEIPA) et la tetrahydroxyléthyléthylènediamine (THEED) et leurs mélanges. De préférence, l'alkanolamine est la triéthanolamine.

Comme il sera expliqué plus en détail plus loin, l'adjuvant selon l'invention contient l'alkanolamine sous forme de produit de réaction avec un acide fort concentré.

On peut supposer que l'alkanolamine forme un sel avec un acide fort à l'image de la réaction d'autres amines. Bien que la constitution exacte du produit obtenu n'ait pas encore été élucidée avec précision, il est supposé que l'alkanolamine forme par réaction avec l'acide fort un adduit, par exemple sous forme de sel d'aminium (aussi appelé sel d'ammonium). Cependant, il n'est pas exclu qu'une réaction différente ait lieu, notamment au niveau des groupements alkanol.

Le composé formé peut être présent dans la solution aqueuse sous forme dissociée ou non, selon le pH de la solution.

L'adjuvant comporte de préférence de 0,05 à 0,6 mol/L de produit de réaction de l'alkanolamine.

Les sulfates présents dans l'adjuvant selon l'invention ont pour fonction d'assurer une accélération de prise de la composition hydraulique tout en limitant la présence d'ions

chlorure, dont la présence excessive peut engendrer des phénomènes de corrosion. Ils sont par ailleurs particulièrement efficaces comme agents accélérateur de prise pour les ciments à faible teneur en clinker.

5 L'adjuvant selon l'invention comprend de préférence une teneur en anions sulfate comprise, dans la limite de leur solubilité, entre 0,1 et 1,5 mol/L.

Ces anions peuvent être introduits dans l'adjuvant notamment par le biais de sulfates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, notamment de sodium, de potassium ou de calcium.

10 En variante, il est également possible d'introduire les sulfates par le biais de l'ajout d'acide sulfurique, comme il sera expliqué plus loin.

De manière tout à fait inattendue, il a été découvert que l'ajustement du pH de l'adjuvant à une valeur appropriée permet d'assurer la stabilité de la formulation.

15 Dans ce cadre, il a été observé qu'un pH compris entre 5 et 12 permet le stockage à une température de 5°C pendant 15 jours sans apparition de précipitations visibles à l'œil nu.

L'adjuvant selon l'invention présente donc de préférence un pH compris entre 5 et 9, et tout préférentiellement entre 5,5 et 7.

20 L'adjuvant selon l'invention peut par ailleurs contenir un accélérateur de prise supplémentaire. On entend par le terme « accélérateur de prise » un composé dont la présence dans la composition hydraulique augmente la vitesse de prise hydraulique de la composition. Leurs performances sont indiquées notamment dans la norme américaine ASTM C494. Il s'agit le plus souvent d'un sel, qui peut être notamment un composé inorganique, et peut être choisi notamment parmi le chlorure de sodium, le chlorure de calcium, le thiocyanate de sodium, le thiocyanate de calcium, le nitrate de sodium et le nitrate de calcium et leurs mélanges.

25 L'adjuvant selon l'invention comprend de préférence une teneur en anions chlorure comprise entre 1,5 mol/L et 5 mol/L.

30 Toutefois, il est préférable de limiter la teneur en chlorures dans le liant à une valeur n'excédant pas 0,1% en poids de liant pour que le béton puisse être utilisé dans la fabrication de béton armé, afin de réduire le risque de corrosion. Cette valeur peut même être inférieure pour des applications de type béton précontraint. Il convient donc de limiter autant que possible l'apport de chlorures par le biais d'adjuvant.

35 Ainsi, il est recommandé dans certaines normes, notamment la norme EN 196 et 197 pour le ciment, et EN-934 pour le béton, de limiter la teneur en chlorures du ciment à

1000 ppm en poids de chlorures. L'adjuvant selon l'invention apporte de préférence moins de 500 ppm, et tout particulièrement moins de 300 ppm de chlorures au ciment.

5 Selon un deuxième aspect, l'invention vise un procédé de préparation d'un adjuvant accélérateur pour compositions hydrauliques comprenant les étapes de :

(1) addition à une solution aqueuse d'alkanolamine d'un acide fort concentré;

(2) addition au produit obtenu à l'étape (1) d'une solution aqueuse de chlorure et/ou de sulfate alcalin ou alcalin terreux; et

10 (3) réglage du pH à une valeur de 5 à 12, avant ou après l'étape (2).

Les éléments expérimentaux recueillis semblent indiquer qu'une transformation a lieu à l'étape (1). En effet, le mélange d'une solution de sels sulfate avec l'alkanolamine ne présente pas le même spectre infrarouge que le mélange de l'alkanolamine avec un de l'acide sulfurique concentré. Cet enseignement peut être généralisé aux mélanges
15 d'alkanolamines avec d'autres acides forts ou anions.

L'acide est de préférence un acide fort, et tout particulièrement un acide concentré.

Parmi les acides forts appropriés sont particulièrement intéressants les acides n'introduisant pas d'ions nouveaux dans la composition hydraulique. On privilégiera donc
20 particulièrement les acides forts inorganiques et parmi ceux-ci l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique.

De préférence, l'anion de l'acide choisi est différent de l'anion introduit dans la solution aqueuse à l'étape (2).

Ainsi, selon un mode de réalisation de l'invention, l'étape (1) est réalisée par ajout
25 d'acide sulfurique concentré et que l'étape (2) est réalisée par ajout d'une solution de chlorure de métal alcalin.

Selon un autre mode de réalisation, l'étape (1) est réalisée par ajout d'acide chlorhydrique concentré et que l'étape (2) est réalisée par ajout d'une solution de sulfate de métal alcalin.

30 Un accélérateur de prise supplémentaire peut être ajouté, le cas échéant, également à l'étape (2).

Le ratio molaire entre l'amine et l'acide dans l'étape (1) est avantageusement compris entre 0,2 à 0,6.

L'étape (3) est avantageusement réalisée par ajout d'une base, notamment une
35 base forte, et tout particulièrement une base choisie parmi l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium.

La constitution de l'adjuvant n'a pas encore pu être déterminée avec précision. Cependant, comme évoqué, il a été mis en évidence que l'ajout d'un acide fort concentré à la solution d'alkanolamine modifie la constitution du produit.

5 Aussi, selon un troisième aspect, l'invention vise un adjuvant accélérateur de prise pour compositions hydrauliques susceptible d'être obtenu par le procédé ainsi décrit.

10 Selon un quatrième aspect, l'invention vise un procédé de préparation d'une composition hydraulique, comprenant l'étape d'ajout d'un adjuvant selon l'invention au liant hydraulique, avant, pendant ou après le broyage. L'adjuvant peut ainsi être utilisé dans les broyeurs des cimenteries ou être incorporé directement dans des usines qui procèdent au mélange de ciment Portland et d'ajouts pré-broyés.

L'adjuvant peut cependant aussi être utilisé au moment de la préparation de la composition hydraulique, par exemple par ajout dans l'eau de gâchage.

15 De préférence, ce procédé est mis en œuvre en ce que l'on ajoute l'adjuvant avec un dosage de 500 à 10 000 ppm en poids par rapport au poids du liant hydraulique.

20 Le procédé de préparation d'une composition hydraulique selon l'invention est particulièrement utile pour des liants hydrauliques décrits dans la norme NF EN 197-2 comportant une plus faible teneur en clinker et une teneur plus élevée en matériaux pouzzolaniques tels que les laitiers de haut fourneaux, les cendres volantes, les pouzzolanes naturelles, les fumées de silice. Les ciments dénotés CEM II, CEM III, CEM IV et CEM V sont ainsi préférés à cette invention.

25 Aussi, le procédé de préparation est particulièrement préféré lorsque le liant hydraulique est un ciment contenant moins de 75%, et de préférence moins de 65% en poids de clinker.

L'invention sera mieux comprise au moyen des exemples qui suivent et au regard des trois figures qui montrent :

30 Fig. 1 : le spectre infrarouge de résidus de la solution à l'issue de l'étape (1) de l'exemple 1 et d'une solution de triéthanolamine et de sulfate de sodium de proportions équivalentes ;

Fig. 2 Flux de chaleur instantané mesuré par calorimétrie isotherme sur un dispositif TAM Air de chez TA Instruments d'une pâte de ciment avec et
35 sans adjuvant selon l'invention ; et

Fig. 3 Chaleur cumulée mesurée par calorimétrie isotherme sur un dispositif TAM Air de chez TA Instruments d'une pâte de ciment avec et sans adjuvant selon l'invention

5 [Exemples]

EXEMPLE 1

Etape (1). Dans un récipient adapté de 3 L muni d'un agitateur magnétique, on dissout 192 g de triéthanolamine à 85% en poids de pureté fourni par BASF dans 1466mL d'eau à température ambiante. On introduit ensuite dans la solution 342 g d'acide sulfurique concentré (teneur 96% en poids). On observe que la température du mélange réactionnel monte à 35°C.

Etape (2). On ajoute à 240 mL de la solution obtenue à l'étape précédente 53,81mL d'eau et de 14,5g de NaCl. On laisse sous agitation jusqu'à formation d'une solution limpide.

Etape (3). Le pH de la solution obtenue a été réglé à une valeur de 7 au moyen d'addition de 7,69g de solution à 50% en poids d'hydroxyde de sodium.

a. Etude du composé formé à l'étape (1)

Il n'a pas encore été élucidé avec certitude quel composé est formé dans la solution à la fin de l'étape (1), après addition de l'acide.

Afin de caractériser le produit formé dans la solution acide de triéthanolamine, la solution obtenue après addition d'acide sulfurique est séchée 24h à l'étuve chauffée à une température de 105°C. Le résidu solide est analysé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, en comparaison avec le résidu d'une solution de proportions équivalentes de triéthanolamine et de sulfate de sodium. Le spectre obtenu (voir Fig.1) met en évidence une différence de constitution des composés présents dans ces solutions.

Sans vouloir être lié par une théorie quelconque, il est actuellement supposé que l'amine forme en présence de l'acide un sulfate d'aminium.

b. Stabilité à froid selon le pH

Afin d'étudier l'impact du pH sur la stabilité de l'adjuvant selon l'invention, on a réalisé des adjuvants selon l'exemple 1 ayant un pH différent.

A cette fin, la quantité de solution de KOH ajoutée à l'étape (3) du protocole indiqué dans l'exemple 1 a été variée de manière à obtenir des solutions d'un pH compris entre 4 et 12.

5 L'aspect des échantillons préparés, présentant un pH allant de 4,5 et 9,0, a été déterminé immédiatement après préparation avant de les placer à une température de 5°C. L'aspect des solutions est ensuite vérifié à intervalles réguliers pendant une durée de 15 jours.

Les résultats de cette étude sont consignés dans le tableau 1 ci-dessous.

10 Tableau 1 : Stabilité à froid des adjuvants selon le pH

Formulation	pH	Aspect	Stabilité
EX. 1	4,5	Cristallisation visible au bout de 24h	NON
EX. 1	5,1	Cristallisation visible au bout de 5 jours	OUI
EX. 1	5,8	Aucune cristallisation visible au bout de 15 jours	OUI
EX. 1	7,0	Aucune cristallisation visible au bout de 15 jours	OUI
EX. 1	9,0	Aucune cristallisation visible au bout de 15 jours	OUI

c. Action renforçant la résistance à la compression au jeune âge

15 Afin de valider la performance de l'adjuvant selon l'invention dans différentes applications, on a mesuré la résistance à la compression à 1, 2, 7 et 28 jours selon la norme EN-196-1 d'un mortier préparé avec un ciment adjuvanté avec l'adjuvant selon l'invention comprenant 58% en poids de ciment Portland, lequel est composé d'environ 95% en poids de clinker et de 5% en poids de gypse, et 42% en poids de laitier.

Le mortier spécifié par la norme sus-mentionnée est préparé par mélange de :

- 20
- 450 g de liant hydraulique,
 - 1250 g de sable normalisé ;
 - 225 g d'eau contenant l'adjuvant de l'invention.

25 Afin de mesurer la résistance mécanique en compression, on confectionne des prismes de dimensions 4 x 4 x 16 cm. Pour chaque échéance, trois prismes sont préparés

et deux mesures sont faites par prisme, ce qui fait un total de 6 mesures pour chaque échéance. Le tableau 2 regroupe les valeurs moyennes pour chaque échéance.

Tableau 2 : Performance applicative de l'adjuvant

N° de l'essai	Adjuvant		Résistance à la compression [MPa]			
	Type	Dosage [ppm de liant]	1 jour	2 jours	7 jours	28 jours
1	-	-	10,1	18,1	33,0	52,0
2	EX. 1	3000	11,8	19,3	34,5	55,2
3	EX. 1	4000	11,4	19,4	35,7	52,4
4	EX. 1	5000	12,6	19,4	35,8	51,5

5

Il en ressort que les résistances obtenues avec l'adjuvant selon l'invention sont a moins équivalentes, voire meilleures que pour le témoin sans adjuvant.

On remarque concernant ces résultats que le dosage de 3000 ppm est plus favorable pour la résistance à 28 jours et le dosage de 5000 ppm est favorable à la

10

d. Etude par calorimétrie isotherme

On a réalisé des mesures de calorimétrie isotherme afin d'étudier l'effet de l'adjuvant selon l'invention sur le processus de prise hydraulique. La calorimétrie isotherme permet de mesurer la chaleur émise en fonction du temps lors des premières heures de la prise d'un liant hydraulique.

15

Les essais sont réalisés en préparant dans un flacon adapté une pâte de ciment de type CEM III, contenant 60% en poids de laitier de haut fourneau et 40% en poids de ciment Portland, avec un rapport massique eau sur ciment (E/C) de 0,5, en ajoutant à l'eau de gâchage 3000 ppm d'adjuvant selon l'exemple 1 par rapport au poids de ciment. A titre de comparaison, on a préparé la même pâte de ciment mais sans adjuvant selon l'invention.

20

Immédiatement après préparation, on introduit le flacon avec la pâte dans un dispositif de calorimétrie isotherme fixé à une température de 20°C puis on enregistre la chaleur émise pendant une durée de 65h.

25

Les résultats de la mesure (voir Fig. 2) mettent en évidence que la présence de l'adjuvant selon l'invention augmente notablement le flux de chaleur à partir d'environ 10 heures d'hydratation.

5 Ce second pic est observé seulement pour des ciments à teneur en laitiers. Il semble donc que l'adjuvant selon l'invention interagit favorablement lors de l'hydratation des laitiers. L'adjuvant selon l'invention est donc particulièrement intéressant pour l'accélération de ciments à fort teneurs en laitiers ou autres ajouts pouzzolaniques riches en silicates et aluminates.

10 On constate également que la chaleur totale en fonction du temps augmente pour la pâte comportant l'adjuvant selon l'invention.

Ces résultats mettent en évidence que l'ajout de l'adjuvant selon l'invention induit une augmentation de la chaleur émise au cours du temps, synonyme d'une accélération de la réaction de prise.

15

REVENDEICATIONS

1.- Un adjuvant accélérateur de prise pour compositions hydrauliques comprenant,
5 en solution aqueuse:

- le produit de réaction d'une alkanolamine avec un acide fort concentré;
- des anions sulfate; et
- des cations alcalins ou alcalino-terreux;

présentant un pH compris entre 5 et 12.

2.- L'adjuvant selon la revendication 1, comprenant en outre un accélérateur de
prise supplémentaire.

3.- L'adjuvant selon la revendication 2, dans lequel l'accélérateur de prise est
15 choisi parmi le chlorure de sodium, le chlorure de calcium, le thiocyanate de sodium, le thiocyanate de calcium, le nitrate de sodium, le nitrate de calcium et leurs mélanges.

4.- L'adjuvant selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel l'alkanolamine est
20 choisie parmi la triéthanolamine (TEA), la triisopropanolamine (TIPA), la diéthanolamine (DEA) la diéthanolisopropanolamine (DEIPA) et la tetrahydroxyléthyléthylènediamine (THEED) et leurs mélanges.

5.- L'adjuvant selon l'une des revendications 1 à 4, présentant un pH compris
25 entre 5,5 et 7.

6.- Procédé de préparation d'un adjuvant accélérateur de prise pour compositions
hydrauliques comprenant les étapes de :

- (1) addition à une solution aqueuse d'alkanolamine d'un acide fort
30 concentré;
- (2) addition au produit obtenu à l'étape (1) d'une solution aqueuse de chlorure et/ou de sulfate alcalin ou alcalino-terreux; et
- (3) ajustement du pH à une valeur de 5 à 12, avant ou après l'étape (2).

7.- Procédé de préparation selon la revendication 6, dans lequel l'étape (1) est réalisée par ajout d'acide sulfurique concentré et que l'étape (2) est réalisée par ajout d'une solution de chlorure de métal alcalin.

5 8.- Procédé de préparation selon la revendication 6, dans lequel l'étape (1) est réalisée par ajout d'acide chlorhydrique concentré et que l'étape (2) est réalisée par ajout d'une solution de sulfate de métal alcalin.

10 9.- Procédé selon les revendications 6 ou 7, dans lequel le ratio molaire entre l'amine et l'acide dans l'étape (1) est compris entre 0,2 à 0,6.

15 10.- Procédé de préparation selon l'une des revendications 6 à 9, dans lequel l'étape (3) est réalisée par ajout d'une base choisie parmi l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium.

11. Un adjuvant accélérateur de prise pour compositions hydrauliques susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une des revendications 6 à 10.

20 12.- Procédé de préparation d'une composition hydraulique, comprenant l'étape d'ajout d'un adjuvant selon l'une des revendications 1 à 5 au liant hydraulique, avant, pendant ou après le broyage.

25 13.- Procédé de préparation selon la revendication 12, dans lequel l'on ajoute l'adjuvant avec un dosage de 500 à 10 000 ppm en poids par rapport au poids du liant hydraulique.

14.- Procédé de préparation selon les revendications 12 ou 13, dans lequel le liant hydraulique est un ciment contenant moins de 75% en poids de clinker.

30 15. Composition hydraulique, contenant un ciment à teneur en clinker inférieure à 75% en poids et un adjuvant selon l'une des revendications 1 à 5.

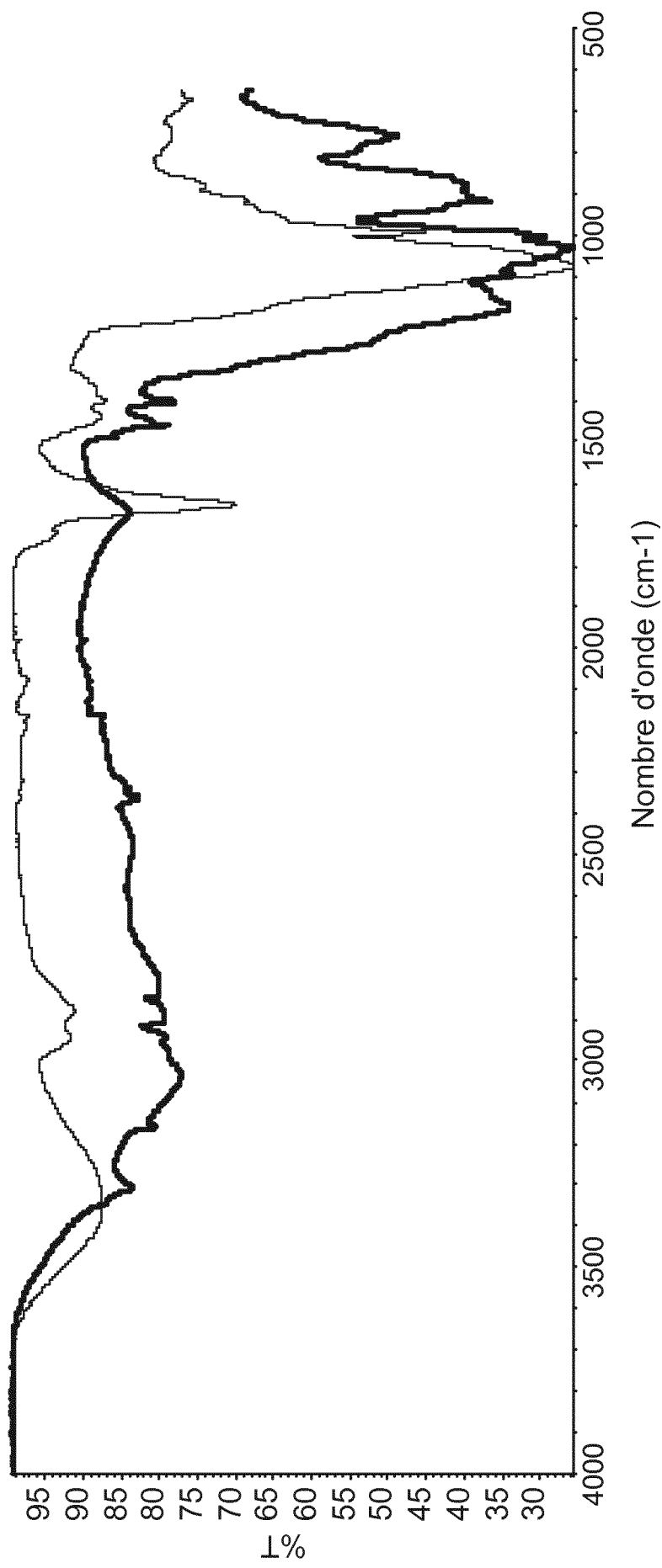
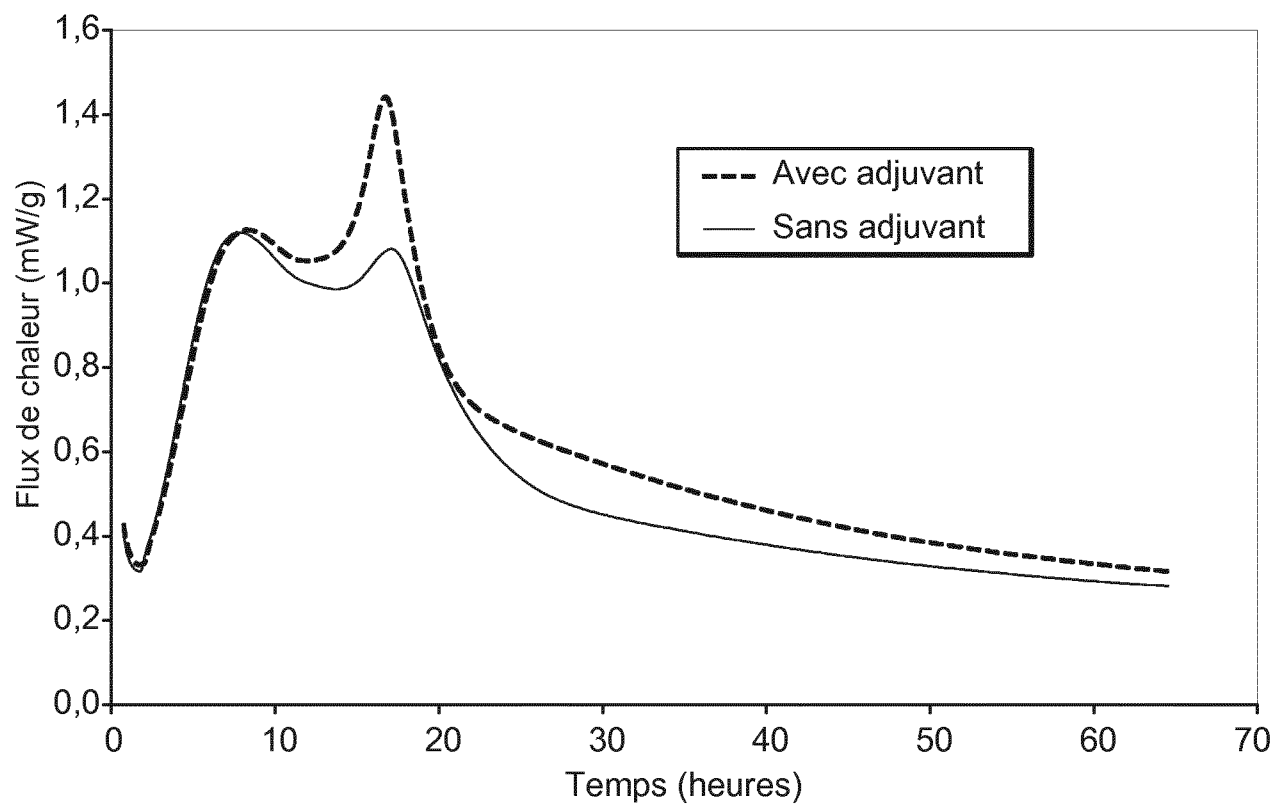
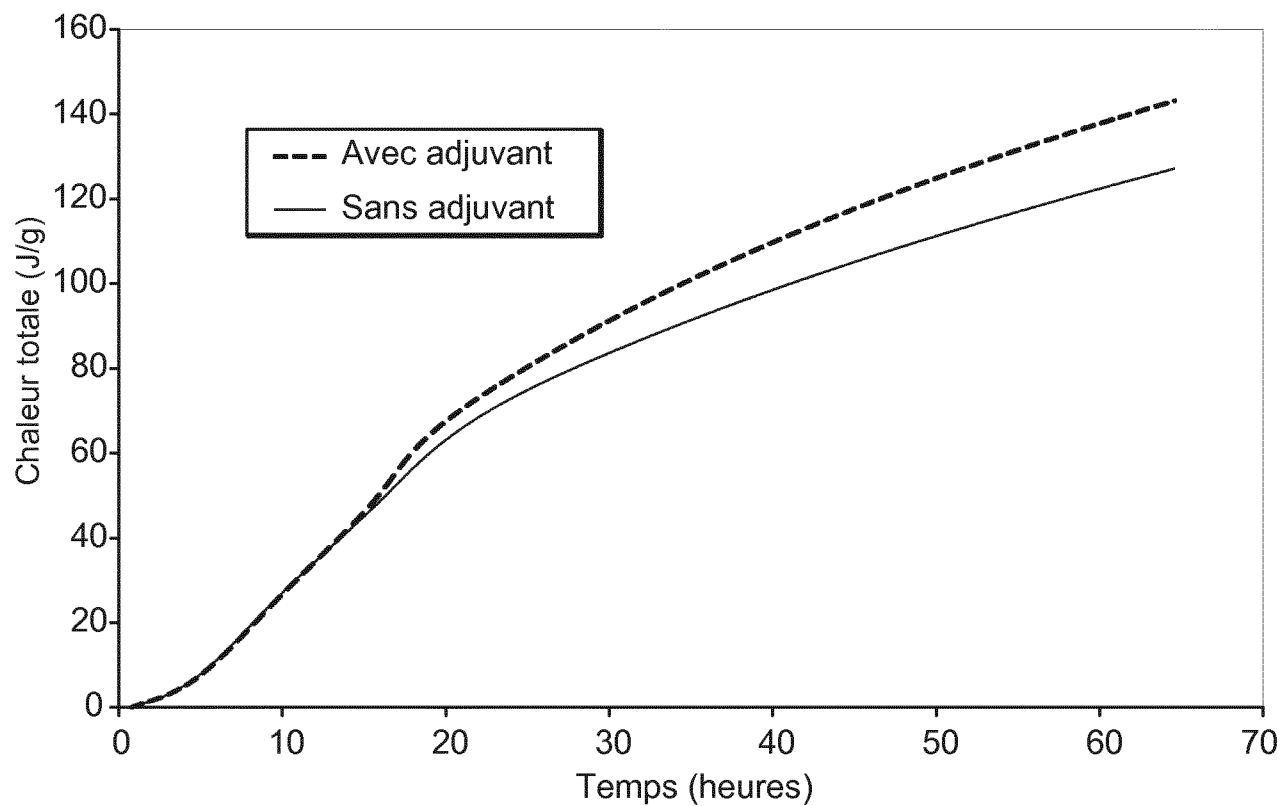


FIG.1

**FIG.2****FIG.3**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/052321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C04B24/00 C04B24/12 C04B24/16 C07C213/08 ADD. C04B103/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B C07C C01C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 805 128 A2 (KASPAR HEINRICH OTTO PAUL DR [ZA]; KASPAR HANNO ROLF ERICH [DE]) 5 November 1997 (1997-11-05) page 3, line 31 - line 47 page 4, lines 4-30 -----	1-15
A	WO 2009/060405 A1 (UMKOMAAS LIGNIN PROPRIETARY LT [ZA]; BRINDLE THOMAS DOUGLAS [ZA]) 14 May 2009 (2009-05-14) page 5, paragraph 4 - page 6, paragraph 8 page 7, paragraph 1; claims -----	1-15
A	WO 03/106375 A1 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; ANGELSKAAR TERJE [CH]; IWATA RAITA [JP]) 24 December 2003 (2003-12-24) page 1, line 29 - page 2, line 16 -----	1-15
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">27 March 2013</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">09/04/2013</div>
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Theodoridou, K</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/052321

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0805128	A2	05-11-1997	AT 264277 T 15-04-2004
		CA 2204105 A1 30-10-1997	
		DE 19617357 A1 06-11-1997	
		EP 0805128 A2 05-11-1997	
		ZA 9703626 A 19-02-1998	

WO 2009060405	A1	14-05-2009	NONE

WO 03106375	A1	24-12-2003	AR 040220 A1 16-03-2005
		AU 2003237674 A1 31-12-2003	
		EP 1513783 A1 16-03-2005	
		JP 3967279 B2 29-08-2007	
		JP 4920440 B2 18-04-2012	
		JP 2004026630 A 29-01-2004	
		JP 2007182378 A 19-07-2007	
		PE 01452004 A1 16-05-2004	
		TW I328569 B 11-08-2010	
		US 2006048685 A1 09-03-2006	
		WO 03106375 A1 24-12-2003	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/052321

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C04B24/00 C04B24/12 C04B24/16 C07C213/08 ADD. C04B103/12		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C04B C07C C01C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 805 128 A2 (KASPAR HEINRICH OTTO PAUL DR [ZA]; KASPAR HANNO ROLF ERICH [DE]) 5 novembre 1997 (1997-11-05) page 3, ligne 31 - ligne 47 page 4, ligne 4-30 -----	1-15
A	WO 2009/060405 A1 (UMKOMAAS LIGNIN PROPRIETARY LT [ZA]; BRINDLE THOMAS DOUGLAS [ZA]) 14 mai 2009 (2009-05-14) page 5, alinéa 4 - page 6, alinéa 8 page 7, alinéa 1; revendications -----	1-15
A	WO 03/106375 A1 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; ANGELSKAAR TERJE [CH]; IWATA RAITA [JP]) 24 décembre 2003 (2003-12-24) page 1, ligne 29 - page 2, ligne 16 -----	1-15
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
* Catégories spéciales de documents cités: <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center;">27 mars 2013</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center;">09/04/2013</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center;">Theodoridou, K</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/052321

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0805128	A2	05-11-1997	AT 264277 T	15-04-2004
			CA 2204105 A1	30-10-1997
			DE 19617357 A1	06-11-1997
			EP 0805128 A2	05-11-1997
			ZA 9703626 A	19-02-1998

WO 2009060405	A1	14-05-2009	AUCUN	

WO 03106375	A1	24-12-2003	AR 040220 A1	16-03-2005
			AU 2003237674 A1	31-12-2003
			EP 1513783 A1	16-03-2005
			JP 3967279 B2	29-08-2007
			JP 4920440 B2	18-04-2012
			JP 2004026630 A	29-01-2004
			JP 2007182378 A	19-07-2007
			PE 01452004 A1	16-05-2004
			TW I328569 B	11-08-2010
			US 2006048685 A1	09-03-2006
			WO 03106375 A1	24-12-2003
