

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية و التجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 37565 B1** (51) Cl. internationale : **C04B 28/14; C04B 28/04**
(43) Date de publication : **31.03.2016**

(21) N° Dépôt : **37565**

(22) Date de Dépôt : **21.11.2014**

(30) Données de Priorité : **22.05.2012 FR 1254628**

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP2013/060357 21.05.2013**

(71) Demandeur(s) : **LAFARGE, 61 RUE DES BELLES FEUILLES F-75116 PARIS (FR)**

(72) Inventeur(s) : **SABIO, Serge ; GHILARDI, Serge ; PARDAL, Xiaolin ; TESTUD, Michel**

(74) Mandataire : **ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY TMP AGENTS**

(54) Titre : **LIANT HYDRAULIQUE RAPIDE COMPRENANT UN SEL DE CALCIUM**

(57) Abrégé : La présente invention porte sur un liant hydraulique comprenant un clinker Portland ayant une surface spécifique Blaine de 4000 à 5500 cm²/g, de 2,5 à 8 % de sulfate, en termes de masse de SO₃ par rapport à la masse de clinker, de 1,5 à 10 % de nitrite de calcium et/ou de nitrate de calcium, en termes de masse anhydre par rapport à la masse de clinker, et de 15 à 50 % d'un adjuvant minéral comprenant du carbonate de calcium, en masse par rapport à la masse totale de liant.

Abrégé

La présente invention porte sur un liant hydraulique comprenant un clinker
5 Portland ayant une surface spécifique Blaine de 4000 à 5500 cm²/g, de 2,5 à 8 % de
sulfate, en termes de masse de SO₃ par rapport à la masse de clinker, de 1,5 à 10 % de
nitrite de calcium et/ou de nitrate de calcium, en termes de masse anhydre par rapport à
la masse de clinker, et de 15 à 50 % d'un adjuvant minéral comprenant du carbonate de
calcium, en masse par rapport à la masse totale du liant.

10



MA

37565B1

N° 37565
du 21.11.2014

PA12004 PCT

31 MARS 2010

LIANT HYDRAULIQUE RAPIDE COMPRENANT UN SEL DE CALCIUM

LAFARGE

LIANT HYDRAULIQUE RAPIDE COMPRENANT UN SEL DE CALCIUM

La présente invention concerne le domaine des matériaux de construction, et plus particulièrement un liant hydraulique rapide, c'est-à-dire un liant qui fait prise et durcit rapidement.

Une tendance actuelle dans le domaine des liants hydrauliques et des compositions hydrauliques est de réduire la quantité de clinker. Cependant, cette réduction entraîne des problèmes, en particulier en termes de résistances mécaniques, et plus particulièrement pour les résistances au jeune âge (24 heures après mélange) ou les résistances au très jeune âge (par exemple de 4 ou 6 heures après mélange).

Une solution connue pour améliorer le développement des résistances mécaniques au très jeune âge consiste à activer la formation d'hydrates dans les liants hydrauliques, appelé HSC.

Dans ce but, le procédé actuel consiste à augmenter la finesse du clinker. Cependant, cette augmentation de la finesse du clinker est limitée, car elle nécessite une augmentation de la teneur en sulfate de calcium ajouté en dépassement de la teneur maximale spécifiée dans la norme EN 197-1 de février 2001. La valeur maximale fixée par la norme est de 4% de SO_3 en masse par rapport à la masse de la phase de liaison, étant donné que la phase de liaison comprend un clinker, du sulfate, et facultativement un adjuvant minéral.

D'autre part, le développement des résistances mécaniques, en particulier pour les résistances au très jeune âge, aux températures inférieures ou égales à 20°C pose également un problème. Le développement des résistances mécaniques varie en effet en fonction de la température et il ralentit lorsque la température baisse.

Plusieurs types d'accélérateurs sont connus, par exemple les sels de calcium, mais leur efficacité diminue lorsque la température baisse, ce qui rend le développement des résistances mécaniques difficile, voire impossible, en fonction du type de ciment utilisé, à des périodes de temps très précoces, par exemple 6 heures après le mélange.

Donc, il existe un besoin pour un liant hydraulique, capable de développer les résistances appropriées au très jeune âge, et en particulier 4 à 6 heures après mélange, quelle que soit la température et notamment à une température inférieure ou égale à 20°C, par exemple à environ 10°C.

Par conséquent, le problème que l'invention vise à résoudre est de proposer un liant hydraulique comprenant un clinker, comportant, en présence de nitrite de calcium et / ou du nitrate de calcium, un plus grand développement des résistances mécaniques

au très jeune âge (par exemple 4 ou 6 heures après mélange) que ceux d'un ciment pur ou un ciment mélangé correspondant pour la même quantité de clinker ou moins.

L'objectif de la présente invention est d'obtenir des résistances mécaniques suffisantes avec un liant hydraulique comprenant la quantité la plus faible possible de clinker pour les très jeunes âges, c'est à dire, à des périodes de temps inférieures ou égales à 24 heures après mélange, et en particulier 4 heures ou 6 heures après le mélange. Les résistances mécaniques sont généralement considérées comme suffisantes lorsqu'elles permettent le décoffrage et / ou la manutention des objets coulés pour le champ de construction obtenu de la composition hydraulique selon la présente invention. Par exemple, les résistances mécaniques peuvent être considérées comme suffisantes lorsqu'elles sont supérieures ou égales à 1 MPa 4 heures après mélange, de préférence supérieures ou égales à 3 MPa 6 heures après le mélange, plus préférablement supérieures ou égales à 5 MPa 6 heures après le mélange.

La solution selon la présente invention consiste à combiner une quantité donnée de sulfate, une quantité donnée de nitrite de calcium et/ ou du nitrate de calcium, une finesse donnée de clinker et une quantité donnée d'un adjuvant minéral comprenant du carbonate de calcium et facultativement un autre adjuvant minéral.

La présente invention vise à fournir de nouveaux liants hydrauliques et compositions hydrauliques qui ont une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- Un liant hydraulique selon la présente invention peut être utilisée à basse température, c'est-à-dire généralement à une température inférieure ou égale à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C et plus préférablement inférieure ou égale à 10°C ;
- Un liant hydraulique selon la présente invention peut avoir une rétention d'affaissement substantiellement identique à celle d'un ciment pur ou ciment mélangé correspondant, pour une même quantité de clinker ou moindre. la rétention d'affaissement est déterminée de manière expérimentale (comme décrit de manière plus détaillée dans les exemples) par des mesures de l'étalement répétées à différentes périodes de temps.
- Un liant hydraulique selon la présente invention peut avoir une résistance à la compression équivalente à celle d'un ciment à la norme 32,5 R, même à un ciment à la norme 42,5 R (se référer à la norme NF EN 197-1 de février 2001, paragraphe 7, tableau 2).

La présente invention porte sur un liant hydraulique comprenant un clinker Portland ayant une surface spécifique Blaine de 4000 à 5500 cm²/g, de 2,5 à 8 % de sulfate, en termes de masse de SO₃ par rapport à la masse de clinker, de 1,5 à 10 % de

nitrite de calcium et/ou de nitrate de calcium, en termes de masse anhydre par rapport à la masse de clinker, et de 15 à 50 % d'un adjuvant minéral comprenant du carbonate de calcium, en masse par rapport à la masse totale du liant.

5 Un liant hydraulique est une matière qui fait prise et durcit par hydratation, par exemple le ciment.

Le processus de prise est généralement le passage à l'état solide par réaction d'hydratation chimique du liant hydraulique. Le processus de prise est généralement suivi d'un processus de durcissement.

10 Le processus de durcissement correspond au développement des propriétés mécaniques d'un liant hydraulique. Le processus de durcissement se déroule généralement après la fin du processus de prise.

Le clinker Portland est obtenu par la clinkérisation à une température élevée d'un mélange comprenant du calcaire et, par exemple, de l'argile.

15 De préférence, la quantité de clinker dans le liant hydraulique est de 40 à 80%, plus préférablement 44 à 75%, le plus préférable étant qu'elle soit de 46 à 70% en masse par rapport à la masse totale du liant.

De préférence, la quantité de clinker dans la composition hydraulique selon l'invention décrite ci-dessous est de 220 à 450 kg/m³, de plus préférablement de 220 à 420 kg/m³.

20 De préférence, la surface spécifique Blaine du clinker est de 4500 à 5000 cm²/g.

De préférence, la quantité de sulfate est de 4 à 6%, le pourcentage étant exprimé en masse de SO₃ par rapport à la masse de clinker.

25 De préférence, la quantité de sulfate est au maximum 4%, exprimée en masse de SO₃ par rapport à la masse de la phase de liaison, la phase de liaison comprenant le clinker, l'adjuvant minéral comprenant du carbonate de calcium, le sulfate et éventuellement un adjuvant minéral autre qu'un adjuvant minéral comprenant du carbonate de calcium.

30 De préférence, le sulfate est du sulfate de calcium. Le sulfate de calcium utilisé selon la présente invention contient du gypse (sulfate de calcium déshydraté, CaSO₄.2H₂O), du héli-hydrate (CaSO₄.1/2H₂O), de l'anhydrite (sulfate de calcium anhydre, CaSO₄) ou un mélange de ces éléments. Le gypse ainsi que l'anhydrite existent à l'état naturel. Le sulfate de calcium produit comme dérivé de certains procédés industriels peut également être utilisé.

35 De préférence, la quantité de nitrite de calcium et/ou du nitrate de calcium est de 2 à 7%, le pourcentage étant exprimé en masse anhydre par rapport à la masse de clinker.

De préférence, le sel de calcium utilisé selon la présente invention est un nitrite de calcium.

Sans vouloir être lié par une théorie, on pense généralement que lorsque la quantité de sulfate augmente, il est également préférable d'augmenter la quantité de nitrite de calcium et/ou du nitrate de calcium dans le but de maintenir des résistances mécaniques équivalentes.

De même, il est généralement admis que lorsque la quantité de nitrite de calcium et/ou de nitrate de calcium augmente, il est également préférable d'augmenter la quantité de sulfate afin de maintenir des résistances mécaniques équivalentes.

Enfin, on pense que lorsque la finesse du clinker augmente, il est également préférable d'augmenter la quantité de sulfate afin de maintenir des résistances mécaniques équivalentes.

De préférence, la quantité d'adjuvant minéral comprenant du carbonate de calcium est de 20 à 50%, plus préférablement de 25 à 45 % en masse par rapport à la masse totale du liant.

En générale, l'adjuvant minéral comprenant du carbone de calcium a une surface spécifique Blaine supérieure ou inférieure à celle du clinker. De préférence, l'adjuvant minéral comprenant du carbone de calcium a une surface spécifique Blaine de 3000 à 5000 cm²/g.

De préférence, l'adjuvant minéral comprenant du carbone de calcium est du calcaire.

De préférence, le liant hydraulique selon la présente invention comprend un adjuvant minéral autre que l'adjuvant minéral comprenant du carbone de calcium.

Un adjuvant minéral est en général une matière minérale finement divisé utilisée dans des compositions hydrauliques (par exemple du béton) ou dans des liants hydrauliques (par exemple le ciment) afin d'améliorer certaines propriétés ou de leur conférer des propriétés particulières. Les exemples d'additions minérales sont les scories (par exemple, telles que définies dans la norme européenne NF EN 197-1 de février 2001, paragraphe 5.2.2), les pouzzolanes (par exemple, telles que définies dans la norme européenne NF EN 197-1 paragraphe 5.2.3), la cendre volante (par exemple, telles que définies dans la norme européenne NF EN 197-1 de février 2001, paragraphe 5.2.4), le schiste calciné (par exemple, tel que défini dans la norme européenne NF EN 197-1 de février 2001, paragraphe 5.2.5), les additions minérales comprenant du carbonate de calcium, par exemple le calcaire (par exemple, tels que définis dans la norme européenne NF EN 197-1 paragraphe 5.2.6), la fumée de silice (par exemple,

telle que définie dans la norme européenne NF EN 197-1 de février 2001, paragraphe 5.2.7), les métakaolins ou leurs mélanges.

De préférence, l'adjuvant minéral autre que l'adjuvant minéral comprenant du carbonate de calcium utilisé selon la présente invention est une pouzzolane, des
5 cendres volantes ou des mélanges de celles-ci.

Il est bien entendu que le remplacement partiel du clinker par un adjuvant minéral comprenant du carbonate de calcium et éventuellement un autre adjuvant minéral permet de réduire les émissions de dioxyde de carbone (produite lors de la fabrication du clinker) en diminuant la quantité de clinker, tout en obtenant les mêmes résistances
10 mécaniques.

La présente invention porte également sur une composition hydraulique contenant le liant conforme à la présente invention et de l'eau.

Une composition hydraulique est constituée en général d'un liant hydraulique et de l'eau, éventuellement des granulats et éventuellement des adjuvants.

15 La composition hydraulique selon l'invention comprend des compositions fraîches et durcies à la fois, par exemple un coulis de ciment, un mortier ou du béton.

De préférence, la composition hydraulique selon l'invention comprend une quantité de phase de liaison supérieure ou égale à 300 kg/m^3 , plus préférablement supérieure ou égale à 350 kg/m^3 , le plus particulièrement préféré étant qu'elle soit
20 supérieure ou égale à 400 kg/m^3 . Une phase de liaison comprend en générale un clinker, un adjuvant minéral comprenant du carbonate de calcium, du sulfate et éventuellement un adjuvant minéral autre que l'adjuvant minéral comprenant du carbonate de calcium.

De préférence, la composition hydraulique selon l'invention comprend une
25 quantité de phase de liaison inférieure ou égale à 700 kg/m^3 , plus préférablement inférieure ou égale à 600 kg/m^3 .

Un mètre cube de béton est en général la quantité de béton frais, qui, une fois compacté selon le procédé décrit dans la norme EN 12350-6, occupe un volume d'un mètre cube (se référer à la norme EN 206-1 de octobre 2005, paragraphe 3.1.15). Les
30 quantités exprimées en kg/m^3 se rapportent à cette définition du mètre cube.

Les granulats éventuellement utilisés dans la composition selon l'invention comprennent du sable (dont les particules ont en général une dimension maximale (D_{max}) inférieure ou égale à 4 mm), et des agrégats grossiers (dont les particules ont en général une taille minimum (D_{min}) supérieure à 4 mm et de préférence une D_{max}
35 inférieure ou égale à 20 mm).

Les agrégats comprennent des matériaux calcaires, siliceux, et silico-calcaires. Ils contiennent des matériaux naturels, artificiels, des déchets et des matériaux recyclés. Les agrégats peuvent également comprendre, par exemple, le bois.

Les adjuvants utilisés facultativement dans la composition selon l'invention peuvent être, par exemple un de ceux décrits dans la norme EN 934-2, EN 934-3 ou EN 934-4, respectivement, de septembre 2002, novembre 2009 et août 2009.

De préférence, les compositions hydrauliques comprennent également un adjuvant pour une composition hydraulique, par exemple, un accélérateur, un entraîneur d'air, un modificateur de viscosité, un retardateur, un agent d'inertage pour argiles, un plastifiant et/ou un superplastifiant. En particulier, il est utile d'inclure un superplastifiant, par exemple, un superplastifiant de polycarboxylate, en particulier de 0,05 à 1,5%, de préférence de 0,1 à 0,8% en masse.

Les agents d'inertage pour argiles sont des composés qui permettent la réduction ou la prévention des effets nocifs des argiles sur les propriétés des liants hydrauliques. Les agents d'inertage pour argiles comprennent ceux décrits dans les demandes de brevets WO 2006/032785 et WO 2006/032786.

Le terme superplastifiant utilisé dans la présente description et les revendications annexées doit être compris comme comprenant les réducteurs d'eau et les superplastifiants à la fois comme décrit dans le Manuel "Concrete Admixtures Handbook, Properties Science and Technology, V.S." Ramachandran, Noyes Publications, 1984.

Un réducteur d'eau se définit comme un mélange qui réduit la quantité d'eau de gâchage du béton pour une maniabilité typiquement donnée par 10 à 15%. Les réducteurs d'eau peuvent, par exemple, avoir une base d'acides lignosulfoniques, d'acides hydroxycarboxyliques, glucides et d'autres composés organiques spécialisées, par exemple le glycérol, l'alcool polyvinylique, le sodium alumino-méthyl-siliconate, l'acide sulfanilique et la caséine.

Les superplastifiants appartiennent à une nouvelle classe de réducteurs d'eau, chimiquement différente des anciens réducteurs d'eau et capables de réduire la teneur en eau d'environ 30%. Les superplastifiants ont été classés en quatre groupes : le condensat de formaldéhyde naphthalène sulfoné (SNF) (généralement un sel de sodium) ; ou le condensat de mélamine-formaldéhyde sulfoné (SMF) ; les lignosulfonates modifiés (MLS), et autres. Les superplastifiants plus récentes comprennent des composés polycarboxyliques tels que les polycarboxylates, par exemple les polyacrylates. Le superplastifiant est de préférence un superplastifiant de nouvelle

génération, par exemple un copolymère contenant du polyéthylène glycol en tant que chaîne greffée et fonctions carboxyliques dans la chaîne principale, tels qu'un éther polycarboxylique. Les polycarboxylates de sodium-polysulfonates et les polyacrylates de sodium peuvent également être utilisés. Les dérivés d'acide phosphonique peuvent également être utilisés. La quantité de superplastifiant nécessaire en général dépend de la réactivité du ciment. Plus la réactivité du ciment est faible, plus la quantité requise de superplastifiant est faible. Afin de réduire la teneur totale en sel alcalin, le superplastifiant peut être utilisé comme un sel de calcium plutôt qu'un sel de sodium.

La composition hydraulique selon l'invention peut être utilisée directement au chantier à l'état frais et coulée dans un coffrage adapté à une application déterminée, utilisée dans une usine de préfabrication ou utilisée en tant que revêtement sur un support solide.

Le mélange de la composition hydraulique peut être, par exemple réalisée par des procédés connus.

De préférence, la composition hydraulique selon la présente invention a un temps de maniabilité d'environ 2 heures. Le temps de maniabilité est entendu en tant que la période pendant laquelle la fluidité est maintenue. Le suivi de l'évolution de l'étalement au fil du temps permet de contrôler la maniabilité (tel qu'expliqué avec plus de détails dans les exemples).

La rétention d'affaissement et le développement des résistances mécaniques précoces, par exemple 4 heures ou 6 heures après le mélange, permettent de produire d'abord une composition hydraulique à une centrale à béton, puis le transporter à un chantier dans un camion malaxeur, la composition durcissant rapidement une fois qu'elle est coulée.

La rétention d'affaissement et le développement de résistances mécaniques précoces peuvent également permettre au liant hydraulique d'être pompé mécaniquement grâce à sa fluidité, et d'être coulé dans un coffrage où il durcira rapidement.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le liant hydraulique est préparé au cours d'une première étape, et les agrégats et l'eau sont ajoutés au cours d'une seconde étape.

La composition hydraulique selon la présente invention peut être mise en forme pour produire, après hydratation et durcissement, un objet façonné pour le domaine de la construction. De tels objets façonnés qui comportent le liant hydraulique selon la présente invention ou la composition hydraulique selon la présente invention constituent également une particularité de l'invention. Les objets façonnés pour le domaine de la

construction comprennent, par exemple, un sol, une chape, une fondation, un mur, une cloison, un plafond, une poutre, un plan de travail, un pilier, une pile de pont, un bloc de béton, facultativement un béton cellulaire, un conduit, un poteau, un escalier, un panneau, une corniche, un moule, un composant du système routier (par exemple une

5 bordure d'un trottoir), une tuile, un revêtement (par exemple d'une route ou un mur), un élément d'isolation (acoustique et / ou thermique).

L'utilisation d'une composition hydraulique selon la présente invention peut permettre d'optimiser l'efficacité du nitrite de calcium et/ou du nitrate de calcium et ainsi augmenter les résistances mécaniques pour une période de temps inférieure ou égale à

10 6 heures après le mélange.

Il peut y avoir certains avantages en augmentant les résistances mécaniques pour une durée de temps inférieur ou égal à 6 heures après le mélange. Il peut en effet être possible d'augmenter le taux de réutilisation de coffrages. Une résistance à la compression d'au moins 1 MPa 4 heures après le mélange permet de retirer le coffrage

15 à cette très courte période de temps et de pouvoir utiliser les coffrages une deuxième fois dans la même journée de travail;

Le développement d'une résistance à la compression de 3 à 5 MPa 6 heures après le mélange permet de manipuler et de soulever les objets préfabriqués au chantier à cette période de temps très courte.

20 La présente invention concerne également un procédé de production d'une composition hydraulique selon la présente invention, dans laquelle la température au moment du mélange des divers composants avec de l'eau et la température au moment de la prise de la composition est de 5 à 35°C, plus préférablement de 5 à 20°C, encore plus préférablement de 5 à 15°C, le plus préférable étant qu'elle soit de 5 à 10°C.

25 Dans la présente description, y compris les revendications annexées, sauf indication contraire, les pourcentages sont exprimés en masse.

Les surfaces spécifiques Blaine sont déterminées par des méthodes connues.

30 EXEMPLES

Matières premières

Le clinker utilisé dans les exemples provient de la cimenterie Lafarge du Havre (France). La composition de clinker est présentée dans le tableau ci-dessous :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
Masse %	20,98	5,85	2,5	64,7	1,1	0,31	0,14	1,16	0,7

L'adjuvant minéral comprenant du carbonate de calcium a été le calcaire commercialisé sous le nom de marque BL200 (fournisseur : Omya).

Les agrégats: chaque agrégat est caractérisé par deux numéros: le premier correspond à «d» tel que défini dans la norme XPP 18-545 de février 2004 et le second
5 correspond à «D» tel que défini dans la norme XPP 18-545 de février 2004 :

- Le sable était un sable de silice-calcaire laminé à 0/4 provenant de la carrière de Lafarge à Mauzac ;

- Les agrégats grossiers étaient des agrégats de silice-calcaires alluviaux laminés à 4/14 provenant de la carrière de Lafarge à Mauzac.

10 Les superplastifiants consistaient en les produits suivants :

- SP1: superplastifiant de polycarboxylate en solution ayant 20% d'extrait sec (fournisseur: BASF; nom commercial de la marque : Glenium 27) ; et
- SP2: superplastifiant (fournisseur : BASF ; nom commercial de la marque : Rheotec).

15 Le nitrite de calcium est un nitrite de calcium sous forme liquide ayant une densité de 1,25 +/- 0,01 et un extrait sec de 32% +/- 2% (fournisseur : Chryso ; nom commercial de la marque : SET02).

Le sulfate était l'anhydrite de l'est de la France.

20 Mesure de contrôle de l'étalement et de la rhéologie

L'étalement des bétons et mortiers a été mesuré à 20°C en utilisant un mini-cône d'Abrams ayant un volume de 800 ml. Les dimensions du cône sont les suivantes :

- Diamètre supérieur : 50 +/- 0,5 mm ;
- Diamètre inférieur : 100 +/- 0,5 mm ; et
- 25 - Hauteur : 150 +/- 0,5 mm.

Le cône a été placé sur une plaque de verre séchée et rempli de mortier ou de béton frais. Il a été nivelé ensuite. Le béton ou mortier s'est affaissé sur la plaque de verre lorsque le cône a été retiré. Le diamètre du disque de béton ou de mortier obtenu a été mesurée en millimètres +/- 5 mm. Ceci est l'étalement du béton ou du mortier.

30 Ces opérations ont été répétées à plusieurs périodes de temps (par exemple à 5, 15 et 30 minutes), et ont permis de suivre l'évolution de la rhéologie du béton ou du mortier sur une période de temps donnée (par exemple 30 minutes).

Mesure de la résistance à la compression

35 Les mesures des résistances mécaniques à la compression ont été effectuées sur des échantillons de béton ou de mortier durcis ayant les dimensions suivantes: 40 mm x 40 mm x 160 mm.

Les échantillons de béton ou de mortier ont été moulés immédiatement après la préparation du béton ou du mortier. Le moule a été attaché à une table à chocs. Le béton ou le mortier a été coulé dans le moule en deux couches (chaque couche de béton ou de mortier pesant environ 300 g). La première couche de béton ou de mortier, puis la seconde couche a été placée par 60 chocs sur la table à chocs. Le moule a été retiré de la table à chocs et nivelé pour enlever l'excès de béton ou de mortier. Une plaque de verre de 210 mm x 185 mm et une épaisseur de 6 mm a été placée sur le moule. Le moule couvert par la plaque de verre a été placé dans un boîtier humide à 10°C (pour l'Exemple 1) ou à 20°C (pour l'Exemple 2). Le moule a été retiré du boîtier et l'échantillon de béton ou de mortier durci a été démoulé à la période de temps sélectionnée pour le test de compression mécanique, jusqu'à 24 heures après le mélange, puis il a été immergé dans l'eau à 20°C ± 1°C.

Pour les périodes de temps plus long que 24 heures après le mélange, les échantillons ont été démoulés 24 heures après le mélange, puis immergés dans l'eau à 20°C ± 1°C (par exemple 2). Les échantillons de béton ou de mortier durci ont été retirés de l'eau au maximum 15 minutes avant la mesure de la résistance à la compression mécanique. Les échantillons de béton ou de mortier durci ont été séchés, puis couverts avec un chiffon humide en attendant la mesure.

Une augmentation de charge a été appliquée sur les côtés latéraux des échantillons de mortier durci à une vitesse de 2400 N/s ± 200 N/s pour la mesure de la résistance à la compression mécanique, jusqu'à la rupture de l'échantillon.

La quantité de dioxyde de carbone émise pendant la production du clinker est déterminée théoriquement.

Exemple 1 : Etalement, résistance à la compression et dioxyde de carbone émis

Les compositions hydrauliques selon l'invention (Compositions 1 à 4) ont été comparées à une composition témoin (Témoin). Le Tableau 1 ci-dessous décrit les compositions testées, étant donné que chaque composition comprend en outre :

- 172 kg/m³ d'eau ;
- 0,20% du SP2 en pourcentage de masse sèche par rapport au clinker ; et
- 3% en poids de SO₃ (fourni par l'anhydrite) par rapport à la phase liante (clinker + anhydrite + calcaire).

Le clinker de la composition témoin avait une surface spécifique Blaine de 3500 cm²/g. Le clinker des compositions selon la présente invention avait une surface spécifique Blaine de 4500 cm²/g.

L'unité dans le Tableau 1, sauf indication contraire, est kg/m³.

Phase de	Clinker	Calcaire	Anhydrite	Sable	Agrégats grossiers	SP1	SO ₃ / Clinker	Ca(NO ₂) ₂ / Clinker
----------	---------	----------	-----------	-------	--------------------	-----	---------------------------	---

	liaison							(masse %)	(masse %)
Témoïn	400	329	50	21	780	1108	0,36	3,5	5,3
Comp. 1	400	251	120	29	780	1108	0,23	4,2	7,0
Comp. 2	450	283	135	32	761	1091	0,23	4,2	6,2
Comp. 3	500	314	150	36	739	1066	0,23	4,2	5,6
Comp. 4	600	377	180	43	670	1040	0,23	4,2	4,7

Tableau 1 : Les compositions de bétons testées pour l'Exemple 1

Les formules ont été définies pour 1 mètre cube de béton.

Le béton a été produit selon le procédé décrit ci-dessous :

- 5 1) introduction du sable et des agrégats grossiers dans la cuve d'un mélangeur Perrier ;
- 2) entre 0 et 30 secondes : commencer à mélanger à faible vitesse (140 tpm) et ajouter l'eau de pré-mouillage en 30 secondes ;
- 3) entre 30 secondes et 1 minute, mélanger les agrégats et pré-mouillage ;
- 10 4) de 1 minute à 5 minutes, laisser reposer ;
- 5) de 5 minutes à 6 minutes, ajouter le clinker, le calcaire et l'anhydrite ;
- 6) de 6 minutes à 7 minutes, mélanger à faible vitesse ;
- 7) entre 7 minutes et 7 minutes et 30 secondes, ajouter l'eau de gâchage, SP1 et les nitrites tout en mélangeant à faible vitesse ;
- 15 8) entre 7 minutes et 30 secondes et 9 minutes et 30 secondes, mélanger à grande vitesse (280 tpm).

La propagation et la résistance à la compression ont été mesurées selon les procédés décrits ci-dessus. Le Tableau 2 ci-dessous présente les résultats obtenus.

	CO ₂ émis (kg/m ³ de béton)	Étalement (mm)						Résistance à la compression (MPa)		
		5 min	15 min	30 min	60 min	90 min	120 min	4h	5h	6h
Témoïn	265	285	335	335	300	260	205	0,4	1,2	2,3
Comp. 1	230	285	305	285	265	235	280	1,3	2,1	3,0
Comp. 2	260	310	320	320	300	310	335	1,6	3,0	6,2
Comp. 3	290	240	295	310	300	340	320	2,5	5,1	7,2
Comp. 4	345	205	245	260	265	270	290	5,7	9,8	13,0

Tableau 2 : Résultats des mesures de l'étalement, de la résistance à la compression et du CO₂ émis pour les compositions de l'Exemple 1

20

Selon le Tableau 2 ci-dessus, lorsque la Composition Témoïn et la Composition 1 sont comparées, pour une même quantité de phase de liaison (400 kg/m³) mais une moins grande quantité de clinker dans la Composition 1 (respectivement 350 kg/m³ de clinker dans la Composition Témoïn et 280 kg/m³ de clinker dans la Composition 1), de meilleures résistances à la

25

compression ont été obtenues. De même, la quantité de CO₂ émise a diminué, et l'étalement est resté dans le même ordre de grandeur.

Lorsque la Composition Témoin et la Composition 3 sont comparées, pour une même quantité de clinker (350 kg/m³), de meilleures résistances à la compression ont été obtenues.

En général, toutes les compositions selon l'invention ont permis d'obtenir une résistance à la compression supérieure ou égale à 1 MPa 4 heures après le mélange et supérieure ou égale à 3 MPa 6 heures après le mélange.

Il faut noter que les résultats ci-dessus ont été obtenus à 10°C. Les compositions selon la présente invention ont donc permis d'obtenir un liant hydraulique ayant de bonnes résistances mécaniques précoces, même à une température aussi basse que 10°C.

Exemple 2 : Normalisation

Avant d'être lancé sur le marché, toutes les nouvelles compositions hydrauliques peuvent être classées en termes de normes, par exemple selon la norme EN 197-1 de février 2001. Pour ce faire, la résistance à la compression de la composition hydraulique est déterminée conformément à la norme EN196-1 d'avril 2006, sur une formulation de mortier normalisé.

Les compositions hydrauliques selon l'invention (Compositions 5 et 6) ayant la composition telle que décrite dans le Tableau 3 ci-dessous, étant donné que chaque composition comprend en outre :

- 450 g ± 2 g de phase de liaison (clinker + calcaire) ;
- 1350 g ± 5 g de sable normalisé (sable siliceux selon la norme EN 196-1 d'avril 2006 ; fournisseur : Société Nouvelle du Littoral) ;
- 225 g ± 1 g d'eau ; et
- 3% en masse de SO₃ par rapport à la phase de liaison.

Le clinker avait une surface spécifique Blaine de 4500 cm²/g.

L'unité dans le Tableau 3, sauf indication contraire, est kg/m³.

	Clinker	Calcaire	SO₃ / Clinker (masse %)	Ca(NO₂)₂ / Clinker (masse %)
Comp. 5	315	135	4,2	5,6
Comp. 6	247,5	202,5	5,5	7,1

30

Tableau 3 : Les compositions des mortiers testés pour l'Exemple 2

Le mortier a été produit selon le procédé décrit ci-dessous :

- mettre l'eau, le clinker, le calcaire, le sulfate et du nitrite dans la cuve d'un mélangeur ;

- Mélanger à 140 ± 5 tpm pendant 30 secondes ;
 - Mettre le sable régulièrement pendant 30 secondes ;
 - Mélanger à 285 ± 10 tpm pendant 30 secondes ;
 - Arrêter le mélangeur pendant 90 secondes ; et
- 5 - Mélanger à 285 ± 10 tpm pendant 60 secondes.

L'étalement et la résistance à la compression ont été mesurées selon les procédés décrits ci-dessus.

Le Tableau 4 ci-dessous présente les résultats obtenus.

	Résistance à la compression (MPa)			Classification selon la norme EN 197-1
	2 jours	7 jours	28 jours	
Comp. 5	26,0	40,1	53,0	42,5 R
Comp. 6	18,9	35,2	45,3	32.5 R

Tableau 4 : Résultats de l'essai de normalisation

10

Selon le tableau 4 ci-dessus, les compositions hydrauliques selon l'invention respectent les spécifications de résistance à la compression de la norme EN 197-1 de février 2001 (voir le paragraphe 7, tableau 2 de la norme).

15

REVENDICATIONS

- 1- Un liant hydraulique comprenant un clinker Portland ayant une surface spécifique Blaine de 4000 à 5500 cm²/g, de 2,5 à 8 % de sulfate, en termes de masse de SO₃ par rapport à la masse de clinker, de 1,5 à 10 % de nitrite de calcium et/ou de nitrate de calcium, en termes de masse anhydre par rapport à la masse de clinker, et de 15 à 50 % d'un adjuvant minéral comprenant du carbonate de calcium, en masse par rapport à la masse totale du liant.
- 5
- 10 2- Le liant hydraulique selon la revendication 1 dans lequel la quantité de clinker est de 40 à 80% en masse par rapport à la masse totale du liant.
- 3- Le liant hydraulique selon la revendication 1 ou la revendication 2 comprend un adjuvant minéral autre que l'adjuvant minéral comprenant du carbonate de calcium.
- 15
- 4- Le liant hydraulique selon l'une quelconques des revendications 1 à 3 dans lequel la quantité de sulfate est au maximum 4%, exprimée en masse de SO₃ par rapport à la phase de liaison, la phase de liaison comprenant le clinker, l'adjuvant minéral comprenant du carbonate de calcium, le sulfate et éventuellement un adjuvant minéral autre qu'un adjuvant minéral comprenant du carbonate de calcium.
- 20
- 5- Une composition comprenant le liant hydraulique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et de l'eau.
- 25 6- La composition selon la revendication 5 dans laquelle la quantité de clinker est de 220 à 450 kg/m³.
- 7- La composition selon la revendication 5 ou la revendication 6, dans laquelle la quantité de phase liante est supérieure ou égale à 300 kg/m³.
- 30
- 8- Un procédé pour la production d'une composition hydraulique selon l'une quelconque des revendications 5 à 7 dans laquelle la température au moment du mélange des divers composants avec de l'eau et la température au moment de la prise de la composition est de 5 à 35°C.
- 35

- 9- Un objet façonné pour le domaine de la construction comprenant le liant hydraulique selon l'une des revendications 1 à 4.

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE

المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE

Établi conformément à l'article 43.2 de la loi 17/97 relative à la
protection de la propriété industrielle

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 37565 Date de dépôt : 21/11/2014	N° de la demande PCT : PCT/EP2013/060357 Date de dépôt PCT: 31/05/2013
Déposant : LAFARGE	Date de Priorité : 22/05/2012
Intitulé de l'invention : LIANT HYDRAULIQUE RAPIDE COMPRENANT UN SEL DE CALCIUM	
Classement de l'objet de la demande : CIB : C 04B 28/04, 28/14	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants : Partie 1 : Considérations générales <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité <input type="checkbox"/> Cadre 3 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 4 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 21/03/2016
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
 - Description/ Description limitée
 - Revendications
 - Planches de dessin
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
 - Suite à la recherche complémentaire (*Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire*)
 - Suite à la recherche additionnelle (*couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire*)

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 4 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté (N)	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : FR2943662

D2 : Harald Justnes: "Calcium Nitrate as a Multi-functional Concrete Admixture", SINTEF Technology and Society, Concrete

1. Nouveauté (N) :

Aucun des documents de l'art antérieur D1-D2 ne décrit les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-9, par conséquent l'objet des revendications 1-9 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 décrit un pré-mélange sec de liant comprenant :

- Un clinker portland ayant une surface spécifique Blaine allant de 4500 à 9500 cm²/g ;
- Une cendre volante et/ou une pouzzolane ;
- Au moins un sel de métal alcalin, la proportion de sel alcalin est tel que la quantité d Na₂O équivalent dans le pré-mélange est égale ou supérieure à 5% en masse par rapport à la cendre volante ;
- Au moins une source de SO₃ dans des proportions telles que la quantité de SO₃ dans le pré-mélange est égale ou supérieure à 2% en masse par rapport au clinker portland ;

Et ou la somme des quantités de clinker portland + de cendres volantes et/ou des pouzzolanes est égale ou supérieure à 75% ;

Et la quantité totale de clinker dans le pré-mélange est inférieure à 60% en masse par rapport au pré-mélange total.

Le document D2 décrit l'utilisation de CaNO₃ comme un additif multifonctionnel des bétons, et notamment comme un accélérateur de prise.

Ainsi en partant de D1 pour arriver au liant revendiqué selon l'invention, l'homme de métier doit sélectionner :

- Un clinker portland ayant une surface spécifique Blaine comprise dans un intervalle très étroit ;
- Une quantité de SO₃ sélectionné dans un intervalle étroit ;
- CaNO₂ et/ou CaNO₃ dans une liste divulguée dans D2 et dans des proportions bien spécifiques.

La combinaison de D1 et D2 n'enseigne pas, ni même motive de spécifiquement additionner 1,5% à 10% de CaNO₂et/ou CaNO₃ exprimé en masse anhydre relativement à la masse de clinker.

D'autre part, une amélioration des résistances mécaniques a été constatée 8 heures après le gâchage selon D2, mais pas 4 heures ou 6 heures après le gâchage, comme c'est le cas pour la présente invention. Une amélioration des résistances mécaniques à une échéance ne préjuge pas d'une amélioration à une autre échéance.

L'art antérieur ne décrit pas ni même suggère des solutions présentant les propriétés suivantes :

- Permettre une maniabilité de 1h30 à 2h après que le liant ait été mélangé avec de l'eau ;
- Avoir une force à la compression suffisante au très jeune âge c'est-à-dire à 4h ou 6h après le gâchage.

En conclusion, l'objet de ta revendication 1, implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13, au vu des documents cités.

Le même argumentaire peut être utilisé pour les revendications indépendantes 5, 8 et 9, car leurs objets concernent respectivement une composition comprenant le liant selon la revendication 1, un procédé de fabrication de la composition selon la revendication 5 et un objet comprenant le liant selon la revendication 1. Les objets des revendications indépendantes 5, 8 et 9 impliquent par conséquent une activité inventive, conformément à l'article 28 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13, au vu des documents cités.

Le même argumentaire peut être utilisé pour les revendications dépendantes, dont les objets impliquent par conséquent une activité inventive, conformément à l'article 28 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13, au vu des documents cités.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention présente une utilité déterminée, probante et crédible selon l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.