

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 31633 B1**
(43) Date de publication : **02.08.2010**
(51) Cl. internationale : **C04B 28/02; C04B 40/00;
C04B 14/30; C04B 24/20;
C04B 24/26; C04B 24/30;
C04B 24/38**

(21) N° Dépôt : **32650**
(22) Date de Dépôt : **24.02.2010**
(30) Données de Priorité : **26.07.2007 IT MI2007A001508**
(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP2008/059712 24.07.2008**
(71) Demandeur(s) : **ITALCEMENTI S.P.A., Via Camozzi 124-24100 Bergamo (IT)**
(72) Inventeur(s) : **PEPE, Carmine ; RITONNALE, Giuliana**
(74) Mandataire : **ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)**

(54) Titre : **COMPOSITIONS DE CIMENT AYANT UN POUVOIR PHOTOCATALYTIQUE ÉLEVÉ ET UNE RHEOLOGIE AMÉLIORÉE**

(57) Abrégé : LA PRÉSENTE INVENTION CONCERNE DE NOUVELLES COMPOSITIONS DE CIMENT PHOTOCATALYTIQUES, PARTICULIÈREMENT UTILES EN TANT QUE PEINTURES, RENDUS ET PLÂTRES, DOTÉES D'UN POUVOIR PHOTOCATALYTIQUE ÉLEVÉ ET D'UNE RHÉOLOGIE OPTIMALE, TOUS DEUX ÉVALUÉS DANS L'ÉTAPE DE PRÉPARATION ET DANS L'ÉTAPE D'APPLICATION. LES COMPOSITIONS SELON L'INVENTION SE COMPOSENT SPÉCIFIQUEMENT D'UNE COMBINAISON D'ADDITIFS ORGANIQUES, QUI, MÉLANGÉS AVEC DE L'EAU ET D'AUTRES COMPOSANTS, DONNENT DES COMPOSITIONS DE CIMENT SIGNIFICATIVEMENT PLUS EFFICACES QUE LES COMPOSITIONS CONNUES, TANT DU POINT DE VUE DE LA RHÉOLOGIE QUE DU POUVOIR PHOTOCATALYTIQUE. LA COMPOSITION DE CIMENT AINSI OBTENUE ASSOCIE DES CARACTÉRISTIQUES QUI ONT ÉTÉ DIFFICILEMENT COMPATIBLES JUSQU'ICI : D'UNE PART, UNE BONNE MANIABILITÉ (PAR CONSÉQUENT, UNE BASSE VISCOSITÉ) LORS LA PRÉPARATION À PARTIR DE MÉLANGES SECS; DE L'AUTRE, UNE BONNE CONSISTANCE À L'ÉTAT

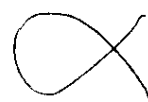
HUMIDE JUSTE APRÈS L'APPLICATION. CECI ÉVITE L'OCCURRENCE DE BAVURES INDÉSIRABLES AVANT CONSOLIDATION DU PRODUIT. POUR FINIR, LE POUVOIR PHOTOCATALYTIQUE EST ÉTONNAMMENT ÉLEVÉ PAR RAPPORT À CELUI DE COMPOSITIONS DE RÉFÉRENCE CONNUES QUAND LE MÊME PHOTOCATALYSEUR EST UTILISÉ.

COMPOSITIONS DE CIMENT À POUVOIR PHOTOCATALYTIQUE ÉLEVÉ ET RHÉOLOGIE AMÉLIORÉE

Résumé

La présente invention concerne les nouvelles compositions photocatalytiques de ciment, particulièrement utiles comme les peintures, les enduits et les plâtres, fournies avec un pouvoir photocatalytique élevé et une rhéologie optimale, évaluée dans les deux étapes de la préparation et de l'application.

Les compositions selon l'invention consistent spécifiquement en une combinaison d'additifs organiques, qui, mélangée à l'eau et à d'autres constituants, fournit des compositions de ciment considérablement plus efficaces que les compositions connues, en ce qui concerne la rhéologie et le pouvoir photocatalytique. La composition de ciment ainsi obtenue associe des caractéristiques ayant à peine été compatibles jusqu'à présent : d'un côté, une bonne maniabilité (et donc une faible viscosité) lors de la préparation à partir des mélanges secs; de l'autre côté, une bonne consistance à l'état frais juste après l'application. Ceci évite l'occurrence d'écoulements avant le raffermissement du produit. Enfin, le pouvoir photocatalytique s'avère bien plus élevé par rapport aux compositions de référence connues lors de l'utilisation du même photocatalyseur.



02 AOUT 2010

N° 32610
du 24.02.2010
3 2 6 5 0

COMPOSITIONS DE CIMENT AYANT UN POUVOIR PHOTOCATALYTIQUE ÉLEVÉ ET UNE RHÉOLOGIE AMÉLIORÉE

Objet de l'invention

La présente invention se rapporte aux nouvelles compositions photocatalytiques de ciment, spécialement utiles comme les peintures, les enduits et les plâtres, fournies avec un pouvoir photocatalytique élevé et une rhéologie optimale, tous les deux évalués dans l'étape de la préparation et dans l'étape de l'application.

Ultra modernisme

Les compositions de revêtements photocatalytiques qui peuvent être appliquées à une variété de substrats afin d'améliorer la conservation et la constance de la couleur d'une surface et/ou de réduire l'impact des polluants de l'environnement sont connus depuis longtemps. La couche photocatalytique appliquée aux surfaces peut s'oxyder et/ou décomposer une variété de polluants présents dans l'environnement sous une forme gazeuse ou de microparticules, comme les N-oxydes par exemple, les hydrocarbures polycondensés aromatiques, le benzène etc...; la photocatalyse convertit les polluants ci-dessus en particules plus simples, qui sont non volatiles et peuvent être facilement enlevées, évitant ainsi une plus grande propagation dans l'atmosphère, en limitant l'action du contaminant sur la surface traitée. Certaines de ces compositions sont par exemple connues par EP-A-633064, US-A-4530954, etc. Certaines ont été produites sous forme de peinture qui peut être appliquée par rouleau; d'autres ont été produites sous une forme plus visqueuse qui doit être appliquée avec une spatule et/ou une truelle de plâtre. Cette dernière a une meilleure fonction de couverture et permet aussi de couvrir une éventuelle irrégularité de la surface du substrat, améliorant ainsi l'uniformité de la surface traitée. Les compositions en forme de peinture sont extrêmement fluides, et peuvent donc être appliquées rapidement; toutefois, elles ont un faible pouvoir de nivelage et quand elles sont appliquées en couche épaisse, elles tendent à se déformer et/ou couler après application, sous l'action de la force de gravité; au lieu de cela, les compositions qui peuvent être nivelées (également désignées par 'enduits' ou 'plâtres') ont un bon pouvoir de couverture bien qu'elles offrent une viscosité plus élevée et exigent par conséquent un plus grand effort pour l'application. Les deux caractéristiques peuvent ne pas être facilement intégrées.

Il est connu par WO98/05601 que ce problème peut être résolu efficacement en utilisant des compositions de ciment comprenant des particules de photocatalyseurs appropriés, permettant d'oxyder les substances polluantes de l'environnement en présence de lumière, oxygène et eau.

Un type de photocatalyseur utile pour cet objectif est spécifiquement le dioxyde de titane, surtout présent sous une forme d'anatase, qui est utilisé tel quel ou dopé avec des atomes autres que ceux de Ti.

La présence de dioxyde de titane et d'additifs organiques fait que l'application des compositions de ciment devient problématique, comme l'application de la peinture par exemple, de l'enduit ou des compositions de plâtre, surtout si cette application est effectuée au moyen d'un rouleau, d'un pinceau de peinture ou d'un pistolet à peinture. De plus, le dioxyde de titane peut décomposer des additifs organiques (voir EPO 633 064). Il est donc important de sélectionner et/ou d'utiliser les doses appropriées d'additifs

organiques convenables pour obtenir des caractéristiques optimales du film de revêtement et de la structure du ciment.

Dans EP-A-0885857, une composition de ciment photocatalytique est révélée, comprenant parmi les ingrédients principaux, au moins une résine de mélamine, au moins un éther cellulosique, au moins un polymère ou un treillis servant comme un agent adhésif (ex. polymères acryliques et éthyléniques, treillis styréniques et butadiènes) et au moins un amidon chimiquement modifié (par exemple un éther d'amidon).

Même si ces compositions ont une efficacité considérable, ils ne sont pas tout à fait satisfaisants au niveau de la rhéologie et du pouvoir catalytique.

RÉSUMÉ

Le sollicitateur a trouvé à présent une combinaison d'additifs organiques qui, mélangés à l'eau et à d'autres constituants révélés ci-après, donnent des compositions de ciment bien plus efficaces que les compositions connues, en ce qui concerne la rhéologie et le pouvoir photocatalytique. Les compositions de ciment ainsi obtenues associent des caractéristiques ayant été très peu compatibles jusqu'à présent : d'un côté une bonne maniabilité (donc une faible viscosité) lors de la préparation à partir de mélanges secs; d'un autre côté, une bonne consistance à l'état frais juste après l'application : ceci évite les écoulements indésirables avant le raffermissement du produit. Enfin, le pouvoir photocatalytique devient bien plus élevé comparé à celui des compositions de référence connues lors de l'utilisation du même photocatalyseur. Les compositions de ciment ainsi obtenues sont spécialement convenables pour une application au moyen d'un pinceau, d'un pistolet à peinture ou d'un rouleau, et offrent une consistance optimale, sans phénomène d'écoulement lors de l'application au support. La combinaison d'additifs organiques sur laquelle se base l'invention comprend :

a) un agent super fluidifiant selon la norme EN 934-2 sélectionné parmi le sulfonate de mélamine, le sulfonate de naphthaline, ou un polycarboxylique, polyéther, ou un polymère polyacrylique.

b) au moins un éther cellulosique avec une viscosité comprise entre 300 et 7000 mPa.s;

c') au moins un agent provocateur d'adhérence sélectionné parmi un polymère éthylénique, un polymère acrylique, et un terpolymère comprenant comme comonomères au moins un ester d'acide acrylique avec un alcool et au moins un ester d'alcool de vinyl avec acide carboxylique; ou en alternative à c')

c'') un treillis sélectionné parmi un treillis acrylique, un treillis styrène et un treillis butadiène.

Une autre caractéristique de la combinaison susmentionnée d'additifs organiques (et aussi des produits accomplis selon l'invention) est qu'elle ne doit pas contenir de l'amidon et ses dérivés chimiquement modifiés.

Les additifs organiques présentés ci-dessus sont mélangés avec du dioxyde de titane, un

ou plusieurs liants hydrauliques, des enduits et éventuellement de bons agrégats et autres ingrédients couramment utilisés dans le secteur des ciments, pour obtenir ainsi des pré-mélanges secs. Ces derniers peuvent être stockés en tant que tels pour être mélangés avec de l'eau lors de l'usage, ou bien ils sont ajoutés à l'eau au ratio souhaité, pour ainsi obtenir des compositions de ciment à rhéologie améliorée et pouvoir photocatalytique, prêts à l'utilisation et stockables dans cette forme.

Le prémix sec comprend les constituants a), b), c') et d); ou bien lorsque le constituant c'') est utilisé au lieu de c'), les constituants a), b) et d) sont stockés séparément dans une forme solide pendant qu'un c'') est fourni en tant que phase liquide séparée, à ajouter ensemble avec l'eau lors de l'utilisation.

L'invention comprend l'utilisation des mélanges d'additifs organiques ci-dessus dans la préparation des prémix secs et des compositions de ciment susmentionnées; l'invention s'étend aux prémix secs aux compositions de ciment pareils, et au produit final de ciment obtenu après le raffermissement et le séchage.

DESCRIPTION DES FIGURES

Figure 1 : représentation graphique des détails expérimentaux de la chambre de réaction

Figure 2 : représentation graphique du diagramme 1, dans lequel on voit la méthode de mesure du degré de diminution de NO_x et NO_2 par l'action photocatalytique.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

Dans la présente révélation, 'liant' ou 'liant hydraulique' désigne une matière poudreuse à l'état sec et solide qui, mélangée à l'eau, fournit des mélanges plastiques qui peuvent sécher et durcir. Les ciments (blanc, gris ou ciments pigmentés) définis selon la norme susmentionnée UNI EN 197.1 aussi bien que les ciments appelés 'ciments pour barrages de débris', les matériaux liants de ciment et les chaux hydrauliques, tels que définis dans la loi N.595 du 26 mai 1965, sont compris dans la définition de 'liant hydraulique' selon la présente invention.

'Prémix sec' désigne un mélange homogène adapté à être mixé avec de l'eau; un tel mélange avec l'eau fournit les 'compositions de ciment' selon l'invention.

'Les bons agrégats' sont couramment connus dans le domaine, le sable par exemple, et ils

sont classifiés dans les normes UNI 8520.

'Les enduits calcaires, siliciques, ou silico-calcaires' sont couramment disponibles et connus. Les enduits pouvant être utilisés pour les compositions de ciment sont définis par la norme UNI EN 206. De tels produits sont normalement utilisés pour obtenir une plus grande résistance, une porosité plus faible et une efflorescence réduite. L'enduit peut aussi être sélectionné parmi les adjonctions minérales, comme la métacaolin, le SiO_2 et ses mélanges.

Le clinker utilisé pour préparer un liant pour la présente invention consiste en n'importe quel clinker de ciment Portland tel que défini par la norme UNI EN 197.1, c'est à dire un matériau hydraulique qui consiste d'au moins deux tiers en poids de silicates de calcium (3CaO SiO_2) et (2CaO SiO_2), la partie restante étant Al_2O_3 , Fe_2O_3 et d'autres oxydes.

'Substances polluantes de l'environnement' désigne les substances inorganiques et organiques qui peuvent être présentes dans l'environnement à cause des gaz d'échappement des moteurs ou des émissions industrielles. Parmi les substances inorganiques, on peut citer les oxydes d'azote NO et NO_x qui peuvent s'oxyder en nitrates. Le benzène, les composés aromatiques volatiles, les pesticides, les composés aromatiques organiques, les benzofluorides etc... peuvent être cités parmi les substances organiques.

Dans la présente révélation, la 'viscosité' désigne la viscosité de Brookfield, mesurée dans une solution à 2% à une température de 20°C .

Le constituant a) est un agent super fluidifiant : ceci permet la réduction du ratio eau/ciment et améliore l'imperméabilité et la résistance des compositions de ciment ainsi obtenues. Les agents super fluidifiants sont des additifs couramment connus et utilisés dans le domaine. Un exemple d'agent super fluidifiant basé sur une résine de sulfonate de mélamine est le Melment F10, commercialisé par SKW-Trostberg; un exemple de sulfonate de naphtaline est le Superflux NF d'Axim; un exemple d'un polymère acrylique est le Melflux 164 1F commercialisé par BASF.

Le constituant b) consiste d'un ou plusieurs éthers cellulosiques avec une viscosité comprise entre 300 et 7000 mPa.s; il est préférable d'utiliser un seul éther cellulosique avec une viscosité comprise entre 500 et 7000 mPa.s, seul ou dans un mélange avec un second éther avec une viscosité entre 300 et 1000 mPa.s, dans un ratio de poids compris

entre 1/2 et 2/1; il est d'autant plus préférable que l'éther cellulosique soit CULMINAL 6000 PR et 500 PF commercialisé par Aqualon, dans un ratio de poids équivalent à 2,8/4,2.

Des exemples d'éthers cellulosiques : hydroxypropylméthylcellulose, hydroxypropylcellulose, hydroxyéthylcellulose, méthylcellulose; un exemple d'hydroxypropylméthylcellulose est celui commercialisé par Dow Chemicals du nom de Methocell 228.

Le constituant c') ou c'') est un agent provocateur de fluidité/adhérence : ceci améliore l'adhérence, l'élasticité, la stabilité et l'imperméabilité des compositions de ciment qui le contiennent et aide à former les films flexibles.

Le constituant c') est en général une poudre polymère qui peut être dispersée dans l'eau; par exemple, un terpolymère comprenant comme comonomères au moins un ester d'acide acrylique avec un alcool C₁-C₆ et au moins un ester d'alcool de vinyle avec un acide carboxylique C₁-C₁₂, comme l'acide acétique (acétate de vinyle) et l'acide versatique (vinyle versatate).

Différents acides trialkylacétiques ayant de 4 à 12 atomes de carbone sont couramment connus sous le nom 'acide versatique'; comme l'acide triméthylacétique, l'acide 2,2-diméthylpropanoïque (acide pivalique ou acide neopentanoïque), l'acide neodécanoïque à 10 atomes de carbone, tous ces acides étant utilisés seuls ou mélangés ensemble et également en mélanges d'isomères (cf. Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER, John Wiley & Sons, 3^e ed., 1981, vol. 4, p. 863-864).

L'additif c') est par exemple le terpolymère butyl acrylate-vinyle acétate-vinyle versatate, commercialisé par Aqualon sous le nom Elotex AP 200.

En tant qu'alternative, le constituant c') peut être remplacé par l'un des treillis précédemment énumérés comme constituant c'') qui n'est pas pré mélangé avec les autres additifs organiques ou avec les autres constituants du prémix sec, mais plutôt ajouté à la composition de ciment lors du mélange des constituants avec l'eau.

Les polymères acryliques qui peuvent être utilisés comme agents adhésifs c') sont chimiquement différents des polymères utilisés comme agents super fluidifiants a); de telles différences, connues pour être courantes pour quelqu'un dans le domaine, résultent du fait que les agents adhésifs sont des esters acryliques aux propriétés adhésives alors



que les agents super fluidifiants à base acrylique présentent des fonctions carboxyliques et/ou d'éther.

Une caractéristique de la présente invention est l'absence d'amidon et de tout amidon chimiquement modifié. 'L'amidon chimiquement modifié' désigne toute substance ayant la structure polymère de l'amidon et qui est chimiquement modifiée au moyen de substitués autres que les originaux, où une telle modification peut se produire en addition ou en substitution, en respectant les substitués d'origine. Les amidons modifiés sont couramment connus et utilisés dans le domaine du ciment; on y trouve les amidons à l'éther ayant des groupes hydroxyles alkyles avec des résidus d'alkyle C₁-C₆ ou hydroxyalkyle, par exemple l'amidon 2-hydroxypropyle éther, par exemple celui qui est commercialisé par Aqualon sous le nom Amilotex 2100 ou 8100.

Les additifs organiques ci-dessus sont utilisés de préférence dans les pourcentages de poids suivants, calculés par rapport à 100 parties par poids de constituants inorganiques du prémix sec :

- a) de 0.35 % de poids à 1 % de poids;
- b) de 0.1 % de poids à 0.8 % de poids;
- c') ou c'') de 1 % de poids à 5 % de poids.

En fonction du genre de composition de ciment à préparer et en fonction des caractéristiques souhaitées, un ou plusieurs des additifs suivants pour les compositions de ciment peut être utilisé en combinaison avec les additifs organiques a), b), c') ou c''), parmi lesquels :

- d) surfactants anioniques;
- e) polysaccharides;
- f) agents antimousse;
- g) fibres organiques ou inorganiques.

Le surfactant d) et l'agent antimousse f) servent spécifiquement à améliorer la maniabilité de pulvériser les compositions de ciment. Le polysaccharide e) améliore la maniabilité des compositions de ciment en utilisant une spatule de mastic.

Le constituant d) est un agent d'entraînement d'air : ceci améliore la maniabilité et la résistance des compositions de ciment au gel/dégel. Les esters sulfuriques des huiles de fusel peuvent être cités parmi les constituants utiles à cet effet, par exemple les esters

sulfuriques C₁₂-C₁₆ comme le sulfate de lauryl (par exemple le produit commercialisé par Aqualon sous le nom de Silipon RN 6031).

Le constituant c) est un agent antimousse : il contrôle la quantité de bulles d'air contenues dans les compositions de ciment où il se trouve. Le constituant utilisé peut être le produit commercialisé sous le nom de NOPCO PDI de NOPCO Italie par exemple.

Le constituant g) est par exemple sélectionné parmi des fibres organiques comme les fibres d'alcool de polyvinyle et les fibres polyéthylène, ou parmi les fibres inorganiques, comme les fibres de carbone ou les fibres wollastonites.

Les constituants d) à g) sont utiles, bien que non essentiels pour les objectifs de la présente invention.

Les constituants essentiels a)-c'/c'') ci-dessus, et les possibles constituants d)-e), avec l'addition de dioxyde de titane, d'un liant hydraulique et d'un enduit, forment le prémix sec qui, ajouté à l'eau, donne des compositions de ciment prêtes à l'application in situ, présentant les caractéristiques photocatalytiques et rhéologiques améliorées susmentionnées.

Le liant hydraulique est d'habitude un ciment, de préférence un ciment blanc. Par exemple, le ciment blanc de type I (tel le ciment blanc de type I-52, 5R) ou un ciment blanc type II (tel que le type de ciment II-B-L) peuvent être utilisés.

Le matériel de garnissage inorganique, désigné aussi par enduit, donne aux compositions de ciment qui le contiennent une plus grande résistance, une faible porosité et une efflorescence réduite. L'enduit inorganique est sélectionné par exemple parmi les enduits calcaires, métacaolin (Al₂O₃·SiO₂) et SiO₂ et les mélanges.

Le dioxyde de titane est surtout utilisé sous forme d'anatase; ce terme indique que les particules de dioxyde de titane ont la structure d'anatase à au moins 5% (w/w), de préférence à 25% (w/w), et mieux encore à au moins 50% (w/w), et même au moins 70% (w/w) en rapport au poids total de dioxyde de titane. Le dioxyde de titane dopé avec des atomes différents comme par exemple Fe(III), Mo(V), Ru(III), Os(III), Re(V), V(IV) et Rh(III) est également inclus dans la présente définition. Spécifiquement, ces atomes peuvent se substituer à un niveau atomique au Ti(IV) présent dans la matrice TiO₂ à au moins 0,5%. La méthode pour obtenir ces photocatalyseurs est révélée dans les livres par exemple dans J. Phys. Chem. 1994, 98, 1127-34, Angew. Chemie 1994, 1148-9 and in



Angew. Chemie Int., Ed. 1994, 33, 1091.

L'invention utilise de préférence un mélange d'anatase TiO_2 et rutil TiO_2 dans un ratio de poids de 70 :30, et nettement 100% anatase TiO_2 . TiO_2 PC 105 commercialisé par Millennium Chemicals, ou TiO_2 AH-R Micro produit par Tioxide, qui a nettement 100% d'anatase TiO_2 , est utilisé dans un aspect préféré de l'invention.

La quantité de dioxyde de titane comparée au ciment peut varier entre 0,1% et 10% en poids. Dans un aspect préféré de l'invention, elle se trouve entre 2% et 5%; dans un aspect plus spécialement préféré, elle se trouve comprise entre 3% et 4% en poids comparée au ciment.

L'action photocatalytique ne doit pas forcément être rapide, car la contamination du produit par les polluants de l'environnement se passe lentement au cours du temps. Pour cette raison, même des pourcentages extrêmement faibles de photocatalyseurs peuvent fournir une excellente préservation de la couleur au cours du temps.

Dans la présente invention, le dioxyde de titane est distribué dans toute la masse du prémix, des compositions de ciment et des produits finis résultants; il est donc uniformément distribué même dans les couches internes et profondes et non seulement à la surface externe.

Les compositions de ciment faisant l'objet de l'invention sont obtenues en ajoutant de l'eau aux constituants des prémix ci dessus. En général, un ratio eau/liant compris entre 0,3 et 1,5 est utilisé là où le liant est destiné à être le liant hydraulique dans la composition.

Les compositions ainsi obtenues peuvent être définies et utilisées de différentes manières pour protéger une surface avec une couche d'un matériau photocatalytique. Elles peuvent être utilisées comme peintures, enduits ou plâtres, en relation avec le contenu en eau et la granulométrie des constituants existants : s'agissant des peintures, le ratio eau/liant est généralement compris entre 0,6 et 1,5 avec une granulométrie du mélange sec < 0.3 mm; dans le cas des enduits, le ratio eau/liant est généralement compris entre 0,4 et 1 avec une granulométrie du mélange sec < 0.6 mm; dans le cas des plâtres, le ratio eau/liant est généralement compris entre 0,3 et 0,8 avec une granulométrie du mélange sec de 1 mm environ.

La méthode de préparation des compositions du ciment peut être l'une des méthodes

conventionnelles. La température à laquelle l'eau est mélangée est en général comprise entre +5 °C et +30 °C, elle est au moins de +20 °C de préférence.

L'invention décrite jusqu'à ce point sera maintenant révélée par quelques exemples, qui ne doivent en aucun cas limiter l'objet de l'invention.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le comportement rhéologique des mélanges selon l'invention (et des mélanges de référence) soumis à une pression mécanique a été évalué en fonction de deux paramètres respectivement représentatifs de :

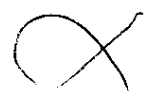
- (i) le temps d'application du mélange au substrat au moyen du nivelage, et
- (ii) le temps qui suit l'application, où le mélange est laissé frais sur une surface verticale.

Le paramètre représentatif du temps (i) est le 'taux élevé de gradient de viscosité', où le gradient est généralement compris entre 10^2 s^{-1} et 10^4 s^{-1} . Ce gradient a lieu en moyenne lorsque les mortiers sont appliqués en couche comprise entre 0,05 mm et 5 mm à un taux d'application typique de 0,5 m/s.

Le paramètre représentatif du temps (ii) est le 'taux de cisaillement faible de viscosité', où la contrainte de cisaillement est comprise entre $5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ et 5 Pa. Cette contrainte est en moyenne la contrainte à laquelle est soumis le mortier quand il est frais, suite à une application sur une surface verticale.

L'appareil utilisé pour les expériences est un rhéomètre rotatif de contrainte contrôlée (AR 1000-N) de TA Instruments (utilisant une géométrie de lame de type 'aile') et la procédure utilisée pour les expériences est la suivante :

1. Préparation du mortier (mélange des poudres et addition d'eau); temps total de mixage : 2 minutes.
2. Chargement de l'échantillon et contrainte à une vitesse de 100 s^{-1} pour 10 minutes.
3. Application du gradient de vitesse de 10^2 s^{-1} à 10^4 s^{-1} .
4. Contrainte de l'échantillon à une vitesse de 100 s^{-1} pour 10 minutes.
5. 4 minutes de repos (échantillon non contraint).
6. Application d'une contrainte de cisaillement, équivalente à $5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ et 5 Pa.



Les compositions ont donc été définies selon la rhéologie comme suit :

- optimales (***) : compositions avec (i) $< 10 \text{ Pa s}$, (ii) $> 1000 \text{ Pa s}$
- moyennes (**): compositions avec (i) $10\text{-}100 \text{ Pa s}$, (ii) $10\text{-}1000 \text{ Pa s}$
- faibles (*): compositions avec (i) $> 100 \text{ Pa s}$, (ii) $< 10 \text{ Pa s}$

Toutes les compositions avec les valeurs de (i) / (ii) comprises entre (***) / (**), ou (**) / (***) ont également été classées "moyennes" (**);

Toutes les compositions avec les valeurs de (i) / (ii) comprises entre (*) / (***) , ou (***) / (*) ont également été classées "faibles" (*).

Les valeurs définies ci-dessus pour les mélanges optimaux (***) correspondent à une très faible viscosité (de façon à nécessiter un effort limité de la part de l'utilisateur lors de l'application) et en même temps une bonne adhérence à la surface (de façon à éviter le phénomène de l'écoulement après l'application).

L'activité photocatalytique est évaluée sur la base du test suivant conçu pour diminuer le NO_x .

Instrumentation

L'analyse de NO_x et des sels NO_2 est effectuée à l'aide d'un instrument Monitor Labs Model 8440 E qui travaille en détectant la chemiluminescence. L'instrument est fourni avec trois degrés de sensibilité :

De 0.2 à 5 ppm (parties par million); de 0.1 à 10 ppm ; de 0.05 à 5 ppm ; de 0.2 à 10 ppm ;
Selon le degré de sensibilité, la précision de l'instrument est de 4 ppb (parties par billion) sur 100 ppb ou 2.5 ppb sur 400 ppb .

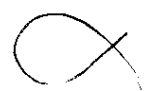
Préparation expérimentale

Description des Figures

Figure 1: graphique de représentation des détails expérimentaux de la chambre de réaction (1,5l ou 3,5l) contenant l'échantillon photocatalyseur, ou l'échantillon catalyseur, la chambre ayant une fenêtre optique en Pyrex.

Figure 2 : représentation graphique du diagramme 1, dans lequel on montre la méthode de mesure du degré de diminution de NO_x et de NO_2 par l'action photocatalytique, où :

- A- est une chambre de mélange où un mélange de NO/NO_2 ou de sels NO_2 est dilué dans l'air pour obtenir la quantité prédéterminée de polluants. Le



procédé expérimental employé comprend l'utilisation de petits cylindres (2 à 5L) de NO et NO₂ purs qui sont utilisés pour remplir une ligne vide du gaz pur. Les quantités de gaz à diluer dans l'air par l'entrée P de la chambre sont retirées de là au moyen d'ampoule d'échantillonnage.

- B- Est la chambre de réaction (1,5l ou 3,5l) contenant l'échantillon photocatalyseur, dont les détails expérimentaux sont montrés à la figure 1.
- C- Dans le digramme 1, il s'agit du détecteur de chemiluminescence de NO_x mentionné ci-dessus.

La préparation montrée au diagramme 1 peut fonctionner de deux façons, dans des conditions de flux continu et avec une recirculation de gaz. Le premier cas est montré au diagramme 1 : si le flux de gaz suit le chemin 1, la quantité de NO_x entrant dans le réacteur peut être mesurée; au lieu de cela, la quantité de NO_x qui sort après que le gaz soit entré en contact avec le catalyseur, dans le noir et sous irradiation à la fois, peut être mesurée par le chemin 2.

L'échantillon à analyser doit avoir une surface géométrique de $65 \pm 2 \text{ cm}^2$ et il est placé à une distance de $1 \pm 0.5 \text{ cm}$ sous l'orifice d'admission de gaz dans le réacteur b; à cet effet, l'échantillon est placé sur un support inerte léger en verre ou en céramique.

L'échantillon doit avoir une épaisseur maximale de $2 \pm 1 \text{ cm}$.

Les surfaces de l'échantillon non soumises à l'irradiation sont isolées du contact avec l'air au moyen d'un silicone commercial ou d'une autre matière inerte, 12 heures au moins avant le début du test.

Le degré de diminution de NO_x en utilisant la configuration du chemin 1 mentionné dans la préparation expérimentale a été évalué comme suit :

$$\text{Degré de diminution de NO}_x \text{ (\%)} = \frac{(\text{NO}_x \text{ concentration d'entrée} - \text{NO}_x \text{ concentration de sortie})}{\text{NO}_x \text{ concentration d'entrée}} \times 100$$

Quatre compositions de ciment ont été préparées selon la présente invention (exemples 1-4) et une composition de ciment de référence a été préparée selon EP-A-0885857.

Les conditions pour la préparation des compositions étaient équivalentes pour les 5 échantillons testés.



TABLEAU 1

	Produits	Ref. (g)	Ex 1(g)	Ex2 (g)	Ex3 (g)	Ex4 (g)
Ciment	SIB Rezzato	400	400	400	400	400
Photocatalyseur	TiO2 PC 105	12	12	12	12	12
Enduit	Omnyacarb 50 AV	600	600	600	600	600
Agent Superfluidifiant	Melment F10	6	0	0	0	6
	Melflux 164 1F	0	3	3	3	0
Éther Cell.	Culminal 6000 PR	0	1.4	1.4	2.8	2.8
	Culminal 500 PF	0	0	0	4.2	4.2
	Methocel 4000	1,4	0	0	0	0
Adhésif	Elotex AP 200	20	20	20	20	20
Amidon	Amilotex 2100	0.12	0	0	0	0
Antimousse	Moussex	0	0	3	3	3
PHOTOCAT.						
NO (%)		72	84	88	83	82
Nox (%)		70	83	85	80	80
RHEOLOGIE		*	**	**	***	***

À partir des données du tableau 1, on peut déduire qu'en fonction du produit de référence évalué faible (*), les compositions selon l'invention, qui contiennent, au lieu de l'amidon, des éthers celluloseux avec une viscosité comprise entre 300 et 7000 mPa.s, ont montré une rhéologie moyenne (**) à optimale (***) concernant la maniabilité de la pré-application et la consistance de la post-application. L'activité photocatalytique a également été améliorée dans toutes les nouvelles compositions : ceci est particulièrement significatif si l'on considère que toutes les nouvelles compositions et les compositions de référence testées, contenaient la même quantité de photocatalyseur contenant un pourcentage identique d'anatase TiO₂.

Les compositions ci-dessus de l'invention peuvent être obtenues en mélangeant simplement les constituants respectifs dans n'importe quel ordre. Le photocatalyseur peut



être ajouté aux différents constituants du mélange, ou bien il peut être déjà présent dans le liant utilisé (ciment photocatalytique). Les divers constituants solides sont de préférence mélangés ensemble à l'état sec dans un mixeur approprié (ex. un mixeur planétaire) pendant un temps (3 minutes) nécessaire pour obtenir une bonne homogénéisation. L'ordre d'addition des différents constituants solides n'a pas d'importance. L'eau est ensuite ajoutée dans les proportions requises et le mixage est poursuivi pendant le temps requis (2 minutes) pour obtenir un mortier fluide et homogène, utilisable en tant que revêtement photocatalytique.

Les compositions selon l'invention peuvent être appliquées en couches à épaisseur variable, en fonction du besoin; l'épaisseur est généralement comprise entre 0,2 et 20 mm. L'application est généralement effectuée au moyen d'une spatule ou un moyen équivalent (ex. une truelle de plâtre). Pour augmenter la surface de contact spécifique avec l'air, la surface de la couche appliquée peut être rendue rugueuse par des traitements de surface appropriés sur la composition fraîche ou déjà raffermie. Les objets recouverts en surface par les compositions photocatalytiques ci-dessus sont encore un objet de l'invention. Des exemples de tels objets : les éléments de dallage comme les carreaux, les blocs de pierre, les pavés et les routes et les chaussées en général. D'autres exemples : les structures murales, les façades d'immeubles, les monuments, les plaques commémoratives, les escaliers, les fontaines, les bancs et autres éléments d'architecture et/ou d'ameublement de rues.



REVENDEICATIONS

1. Utilisation d'une composition photocatalytique de ciment comme peinture, enduit ou plâtre pour former une couche de protection sur une surface, comprenant :

a) un agent super fluidifiant sélectionné parmi une résine de mélamine, le sulfonate de naphthaline, ou un polymère polyacrylique.

b) au moins un éther cellulosique avec une viscosité comprise entre 300 et 7000 mPa.s;

c') au moins un polymère adhésif sélectionné parmi un polymère éthylénique, un polymère acrylique, et un terpolymère comprenant comme comonomères au moins un ester d'acide acrylique avec un alcool et au moins un ester d'alcool de vinyle avec acide carboxylique; ou en alternative à c')

c'') un treillis sélectionné parmi un treillis acrylique, un treillis styrène et un treillis butadiène.

Ensemble avec l'eau, un photocatalyseur, un liant hydraulique et un enduit, sans amidon ni dérivés chimiquement modifiés.

2. Une composition de ciment photocatalytique pour l'utilisation de la demande 1 comprenant :

a) un agent super fluidifiant sélectionné parmi une résine de mélamine, le sulfonate de naphthaline, ou un polymère polyacrylique.

b) au moins un éther cellulosique avec une viscosité comprise entre 300 et 7000 mPa.s;

c') au moins un polymère adhésif sélectionné parmi un polymère éthylénique, un polymère acrylique, et un terpolymère comprenant comme comonomères au moins un ester d'acide acrylique avec un alcool et au moins un ester d'alcool de vinyle avec acide carboxylique; ou en alternative à c')

c'') un treillis sélectionné parmi un treillis acrylique, un treillis styrène et un treillis butadiène.

Ensemble avec l'eau, un photocatalyseur, un liant hydraulique et un enduit, sans amidon ni dérivés chimiquement modifiés.

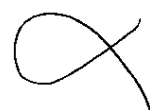
3. Une composition selon la demande 1, où le constituant b) consiste seulement d'un seul éther cellulosique, avec une viscosité comprise entre 500 et 7000 mPa.s.

4. Une composition selon la demande 1, où le constituant b) consiste en un premier éther cellulosique avec une viscosité comprise entre 500 et 7000 mPa.s., et un second éther cellulosique avec une viscosité comprise entre 300 et 1000 mPa.s.



5. Une composition selon la demande 4, où les premier et second éthers cellulosiques sont dans un ratio de poids compris entre 1/2 et 2/1.
6. Une composition selon la demande 4, où les premier et second éthers cellulosiques consistent respectivement de Culminal 6000 PR et Culminal 500 PF.
7. Une composition selon la demande 6, où les premier et second éthers cellulosiques sont dans un ratio de poids de 2,8/4,2.
8. Une composition selon les demandes 2 à 7, comprenant les constituants a), b), c')/c'') dans les pourcentages de poids suivants :
 - a) de 0.35% à 1%;
 - b) de 0.1% à 0.8%;
 - c') ou c'') de 1% à 5%.

9. Une composition selon les demandes 2 à 8, où la quantité de photocatalyseur est comprise entre 0,3% (w/w) et 3% (w/w).
10. Une composition selon les demandes 2 à 9, où la quantité de photocatalyseur est de 1,5% (w/w).
11. Une composition selon les demandes 2 à 10, avec un ratio eau/liant compris entre 0,3 et 1,5.
12. Une composition selon les demandes 2 à 10, avec un ratio eau/liant compris entre 0,6 et 1,5 et une granulométrie du mélange sec < 0.3 mm, utile comme peinture.
13. Une composition selon les demandes 2 à 10, avec un ratio eau/liant compris entre 0,4 et 1 et une granulométrie du mélange sec < 0.6 mm, utile comme enduit.
14. Une composition selon les demandes 2 à 10, avec un ratio eau/liant compris entre 0,3 et 0,8 et une granulométrie du mélange sec d'environ 1 mm, utile comme plâtre.
15. Un prémix sec ayant une composition selon les demandes 2 à 14 sans eau.
16. Un revêtement photocatalytique, caractérisé par le fait qu'il consiste en un mortier fluide formé par un mélange du prémix dans l'eau selon la demande 15.
17. Un article en ciment ferme présentant la composition selon la demande 15.
18. Utilisation des additifs organiques suivants :
 - a) un agent super fluidifiant sélectionné parmi une résine de mélamine, le sulfonate de naphthaline, ou un polymère acrylique.



b) au moins un éther cellulosique avec une viscosité comprise entre 300 et 7000 mPa.s;

c') au moins un polymère adhésif sélectionné parmi un polymère éthylénique, un polymère acrylique, et un terpolymère comprenant comme comonomères au moins un ester d'acide acrylique avec un alcool et au moins un ester d'alcool de vinyle avec acide carboxylique; ou en alternative à c')

c'') un treillis sélectionné parmi un treillis acrylique, un treillis styrène et un treillis butadiène.

Ensemble avec un photocatalyseur, un liant hydraulique et un enduit, sans amidon ni dérivés chimiquement modifiés,
pour la préparation d'une composition de ciment photocatalytique selon les demandes précédentes.



Figure 1

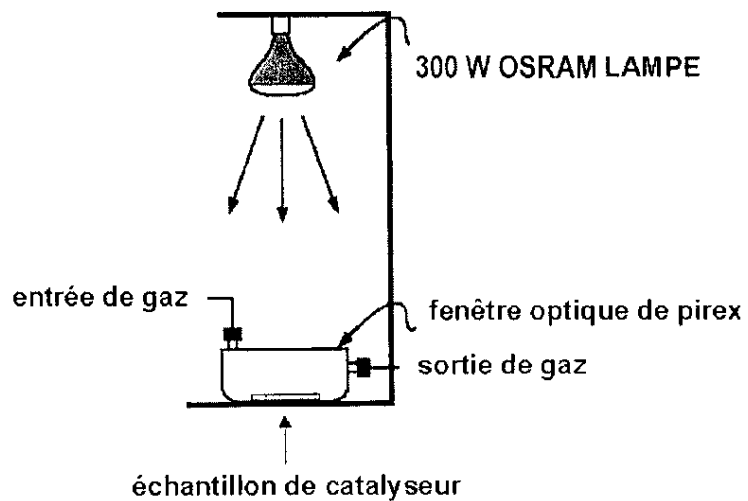


Figure 2

