



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.³: C 04 B 7/35
C 04 B 13/28



Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑪

634 805

⑲ Numéro de la demande: 11140/78

⑳ Date de dépôt: 27.10.1978

㉑ Priorité(s): 28.10.1977 FR 77 33343

㉒ Brevet délivré le: 28.02.1983

㉓ Fascicule du brevet
publié le: 28.02.1983

㉔ Titulaire(s):
Rhône-Poulenc Industries, Paris 8e (FR)

㉕ Inventeur(s):
Pierre Falcoz, Champagne Au Mont d'Or (FR)
Jean-Noël Communal, Villeurbanne (FR)
Raymond Filhol, Lyon (FR)

㉖ Mandataire:
Kirker & Cie, Genève

㉗ Procédé pour améliorer la mise en oeuvre et les propriétés mécaniques initiales à basse température des compositions de ciment hydraulique.

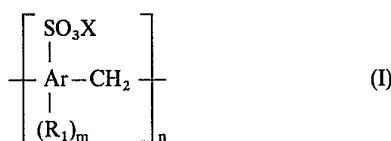
㉘ On améliore, à des températures aussi basses que 0 à 15° C la mise en oeuvre et les résistances mécaniques initiales des compositions de ciment hydraulique en leur ajoutant, d'une part un agent dispersant qui est un sel hydrosoluble dérivé d'un produit de condensation d'acide sulfonique aromatique avec du formaldéhyde, et d'autre part un mélange d'hydroxyde de lithium avec un hydroxyde d'un autre métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour améliorer, à des températures aussi basses que 0 à 15°C, la mise en œuvre et les résistances mécaniques initiales des compositions de ciment hydraulique qui consiste à ajouter à ladite composition un agent dispersant appartenant au groupe constitué par les sels hydrosolubles dérivés des produits de condensation d'acides sulfoniques aromatiques avec du formaldéhyde, de poids moléculaire compris entre 1500 et 10 000, ce procédé étant caractérisé en ce que l'on ajoute en outre, à la composition de ciment hydraulique, un mélange d'hydroxyde de lithium avec un hydroxyde d'un autre métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise lesdits sels en mélange avec des sels hydrosolubles dérivés d'acides sulfoniques aromatiques.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les sels hydrosolubles dérivés des produits de condensation d'acides sulfoniques aromatiques avec du formaldéhyde sont des composés de formule générale:



dans laquelle:

— Ar représente des groupes aryles, monocycliques, ou polycycliques condensés, contenant de 1 à 12 noyaux benzéniques;

— R₁ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 3 atomes de carbone;

— X est un reste cationique d'origine minérale ou organique choisi de manière que le composé de formule (I) soit soluble dans l'eau;

— m est un nombre entier allant de 0 à 3;

— n est un nombre ajusté de façon à obtenir un poids moléculaire moyen compris entre 1500 et 10 000.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on fait appel à des dispersants de formule (I) dans laquelle:

— Ar est un groupe naphthyle;

— R₁ représente un radical méthyle ou éthyle;

— les restes cationiques X représentent des cations minéraux dérivés du sodium, du potassium, du calcium, du baryum; des ions ammonium NH₄[⊕]; ou des ions ammonium quaternaire comme les ions tétraméthylammonium, tétrapropylammonium et tétrabutylammonium.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on utilise les sels de sodium, de potassium, de calcium, de baryum, d'ammonium, de tétraméthylammonium du produit de condensation, de poids moléculaire compris entre 1500 et 10 000, obtenu en condensant l'acide β-naphtalène sulfonique avec le formol.

6. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les sels hydrosolubles dérivés d'acides sulfoniques aromatiques sont des composés de formule générale:



dans laquelle:

— Ar' représente des groupes aryles polycycliques condensés, contenant de 2 à 12 noyaux benzéniques;

— R₁, X et m ont les significations données dans la revendication 2;

— p est un nombre entier égal à 1 ou 2.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on fait appel à des dispersants de formule (II) dans laquelle:

— Ar' est un groupe naphthyle;

— R₁ et X ont les significations données dans la revendication 3;

— p est égal à 1.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les hydroxydes de métaux alcalins autres que le lithium ou alcalino-terreux comprennent: les hydroxydes de sodium, de potassium, de magnésium, de calcium, de strontium, et de baryum.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on fait appel aux mélanges d'hydroxyde de lithium avec les hydroxydes de sodium, de potassium et de calcium.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la mise en œuvre des divers adjuvants se fait à raison de:

— 0,05 à 3%, et de préférence 0,05 à 1%, en poids par rapport au ciment, du sel de produit de condensation, à poids moléculaire élevé, acide sulfonique aromatique/formaldéhyde; ou du mélange d'un tel sel avec un sel d'acide sulfonique aromatique;

— 0,001 à 0,05%, et de préférence 0,001 à 0,02%, en poids par rapport au ciment, d'hydroxyde de lithium;

— 0,01 à 0,6%, et de préférence 0,01 à 0,3%, en poids par rapport au ciment, d'hydroxyde d'un autre métal alcalin, ou d'un métal alcalino-terreux.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la composition de ciment hydraulique est une composition de ciment Portland, ou de ciment de laitier.

12. Composition adjuvante pour la mise en œuvre du procédé selon la revendication 1, contenant un agent dispersant pris dans le groupe constitué par les sels hydrosolubles dérivés des produits de condensation d'acides sulfoniques aromatiques avec du formaldéhyde, de poids moléculaire compris entre 1500 et 10 000, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un mélange d'hydroxyde de lithium avec un hydroxyde d'un autre métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle renferme en outre un ou plusieurs sels hydrosolubles dérivés d'acides sulfoniques aromatiques.

La présente invention a trait à un procédé permettant d'améliorer la mise en œuvre et les propriétés mécaniques des mélanges à base de ciments hydrauliques, notamment des ciments Portland ou des ciments analogues. L'invention vise aussi une nouvelle composition adjuvante pour la mise en œuvre de ce procédé.

On sait qu'un mélange constitué de ciment hydraulique, d'eau et d'une charge comme du sable ou du gravier (appelé dans ce qui suit: composition de ciment hydraulique) perd graduellement sa fluidité une fois que l'on a préparé le mélange, du fait du progrès de la prise, ce que l'on appelle, dans le cas du béton, la perte d'aptitude à la coulée et à l'étalement. Aussi, lorsqu'on prévoit un temps prolongé entre le gâchage du ciment et sa coulée, est-il nécessaire d'empêcher la perte de fluidité.

Pour redonner au ciment de la fluidité, lorsque la composition de ciment est devenue visqueuse, on a recouru antérieurement à des additions d'eau. Toutefois, dans un tel procédé, le rapport en poids eau de gâchage/ciment (appelé dans la suite: rapport E/C) se trouve modifié (augmentation) par l'addition d'eau et il en résulte des phénomènes indésirables, comme la diminution de la résistance mécanique du produit fini.

Pour remédier aux inconvénients précités, on a préconisé d'ajouter, aux compositions de ciment hydraulique, des agents dispersants ayant comme rôle d'amener le liant sous forme fluide, facile à travailler, tout en tendant à réduire la quantité d'eau nécessaire au gâchage; ces agents sont appelés communément agents réducteurs d'eau.

L'art antérieur, notamment les brevets américains Nos 2141569, 3277162, 3677780 et le brevet français N° 2165681, enseigne que, parmi les agents réducteurs d'eau, les plus connus et aussi les plus couramment utilisés sont les sels hydrosolubles d'aryl- ou d'alkyl-arylsulfonates condensés ou non avec du formaldéhyde. Ces produits cependant ne sont pas encore totalement satisfaisants, car leur emploi par temps froid, notamment à des températures comprises entre 0 et 15°C, s'accompagne d'un retard au durcissement. Lorsqu'on ajoute aux ciments de tels agents dispersants, on enregistre bien de

bons résultats en matière de fluidité mais, par contre, on constate que les résistances mécaniques initiales, par exemple celles mesurées au bout de 24 h, sont sensiblement réduites. Il était donc souhaitable de disposer d'un procédé pour améliorer les propriétés des compositions de ciment hydraulique qui permette de surmonter cet inconvénient résidant dans la baisse des résistances mécaniques par temps froid, tout en conservant les avantages précités, notamment l'obtention d'un liant sous forme fluide, facile à travailler.

Il a maintenant été trouvé, et c'est ce qui constitue l'objet de la présente invention, un procédé permettant d'améliorer, à des températures aussi basses que 0 à 15°C, la mise en œuvre et les résistances mécaniques initiales des compositions de ciment hydraulique qui consiste à ajouter à la composition de ciment hydraulique un agent dispersant appartenant au groupe constitué par les sels hydrosolubles dérivés des produits de condensation d'acides sulfoniques aromatiques avec du formaldéhyde, lesdits sels étant pris seuls ou en mélange avec des sels hydrosolubles dérivés d'acides sulfoniques aromatiques, ce procédé étant caractérisé en ce que l'on ajoute en outre, à la composition de ciment hydraulique, un mélange d'hydroxyde de lithium avec un hydroxyde d'un autre métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux.

Le mélange constitué des divers adjuvants précités:

- sel hydrosoluble dérivé d'acide sulfonique aromatique condensé avec HCHO (pris seul ou un mélange avec un sel hydrosoluble dérivé d'acide sulfonique aromatique non condensé avec HCHO);
- hydroxyde de lithium;
- hydroxyde d'un autre métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux,

sera appelé, dans ce qui suit, composition adjuvante.

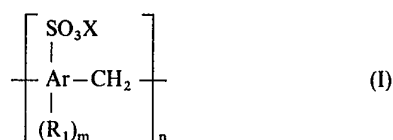
On a constaté de façon surprenante, par comparaison avec les procédés faisant appel, à titre d'adjuvants, aux sels hydrosolubles dérivés d'acides sulfoniques aromatiques condensés avec du fomrol, que seule la mise en œuvre de la composition adjuvante selon la présente invention se traduit, par temps froid, par le maintien de la fluidité et, en outre, par une augmentation sensible des résistances mécaniques initiales, par exemple celles mesurées au bout de 24 h, jusqu'à obtenir des valeurs très supérieures à celles obtenues en absence d'adjuvant. En effet, l'emploi des mélanges binaires d'adjuvants, comme les mélanges: sel d'acide sulfonique aromatique condensé avec HCHO/hydroxyde de lithium, ou sel d'acide sulfonique condensé avec HCHO/autre hydroxyde choisi, se traduit par une légère perte de fluidité et n'apporte pas d'amélioration des résistances mécaniques initiales.

Il convient de noter encore que le procédé selon l'invention peut être utilisé sans aucun inconvénient pour les résistances mécaniques à moyen terme, par exemple celles mesurées au bout de 28 d.

Comme agents dispersants à incorporer au ciment, on utilise, aux fins de l'invention, des sels hydrosolubles de produits de condensation, de poids moléculaire compris entre 1500 et 10 000, obtenus en condensant avec le formaldéhyde des produits de sulfonation d'hydrocarbures aromatiques, monocycliques ou polycycliques condensés, contenant de 1 à 12 noyaux benzéniques.

On peut citer, par exemple, des sels hydrosolubles obtenus par condensation avec le formaldéhyde de produits de sulfonation d'hydrocarbures aromatiques tels que: le benzène; le naphthalène; le fluorène; l'anthracène; le phénanthrène; le pyrène; le naphtacène; le pentacène; l'hexacène; l'heptacène; l'octacène; le nonacène; le décacène; l'indécacène; le dodécacène, et des dérivés de ces composés aromatiques ayant 1 à 3 substituants alkyles linéaires ou ramifiés comportant de 1 à 3 atomes de carbone.

Les produits de condensation qui entrent dans le cadre de la présente invention sont des composés de formule:



dans laquelle:

- Ar représente des groupes aryles, monocycliques ou polycycliques condensés, contenant de 1 à 12 noyaux benzéniques, tels que les groupes aryles dérivés des hydrocarbures aromatiques visés ci-avant;

- R₁ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 3 atomes de carbone;

- X est un reste cationique d'origine minérale ou organique choisi de manière que le composé de formule (I) soit soluble dans l'eau;

- m est un nombre entier allant de 0 à 3;

- n est un nombre ajusté de façon à obtenir un poids moléculaire moyen compris entre 1500 et 10 000.

Comme dispersants de formule (I) convenant à la mise en œuvre du procédé selon l'invention, on peut citer ceux dans lesquels les restes cationiques X, associés aux groupes sulfonates portés par les cycles aromatiques, sont des cations minéraux dérivés de métaux alcalins ou alcalino-terreux tels que le sodium, le potassium, le calcium, le baryum, ou dérivés de métaux pris dans le groupe formé par le plomb, l'aluminium, le zinc et le cuivre; il peut s'agir encore d'ions ammonium NH₄[⊕], ou bien d'ions ammonium quaternaire de formule: N(R₂R₃R₄R₅)[⊕] dans laquelle les radicaux R₂, R₃, R₄, et R₅, qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone.

Parmi les cations d'ammonium quaternaire, on peut citer plus particulièrement les ions tétraméthylammonium, tétraéthylammonium, méthyltriéthylammonium, tétrapropylammonium, triéthylbutylammonium, tétrabutylammonium.

Comme dispersants de formule (I) auxquels on fait appel de préférence pour mettre en œuvre le procédé selon l'invention, on peut citer ceux dans lesquels:

- Ar est un groupe naphthyle;

- R₁ représente un radical méthyle ou éthyle;

- les restes cationiques X représentent des cations minéraux dérivés de métaux tels que le sodium, le potassium, le calcium, le baryum; des ions ammonium NH₄[⊕]; des ions ammonium quaternaire tels que les ions tétraméthylammonium, tétrapropylammonium, tétrabutylammonium.

Parmi ces dispersants préférés, ceux qui conviennent tout particulièrement bien sont les sels de sodium, de potassium, de calcium, de baryum, d'ammonium, de tétraméthylammonium du produit de condensation, de poids moléculaire compris entre 1500 et 10 000, obtenu en condensant avec le formaldéhyde l'acide β-naphthalènesulfonique. Ces sels de produits de condensation, à poids moléculaire élevé, acide β-naphthalènesulfonique/formol sont préparés en appliquant la méthode décrite dans le brevet américain N° 2141569.

On peut faire appel également, comme il l'a été dit précédemment, à un mélange de dispersants comprenant un sel de produit de condensation à poids moléculaire élevé choisi parmi ceux cités ci-avant, en association avec un sel hydrosoluble dérivé du produit de sulfonation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques condensés, répondant à la formule générale:



dans laquelle:

- Ar' représente des groupes aryles polycycliques condensés, contenant de 2 à 12 noyaux benzéniques, comme les groupes aryles dérivés des hydrocarbures aromatiques polycycliques condensés visés ci-avant dans la définition du symbole Ar;

- R₁, X et m ont les significations données plus haut pour la formule (I);

- p est un nombre entier égal à 1 ou 2.

On fait appel de préférence aux composés de formule (II) dans laquelle:

- Ar' est un groupe naphthyle;
- R₁ représente un radical méthyle ou éthyle;
- X est un reste cationique représentant des cations minéraux dérivés du sodium, du potassium, du calcium, du baryum; des ions NH₄[⊕]; des ions ammonium quaternaire comme les ions tétraméthylammonium, tétrapropylammonium, tétrabutylammonium;
- p est un nombre entier égal à 1.

L'acide sulfonique aromatique dont dérive le dispersant de formule (II) peut être le même que celui qui sert à la préparation du dispersant de formule (I) par condensation subséquente avec le formaldéhyde. En pareil cas, le sel dispersant de formule (II) peut éventuellement être introduit, en tout ou partie, dans la composition de ciment hydraulique en même temps que le sel dispersant de formule (I), sous forme de sous-produit lorsque la réaction de condensation acide sulfonique aromatique/HCHO est incomplète et qu'il reste de l'acide sulfonique aromatique n'ayant pas réagi.

Dans le cas où l'on utilise un mélange de dispersants comprenant un sel de produit de condensation à poids moléculaire élevé et un sel de produit de sulfonation, la proportion pondérale de ce dernier dans le mélange n'excède pas en général 5%.

Les hydroxydes de métaux alcalins autres que le lithium ou alcalino-terreux à employer dans le procédé selon la présente invention comprennent: les hydroxydes de sodium, de potassium, de magnésium, de calcium, de strontium, de baryum.

Comme exemples de mélanges d'hydroxydes qui conviennent bien, on peut citer: les mélanges d'hydroxyde de lithium avec les hydroxydes de sodium, de potassium et de calcium.

Les mélanges: hydroxyde de lithium/hydroxyde de sodium, hydroxyde de lithium/hydroxyde de potassium, conviennent tout particulièrement bien.

On peut faire appel indifféremment à des adjuvants de formules (I) et (II) se présentant sous forme de poudre anhydre ou hydratée ou sous forme de solution dans l'eau. Il en est de même pour ce qui est des hydroxydes utilisés. On notera que, en l'absence d'indications particulières, les divers adjuvants selon l'invention s'entendent sous forme anhydre.

Les quantités des divers adjuvants selon l'invention qui sont introduites dans les compositions de ciment hydraulique peuvent varier dans de larges limites.

Plus particulièrement, l'introduction des divers adjuvants se fait à raison de:

- 0,05 à 3%, en poids par rapport au ciment, du sel de produit de condensation à poids moléculaire élevé de formule (I), ou du mélange d'un tel sel avec un sel de produit de sulfonation de formule (II);

— 0,001 à 0,05%, en poids par rapport au ciment, d'hydroxyde de lithium;

— 0,01 à 0,6%, en poids par rapport au ciment, d'hydroxyde d'un autre métal alcalin, ou d'un métal alcalino-terreux.

De préférence, on utilise les adjuvants selon l'invention à raison de:

- 0,05 à 1%, en poids par rapport au ciment, du sel de produit de condensation à poids moléculaire élevé (I); ou du mélange d'un tel sel avec un sel de produit de sulfonation (II);

— 0,001 à 0,02%, en poids par rapport au ciment, d'hydroxyde de lithium;

— 0,01 à 0,3%, en poids par rapport au ciment, d'hydroxyde d'un autre métal alcalin, ou d'un métal alcalino-terreux.

Le procédé selon la présente invention s'applique à toutes les sortes de ciments hydrauliques, et en particulier aux ciments de type Portland dans lequel le clinker additionné de gypse représente au moins 80% du poids; les ajouts éventuels, qui sont au plus de 20% en poids, peuvent être des cendres volantes de centrales thermiques, des pouzzolanes, du laitier de haut fourneau ou des mélanges de ces produits. Le procédé selon l'invention s'applique également aux ciments de laitier.

Lorsque le ciment est utilisé pour la confection de béton ou mortier, la nature, la proportion et la granulométrie des agrégats peuvent varier dans de larges limites. Tous les mélanges de types connus peuvent être envisagés.

La composition adjuvante selon l'invention peut être introduite dans le ciment au moment du cobroyage de celui-ci avec le gypse dans la cimenterie. On peut également disperser avant gâchage la composition adjuvante dans le ciment et les agrégats, ou dans le ciment seul dans le cas d'un coulis, ou l'introduire dans l'eau de gâchage avant mise en œuvre. La composition adjuvante peut également être introduite dans le béton frais immédiatement avant la mise en coffrage. La composition adjuvante, quand elle se présente sous forme de poudre, peut être avantageusement mélangée à un produit sans influence sur le comportement du ciment, à la dose d'emploi, comme la silice activée par exemple: ce produit est utilisé pour prévenir toute prise importante d'humidité de la composition adjuvante lors du stockage.

La composition adjuvante mise en œuvre dans la présente invention peut être utilisée avec succès dans les bétons traditionnels, dont le béton armé, les bétons routiers, les bétons de préfabrication, les bétons précontraints, les coulis d'injection de ciments. La composition adjuvante est particulièrement intéressante dans les bétons armés et précontraints, car elle présente un caractère anticorrosif très marqué.

Les exemples ci-après illustrent l'invention et montrent comment elle peut être mise en pratique.

Exemples 1 et 2:

Ces deux exemples ont été réalisés par incorporation à des mortiers à base de ciment Portland artificiel contenant du laitier de haut fourneau (ciment type CPAL 325 Guerville), de différentes proportions des trois adjuvants suivants:

- sel de sodium du produit de condensation acide β-naphtalène-sulfonique/formol, ayant un poids moléculaire moyen de 4980 g, sous la forme d'une solution aqueuse titrant 40% en poids de sel anhydre;

- hydroxyde de lithium cristallisé de formule LiOH, H₂O;
- hydroxyde de sodium.

A titre comparatif, des essais ont été réalisés: sur un mortier exempt d'adjuvant (essai A); sur un mortier auquel on a additionné la solution de sel de sodium du produit de condensation acide β-naphtalènesulfonique/HCHO (essai B); sur des mortiers contenant les mélanges binaires d'adjuvants suivants:

- solution de sel de sodium du produit de condensation acide β-naphtalènesulfonique/HCHO avec LiOH, H₂O d'une part (essai C); avec NaOH d'autre part (essai D);
- LiOH, H₂O avec NaOH (essai E).

Chaque mortier est confectionné à 5°C et présente la constitution suivante:

| | |
|----------------------|-----------------|
| — Sable NF.P. 15 403 | 1350 g |
| — CPAL 325 Guerville | 450 g |
| — Eau | 225 g (E/C=0,5) |

La confection du mortier a été faite selon la norme NF.P. 15 403. Les adjuvants ont été mélangés préalablement à l'eau de gâchage. Les proportions des divers adjuvants sont données en pourcentage pondéral, par rapport au ciment Portland, de l'additif à l'état anhydre.

Dans le tableau ci-après la maniabilité du mortier est mesurée 10 min après le gâchage, par l'étalement du mortier que l'on a préalablement moulé dans un tronc de cône de diamètre de base de 8 cm, de diamètre supérieur 7 cm et de hauteur 4 cm. Le mortier est placé sur une table à chocs, puis on le soumet à une série de 60 chocs, à raison de 1 choc/s. Après démoulage, le mortier est à nouveau soumis à une série de 15 chocs, à raison de 1 choc/s. Le choc est provoqué par une chute du mortier de 15 mm de hauteur. L'étalement est exprimé en centimètres et correspond au diamètre moyen de la galette obtenue après les différents chocs (méthode Flow Test).

S'agissant des mesures des résistances en flexion et en compression, elles sont effectuées selon la norme NF.P. 15 451. Les résistances sont déterminées sur des éprouvettes de dimensions 4 × 4 × 16 cm

qui ont été conservées dans une enceinte à 5°C et à 95% d'humidité relative jusqu'à la date de l'essai.

Pour la flexion: L'éprouvette est posée sur deux appuis à rouleau de 10 mm de diamètre distants de 106,7 mm, un troisième rouleau de même diamètre équidistant des deux autres transmet une charge que l'on fait croître de 5 daN/s. La résistance à la flexion correspondant à la rupture de l'éprouvette est exprimée en bars.

Pour la compression: La mesure s'effectue sur les deux morceaux

d'éprouvette issus de la rupture en flexion. La compression est transmise par deux plaques de métal dur d'au moins 10 mm d'épaisseur, 40 mm de largeur et 40 mm de longueur. On fait croître la charge jusqu'à la rupture à une vitesse telle que l'accroissement de contrainte soit de 15 bar/s. Le résultat est exprimé en bars.

Les chiffres donnés sont la moyenne des résultats de 3 éprouvettes cassées en flexion et donc de 6 mesures en compression.

Les résultats sont consignés dans le tableau qui suit:

| Exemple/Essai | Essai A | Exemple 1 | Essai B | Essai C | Essai D | Essai E | Exemple 2 |
|--|---------|-----------|---------|---------|---------|---------|-----------|
| Adjuvants (% pondéral d'adjuvant à l'état anhydre par rapport au ciment) | | | | | | | |
| – polyméthylènaphtalène-sulfonate de sodium | 0 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0 | 0,24 |
| – hydroxyde de lithium | 0 | 0,0043 | 0 | 0,0043 | 0 | 0,0043 | 0,0086 |
| – hydroxyde de sodium | 0 | 0,07 | 0 | 0 | 0,07 | 0,07 | 0,14 |
| Étalement (cm) 10 min après gâchage | 15 | 16,8 | 16,6 | 16,4 | 15,9 | 14,6 | 17,8 |
| Résistance à la flexion (bar) au bout de 24 h | 4 | 6,5 | 4 | 4 | 3,5 | 4 | 6,5 |
| Résistance à la compression (bar) au bout de 24 h | 10 | 15 | 8 | 7,5 | 6,5 | 7 | 15,6 |

Préparation du polyméthylènaphtalènesulfonate de sodium:

Dans un ballon de 3 l, équipé d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage, on introduit 640 g (6,5 mol) d'acide sulfurique concentré ($d = 1,84$) que l'on porte à une température de 160°C. L'agitation est mise en route et on charge lentement 640 g (5 mol) de naphthalène purifié, la température étant maintenue à la valeur précitée.

Une fois l'addition de naphthalène achevée, la masse réactionnelle est agitée à 160°C, jusqu'à ce que tout le naphthalène engagé ait réagi; la durée nécessaire est d'environ 4 h.

Le milieu de sulfonation est ensuite mis à refroidir jusqu'à 100°C et dilué ensuite avec 282 g d'eau. La température du milieu est portée à 80°C et l'on ajoute alors 76,8 g d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 40% en poids de HCHO. Le mélange réactionnel est agité ainsi à 80°C pendant 1 h.

Au bout de ce temps, on introduit à nouveau dans le milieu de réaction 76,8 g de la solution aqueuse de formaldéhyde et on continue à agiter à 80°C pendant 1 h. Ce type d'opérations est répété encore deux autres fois.

Après que la totalité de la solution de formaldéhyde (307,2 g) a été chargée, la température de la masse réactionnelle est augmentée progressivement à 95-100°C sur une période de 1 h environ. Une fois

cette température atteinte, la masse réactionnelle est maintenue sous agitation pendant 18 h encore.

Au bout de ce temps, on refroidit à température ambiante (25°C) et dose par potentiométrie les acidités sulfurique (correspond à 1,5 mol d'acide sulfurique) et sulfonique (correspond à 5 mol d'acide sulfonique). Le milieu de réaction est ensuite neutralisé exactement avec un mélange aqueux comprenant 111,15 g de Ca(OH)_2 et 200 g de NaOH. La chaux neutralise l'acidité sulfurique et donne un précipité de sulfate de calcium hydraté qui est séparé par filtration. Quant à la solution de filtration, elle renferme le polyméthylènaphtalène-sulfonate de sodium désiré; le filtrat est soumis à une concentration de manière à isoler une solution aqueuse titrant 40% en poids de polyméthylènaphtalènesulfonate de sodium pur.

Exemples 3 et 4:

Ces deux exemples de mortier ont été réalisés à 5°C par incorporation de la composition adjuvante mise en œuvre à l'exemple 1 à des mortiers à base de:

- ciment Portland artificiel, type CPA 400 Vicat (exemple 3);
- ciment de laitier + clinker, type CLK 325 Vicat (exemple 4).

A titre comparatif, des essais de mortier ont été réalisés sur les mortiers exempts d'adjuvant (mortier avec CPA 400 Vicat: essai F; mortier avec CLK 325 Vicat: essai G).

Les résultats sont les suivants:

| Exemple/Essai | Exemple 3 | Essai F | Exemple 4 | Essai G |
|---|-----------|---------|-----------|---------|
| Étalement (cm) 10 min après gâchage | 15,3 | 13,8 | 17 | 15,5 |
| Résistance à la flexion (bar) au bout de: | | | | |
| – 24 h | 11,3 | 8,3 | 5,5 | 0 |
| – 28 d | 59 | 57 | 37,5 | 32 |
| Résistance à la compression (bar) au bout de: | | | | |
| – 24 h | 28,1 | 21 | 7,4 | 6,1 |
| – 28 d | 331 | 334 | 227 | 178 |

Chaque mortier est confectionné comme indiqué aux exemples 1 et 2.