



(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 38875 B1** (51) Cl. internationale : **C04B 111/00; C04B 7/32; C04B 28/06; C04B 111/60**
- (43) Date de publication : **31.10.2018**

-
- (21) N° Dépôt : **38875**
- (22) Date de Dépôt : **02.09.2014**
- (30) Données de Priorité : **03.09.2013 EP 13004314.4**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/EP2014/002368 02.09.2014**
- (71) Demandeur(s) : **HEIDELBERGCEMENT AG, Berliner Str. 6 69120 Heidelberg (DE)**
- (72) Inventeur(s) : **BULLERJAHN, Frank ; BEN HAHHA, Mohsen ; SCHMITT, Dirk ; MIKANOVIC, Ingrid**
- (74) Mandataire : **ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY TMP AGENTS**

(54) Titre : **LIANTS COMPOSITES DE SULFOALUMINATE DE CALCIUM**

- (57) Abrégé : La présente invention concerne des liants composites contenant du ciment de sulfoaluminate de calcium et un matériau cimentaire supplémentaire, le rapport en poids de sulfate de calcium par rapport à la somme de l'ye'elimate, des aluminates et des ferrites ($R\$/ (Y+A+F)$) se situant dans la plage de 0,5 à 0,85 ; un procédé de fabrication de ceux-ci comprenant les étapes consistant à : a) fournir au moins un ciment de sulfoaluminate de calcium, b) fournir au moins un matériau cimentaire supplémentaire, c) mélanger 10 à 90 % en poids de ciment(s) de sulfoaluminate de calcium avec 10 à 90 % en poids de matériau(x) cimentaire(s) supplémentaire(s) ; leur utilisation pour la fabrication de matériaux de construction à prise hydraulique et des compositions chimiques de construction spéciales.

ABRÉGÉ

La présente invention concerne des liants composites contenant du ciment de sulfoaluminate de calcium et un matériau cimentaire supplémentaire, un rapport en poids du sulfate de calcium à la somme de la yeelite, des
5 aluminates et des ferrites ($R_{\$/Y+A+F}$) s'étendant de 0,5 à 0,85, un procédé pour les fabriquer comprenant les étapes :

- a) de fourniture d'au moins un ciment de sulfoaluminate de calcium
- b) de fourniture d'au moins un matériau cimentaire supplémentaire
- c) de mélange de 10 à 90 % en poids de(s) ciment(s) de
10 sulfoaluminate de calcium avec 10 à 90 % en poids de matériau(x) cimentaire(s) supplémentaire(s),

et leur utilisation pour fabriquer des matériaux de construction à prise hydraulique et des compositions chimiques spéciales de construction.

HZ 7723 PCT/MA

PCT/EP2014/002368

Liants composites contenant du sulfoaluminate de calcium

La présente invention concerne des liants comprenant des matériaux de
5 type ciment à base de sulfoaluminate de calcium/clinker et des matériaux
cimentaires supplémentaires, un procédé de fabrication de liants composites et
leur utilisation pour la fabrication de matériaux de construction à prise
hydraulique ou de compositions chimiques spéciales de construction.

Les ciments à base de sulfoaluminate de calcium (CSA) sont fabriqués à
10 partir de clinkers qui comprennent de la yeelite ($\text{Ca}_4(\text{AlO}_2)_6\text{SO}_4$ ou $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$
selon notation des chimistes du ciment) comme phase principale. Ces liants
sont utilisés comme constituants dans les ciments expansifs, dans les ciments
à ultra haute résistance initiale et dans les ciments « faible énergie ».
L'hydratation des ciments CSA conduit à la formation principalement d'ettringite
15 et/ou de monophases comme par exemple de monosulfate. L'hydroxyde
d'aluminium peut probablement représenter un autre produit d'hydratation de ce
liant. La quantité et la cinétique de formation dépendent fortement de la
composition du ciment telle que par exemple de la quantité et du type des
phases portant le sulfate qui sont présentes. Des propriétés physiques
20 spéciales (telles que le comportement expansif intentionnel ou la réaction
rapide) sont obtenues par l'ajustement de la disponibilité des ions calcium et
sulfate. L'utilisation de ciment CSA comme alternative à faible intensité
énergétique au ciment portland a été lancée en Chine, où plusieurs millions de
tonnes sont produites chaque année. La demande énergétique de production
25 est moindre du fait des températures réduites du four requises pour les
réactions, de la meilleure aptitude au broyage et de la moindre quantité de
chaux dans le mélange brut, qui a besoin d'être décarbonaté de manière
endothermique. De plus, la teneur inférieure en chaux et la consommation
inférieure en combustible conduisent en une émission de CO_2 autour de la
30 moitié de celle du clinker de ciment portland.

Dans le contexte de la présente invention, clinker signifie produit fritté qui
est obtenu par combustion d'un mélange de matières premières à une

température élevée et qui contient au moins une phase hydrauliquement réactive. Ciment indique un clinker broyé avec ou sans addition de composants supplémentaires. Liant ou mélange liant indique un mélange durcissant de manière hydraulique et comprenant du ciment et typiquement, mais non
5 nécessairement, des composants supplémentaires finement broyés, et qui est utilisé après addition d'eau, éventuellement de adjuvants et/ou d'additifs et de granulats. Un clinker peut contenir déjà toutes les phases nécessaires ou souhaitées et être utilisé directement comme liant après avoir été broyé en ciment.

10 Une autre approche d'économie d'énergie et de matières premières valables est l'application de matières premières secondaires ou de sous-produits industriels comme des composants de farine brute pour remplacer les matières premières primaires à base de minéraux primaires durant la production de clinker.

15 Dans une autre approche des matériaux cimentaires supplémentaires, qui sont souvent des sous-produits ou des déchets industriels, sont utilisés pour remplacer des parties du clinker durant la production de ciment et par conséquent économisent de l'énergie et des sources de matières premières primaires. Ces matériaux possèdent le plus souvent une réactivité
20 pouzzolanique ou hydraulique latente et contribuent à la performance mécanique de ces liants composites.

Les constituants qui sont autorisés dans les ciments portland-composite sont les pouzzolanes artificielles (telles que par exemple le laitier de haut fourneau, la silice sublimée, les verres synthétiques et les cendres volantes) ou
25 les pouzzolanes naturelles (telles que par exemple les matériaux siliceux ou alumineux siliceux tels que les verres de cendres volcaniques, les argiles calcinées et le schiste). Le ciment portland de haut fourneau contient jusqu'à 70 % de laitier de haut fourneau granulé broyé, le reste étant du clinker portland et un peu de sulfate tel que par exemple du gypse. Ces ciments composites
30 produisent typiquement une résistance ultime élevée, mais dans la mesure où la teneur en laitier est accrue, la résistance initiale est réduite, tandis que potentiellement la résistance du sulfate augmente et le dégagement de chaleur

diminue. Le ciment de cendres volantes portland contient jusqu'à 35 % de cendres volantes. Les cendres volantes présentent un comportement pouzzolanique, de sorte que la résistance ultime est conservée ou même accrue. Du fait que l'addition de cendres volantes permet un plus faible rapport de l'eau au liant et en résultat de ceci une moindre teneur totale en eau, la
5 résistance initiale peut également être conservée.

Les matériaux cimentaires supplémentaires peuvent être divisés en matériaux hydrauliques latents et pouzzolanes. Les matériaux hydrauliques latents ne sont pas hydrauliques en eux-mêmes ou réagissent seulement très
10 lentement. Ils ont besoin d'une activation pour subir une réaction hydraulique dans des périodes de temps utiles. L'activation est typiquement atteinte par (l'addition de) composés métalliques alcalino-terreux ou de métal alcalin (par exemple $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , KOH , etc.) ou de matériaux fournissant du sulfate (CaSO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , etc.), qui sont aptes à supporter la formation de
15 silicate de calcium (aluminium) hydraté et/ou d'ettringite et/ou d'autres tels que par exemple les phases AF_m (strätlingite, monosulfate, monocarbonate hémicarbonate etc.) ou de minéral type zéolite. Les pouzzolanes sont des matériaux siliceux ou alumineux siliceux qui réagissent avec l'hydroxyde de calcium à partir d'autres composants d'un liant pour former du silicate de
20 calcium hydraté. La distinction précédente n'est pas toujours strictement appliquée, c'est-à-dire que de nombreuses cendres volantes contiennent des quantités considérables de calcium et sont des matériaux hydrauliques latents, par conséquent, mais habituellement elles sont appelées néanmoins des pouzzolanes. Pour la présente invention la distinction n'est pas importante et
25 les deux sont regroupés comme matériaux cimentaires supplémentaires, partiellement abrégé ci-inclus par SCM.

Les matériaux cimentaires supplémentaires typiques sont des pouzzolanes naturelles ou artificielles et des matériaux hydrauliques latents, par exemple mais non exclusivement du laitier de haut fourneau granulé broyé, et
30 des pouzzolanes naturelles ou artificielles, par exemple mais non exclusivement des cendres volantes de type C et/ou type F, des argiles ou des schistes calciné-e-s, du trass, de la poudre de briques, des verres artificiels, de

la silice sublimée, et des résidus de matières organiques brûlées riches en silice tels que la cendre de balles de riz ou leurs mélanges.

Un problème du ciment portland et des ciments portland-composite est la demande croissante de résistance initiale élevée. Le temps nécessaire à la construction baisse continuellement. Dans la fabrication d'éléments de construction un démontage rapide des coffrages est souhaité pour optimiser le retour sur investissement. Par conséquent, sont requis des liants fournissant une résistance initiale élevée, bien entendu sans réduire la résistance ultime, la durabilité ou la maniabilité. Il demeure en outre l'objet de fournir des ciments qui ont un impact environnemental minimal vis-à-vis de l'énergie et des matières premières d'origine naturelle.

Quelques propositions ont été faites d'ajouter du SCM aux ciments de sulfoaluminat de calcium.

Le brevet GB 2490010 décrit des compositions cimentaires contenant (a) de 60 à 94 % d'au moins un matériau pouzzolanique ; (b) au moins 0,5 % de sulfoaluminat de calcium ; (c) de 1,2 à 11 %, exprimé en SO_3 , d'au moins un sulfate inorganique ; et (d) une teneur totale en sulfate, exprimée en SO_3 , d'au moins 3 %, la composition cimentaire incluant, au plus 3 % de chaux naturelle, et au plus 10 % de ciment d'alumine. Le développement de la résistance de ce système est principalement basé sur l'ettringite, aussi il est dénommé système sur-sulfaté avec un rapport du sulfate de calcium à la yeelite + aluminates + ferrites de plus de 1, le CSA et au moins une source de $CaO/Ca(OH)_2$, provenant de l'addition par exemple de CaO ou d'OPC, est utilisé comme activateur pour la résistance initiale.

Dans Zivica V., « Possibility of the modification of the properties of sulfoaluminat belite cement by its blending », *Ceramics - Silikaty* 45 (1), 24-30, (2001) l'addition de 5 %, 15 % et 30 % de SCM à un ciment CSA contenant environ 53 % de C_2S , 34 % de C_4A_3S , 8 % de C_4AF et 5 % de C_3S est étudiée. À partir des explications il apparaît que l'anhydrite sur-calcinée ou « calcinée à fond » fait partie du clinker et que les SCM se comportent le plus souvent comme des charges inactives. En conséquence l'article suggère que les

teneurs en SCM inférieures à 15 % sont optimales. Une économie significative d'énergie ne semble pas possible avec celui-ci.

Dans Quillin K., BRE « Low-CO₂ Cements based on Calcium Sulfoaluminate » (http://www.soci.org/News/~/media/Files/Conference%20Downloads/Low%20Carbon%20Cements%20Nov%2010/Sulphoaluminate_Cements_Keith_Quillin_R.ashx, statuts en juin 2013), l'impact de l'addition de 30 ou 50 % de laitier de haut fourneau granulé broyé ou de 30 % de cendres volantes ainsi que l'impact de la teneur en sulfate sur un ciment CSA contenant environ 22 % de C₂S, 60 % de C₄A₃F, 7 % de C₄AF, 8 % de C₃S et 5 % de C₃A est étudié. Le rapport du sulfate de calcium à la somme de C₄A₃F, des aluminates et des ferrites est ajusté à 0, 0,35, 0,93 ou au-dessus de 1.

De manière surprenante il a maintenant été découvert que les liants composites comprenant du ciment de sulfoaluminate de calcium et des matériaux cimentaires supplémentaires avec un rapport en poids $R_{S/(Y+A+F)}$ du sulfate de calcium à la somme de la yeelimite, des aluminates et des ferrites dans la plage de 0,5 à 0,85 fournissent une bonne résistance initiale et ultime, tout en réduisant en outre l'impact environnemental comparé aux liants à base de ciments de sulfoaluminate de calcium sans addition des SCM. $R_{S/(Y+A+F)}$ correspond spécialement à $CaSO_4 / (\Sigma yeelimite + \Sigma aluminates + \Sigma ferrites)$,

- CaSO₄ représente la quantité de sulfate de calcium anhydre provenant du CaSO₄, CaSO₄·0,5H₂O, ou du CaSO₄·2H₂O présents dans le liant

- Yeelimite représente C₄A_{3-x}F_x avec x s'étendant de 0 à 2, C₄A₃F avec d'autres substitutions avec un ou plusieurs ions étrangers, ou leurs mélanges

- $\Sigma aluminates$ représente la somme de toutes les phases à base d'aluminates de calcium, de préférence il signifie CA, C₁₂A₇, CA₂, C₃A, les phases aluminates amorphes et leurs mélanges

- $\Sigma ferrites$ représente la somme de toutes les phases à base d'oxyde de calcium et d'oxyde de fer, de préférence il signifie C₂A_yF_{1-y}, avec y s'étendant de 0,2 à 0,8, C₂F, CF, CF₂, les phases ferritiques amorphes et leurs mélanges.

Les phases telles que $C_4A_{3-x}F_x$, $C_2A_yF_{1-y}$, CA, $C_{12}A_7$, CA_2 , C_3A , C_2F , CF, CF_2 etc. peuvent être cristallines, partiellement cristallines ou amorphes. Les phases mentionnées pourraient et typiquement contiennent des substitutions par des ions étrangers (ou d'autres ions étrangers supplémentaires que ceux énoncés explicitement), comme cela est courant avec les matériaux techniques. Dans le cas des phases contenant C, A et F il n'est pas important qu'elles soient considérées comme des aluminates ou des ferrites, tant qu'elles sont comprises et pas calculées deux fois.

Du sulfate de calcium peut également être présent à l'intérieur des matériaux cimentaires supplémentaires ou dans le clinker CSA. Ce sulfate de calcium doit également être pris en compte pour le calcul de $R_{S/(Y+A+F)}$. Les phases d'aluminate amorphes ou ferritiques sont des formes spéciales de par exemple, mais non exclusivement, $C_{12}A_7$, CA, C_4AF , CF. Les aluminates et/ou les ferrites introduits par l'addition de composants supplémentaires tels que l'aluminate de calcium ou les ciments portland au liant peuvent être pris en considération également sur le calcul de $R_{S/(Y+A+F)}$.

La présente invention résout les problèmes ci-dessus mentionnés avec un liant composite comprenant du ciment de sulfoaluminate de calcium et des matériaux cimentaires supplémentaires avec un rapport en poids du sulfate à la somme de la yeelite, des aluminates et des ferrites dans la plage de 0,5 à 0,85, où de préférence

- sulfate de calcium signifie la quantité de sulfate de calcium anhydre provenant de $CaSO_4$, $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, et $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ présent dans le liant,
- yeelite signifie la teneur en $C_4A_{3-x}F_x$, avec x s'étendant de 0 à 2, C_4A_3 avec d'autres substitutions par un ou plusieurs ions étrangers, ou leurs mélanges
- aluminates correspond à la teneur de par exemple, mais non exclusivement, CA, $C_{12}A_7$, CA_2 , C_3A , des phases aluminates amorphes, ou leurs mélanges, et
- ferrites correspond à la teneur de par exemple, mais non exclusivement, $C_2A_yF_{1-y}$, avec y s'étendant de 0,2 à 0,8, C_2F , CF, CF_2 , des

phases ferritiques amorphes ou leurs mélanges et leur utilisation pour fabriquer des matériaux de construction à prise hydraulique ou des compositions chimiques spéciales de construction. Il satisfait en outre l'objet de l'invention avec un procédé de fabrication d'un liant composite comprenant les étapes :

- 5 a) de fourniture d'au moins un ciment de sulfoaluminate de calcium
 c) de fourniture d'au moins un matériau cimentaire supplémentaire
 d) de mélange de 10 à 80 % en poids de ciment(s) de sulfoaluminate
de calcium avec 20 à 90 % en poids de matériau(x) cimentaire(s)
supplémentaire(s), le rapport en poids $R_{\$/Y+A+F}$ du sulfate à la somme de la
10 yeelinite, des aluminates et des ferrites s'étend de 0,5 à 0,85.

Pour simplifier la description, les abréviations suivantes qui sont courantes dans l'industrie des ciments, sont utilisées : H – H₂O, C – CaO, A – Al₂O₃, F – Fe₂O₃, M – MgO, S – SiO₂ et \$ – SO₃. De manière supplémentaire, les composés sont généralement indiqués sous leurs formes pures, sans
15 énoncer explicitement la série des solutions solides/substitution par des ions étrangers et similaires, comme cela est courant dans les matériaux techniques et industriels. Comme n'importe quelle personne expérimentée dans l'art le comprendra, la composition des phases mentionnées par le nom dans la présente invention peut varier, en fonction de la chimie de la farine brute et du
20 type de production, dû à la substitution par divers ions étrangers, de tels composés étant de la même manière couverts par la portée de la présente invention.

Les matériaux cimentaires supplémentaires peuvent être choisis parmi tous les matériaux disponibles présentant les propriétés hydrauliques latentes
25 et/ou pouzzolaniques. Sont préférés le laitier de haut fourneau granulé broyé, les cendres volantes de type C et F et les pouzzolanes naturelles, les argiles ou les schistes calciné-e-s, le trass, les verres artificiels, d'autres laitiers que le laitier de haut fourneau granulé broyé, la poudre de briques et les résidus de
30 riz. Sont spécialement préférés les verres artificiels riches en calcium, les cendres volantes de type C et les laitiers de haut fourneau granulé broyé.

Les clinkers de sulfoaluminate de calcium contiennent principalement des polymorphes de yeelite. En fonction des matières premières utilisées et de la température de calcination ils contiennent typiquement également de la bélite, des ferrites et/ou des aluminates, de l'anhydrite et peuvent en outre
5 contenir de la ternesite, voir par exemple le brevet WO 2013/023728 A2. Les ciments de sulfoaluminate de calcium sont obtenus à partir de clinker CSA par broyage, habituellement en ajoutant du sulfate de calcium. La fabrication des ciments de sulfoaluminate de calcium a lieu d'une manière connue *per se*. Typiquement les matières premières sont mélangées en quantités appropriées,
10 broyées et calcinées dans un four pour donner un clinker. Habituellement, le clinker est ensuite broyé conjointement au sulfate de calcium et éventuellement une partie ou l'ensemble des autres composants pour donner le ciment. Un broyage séparé est également possible et peut être avantageux lorsque l'aptitude au broyage des composants est largement différente. Le sulfate de
15 calcium peut être du gypse, de la bassanite, de l'anhydrite ou leurs mélanges. L'anhydrite est de préférence utilisée.

Un ciment de sulfoaluminate de calcium peut être obtenu par broyage d'un clinker CSA lorsque celui-ci contient déjà la quantité souhaitée de sulfate de calcium. Typiquement, il est obtenu par combinaison de clinker CSA avec
20 des quantités adéquates de sulfate de calcium. Ceci signifie que tel que défini pour la présente invention le ciment CSA composant fournit de la yeelite et du sulfate, ainsi qu'éventuellement des aluminates, des ferrites, de la bélite et d'autres composants, quel que soit le fait qu'ils proviennent du clinker CSA ou d'un mélange de clinker CSA avec eux, soit avant, pendant soit après le
25 broyage du clinker CSA. Bien entendu, le sulfate, la yeelite, les aluminates, et les ferrites peuvent également provenir du composant SCM ou des composants additionnels facultatifs du liant composite, de sorte qu'il en est moins souhaité dans le ciment CSA. Ceci signifie que pour la fabrication du liant, le sulfate (et également n'importe quelle autre phase) peut provenir du clinker CSA, du
30 ciment CSA, du SCM et même de composants additionnels. Par rapport au sulfate il n'est pas important qu'il soit ajouté au clinker CSA avant le mélange avec le SCM ou durant le mélange, c'est-à-dire que le ciment CSA peut être

ajouté comme composant unique ou sous la forme de deux composants, à savoir le clinker CSA broyé et le sulfate broyé.

Les clinkers de sulfoaluminate de calcium et les ciments contenant du C_4A_3S comme phase principale sont connus et disponibles en 5 qualités/compositions différentes. Pour la présente invention tous conviennent. Par exemple, les ciments CSA suivants sont (commerciallement) disponibles/connus :

BCSAF Lafarge :

	Bélite (α ; +/- β) C_2S	40 à 75 % ;	yeelimite C_4A_3S	15 à 35 % ;
10	Ferrite $C_2(A,F)$	5 à 25 % ;	phases mineures	0,1 à 10 %

Rockfast® Lafarge :

	Bélite (α ; +/- β) C_2S	0 à 10 % ;	yeelimite C_4A_3S	50 à 65 %
	Aluminate CA	10 à 25 % ;	gehlenite C_2AS	10 à 25 % ;
	Ferrite $C_2(A,F)$	0 à 10 % ;	phases mineures	0 à 10 %

15 **Alipre® Italcimenti :**

	Bélite (α ; +/- β) C_2S	10 à 25 % ;	yeelimite C_4A_3S	50 à 65 % ;
	Anhydrite C_2S	0 à 25 % ;	phases mineures	1 à 20 %

CSA Cemex :

	Bélite (α ; +/- β) C_2S	10 à 30 % ;	yeelimite C_4A_3S	20 à 40 %
20	Anhydrite C_2S	> 1 % ;	Alite C_3S	> 1 à 30 % ;
	Chaux libre CaO	< 0,5 à 6 % ;	Portlandite $Ca(OH)_2$	0 à 7 % ;
	Phases mineures	0 à 10 %		

CSA Denka®

	Bélite (α ; +/- β) C_2S	0 à 10 % ;	yeelimite C_4A_3S	15 à 25 % ;
25	Anhydrite $C_2(A,F)$	30 à 40 % ;	Portlandite $Ca(OH)_2$	20 à 35 % ;
	Chaux libre CaO	1 à 10 % ;	phases mineures	0 à 10 %

CSA Chine type II et III

	Bélite (α ; +/- β) C_2S	10 à 25 % ;	yeelimite C_4A_3S	60 à 70 % ;
	Ferrite $C_2(A,F)$	1 à 15 % ;	phases mineures	1 à 15 %

30 **CSA Barnstone**

	Bélite (α ; +/- β) C_2S	22 % ;	yeelimite C_4A_3S	60 % ;
	Aluminate $C_{12}A_7$	5 % ;	Alite C_3S	8 % ;

Ferrite $C_2(A,F)$ 4 % ; phases mineures 1 %

Ciment BCT Heidelberg

Bélite (α ; +/- β) C_2S 1 à 80 % ; yeelite ΣC_4A_3S 5 à 70 % ;

Ternesite C_5S_2 5 à 75 % ; phases mineures 0 à 30 % ;

5

Le clinker ou le ciment de sulfoaluminate de calcium comprend habituellement de 10 à 100 % en poids, de préférence de 20 à 80 % en poids et de manière préférée entre toutes de 25 à 50 % en poids de $C_4A_{3-x}F_x$, avec x s'étendant de 0 à 2, de préférence de 0,05 à 1 et de manière préférée entre toutes de 0,1 à 0,6. Il contient en outre typiquement de 0 à 70 % en poids, de préférence de 10 à 60 % en poids et de manière préférée entre toutes de 20 à 50 % en poids de C_2S , de 0 à 30 % en poids, de préférence de 1 à 15 % en poids et de manière préférée entre toutes de 3 à 10 % en poids d'aluminates, de 0 à 30 % en poids, de préférence de 3 à 25 % en poids et de manière préférée entre toutes de 5 à 15 % en poids de ferrites, de 0 à 30 % en poids, préférentiellement de 3 à 25 % en poids et de manière préférée entre toutes de 5 à 15 % en poids de ternesite, de 0 à 30 % en poids, de préférence de 5 à 25 % en poids et de manière préférée entre toutes de 8 à 20 % en poids de sulfate de calcium et jusqu'à 20 % de phases mineures. Tel qu'indiqué, les phases peuvent être présentes dans le clinker CSA ou ajoutées pour obtenir le ciment CSA.

L'invention est bénéfique à tous les types de ciments de sulfoaluminate de calcium à la fois ceux riches et ceux pauvres en bélite ainsi que présentant des quantités différentes d'aluminates et de ferrites tant que le rapport en poids $R_{S/(Y+A+F)}$ dans le liant composite est maintenu dans la plage de 0,5 à 0,85. Avec un rapport en-dessous de 0,5 uniquement une contribution mineure ou même aucune contribution du matériau cimentaire n'est observée en ce qui concerne le développement de la résistance. Avec un rapport au-dessus de 0,9 une expansion accompagnée de la formation de fissures fines à même de grandes fissures a été observée déjà après 24 heures d'hydratation de prismes de mortier fabriqués avec les ciments composites. Les teneurs supérieures d'addition de sulfate conduisent à une expansion et une fissuration même plus

prononcées. De préférence, le rapport en poids selon l'invention est fixé de 0,55 à 0,85, de manière spécialement préférée de 0,6 à 0,85. À l'intérieur des plages un rapport supérieur conduit à une augmentation supérieure de résistance sur des durées plus courtes, c'est-à-dire qu'un rapport supérieur accélère le développement de résistance. N'importe quel sulfate, aluminat, ferrite ou yeelite provenant des matériaux cimentaires supplémentaires et d'autres composants est pris en compte lors du calcul du rapport.

Les matériaux cimentaires supplémentaires peuvent être ajoutés selon l'invention en des quantités d'au moins 10 % et jusqu'à 90 % en poids, de préférence sont ajoutées des quantités de 20 à 80 % en poids. La quantité de matériaux hydrauliques latents dans le SCM s'étend habituellement de 0 à 100 % en poids, de préférence de 20 à 80 % en poids et de manière préférée entre toutes de 30 à 70 % en poids de la quantité totale du SCM. La teneur en matériau pouzzolanique s'étend de 0 à 40 % en poids, de préférence de 5 à 35 % en poids et de manière préférée entre toutes de 10 à 30 % en poids de la quantité totale des matériaux cimentaires supplémentaires.

La quantité préférée de SCM dans le liant dépend de la réactivité du SCM. Si le SCM est uniquement ou principalement des matériaux hydrauliques latents la quantité préférée d'addition s'étend de 10 à 90 % en poids, de manière la plus appréciée de 30 à 60 % en poids. Lorsqu'uniquement ou principalement des matériaux pouzzolaniques sont utilisés, le SCM est de préférence ajouté en une quantité de 10 à 40 % en poids, de manière la plus appréciée de 20 à 30 % en poids. Les quantités préférées de SCM qui sont des mélanges de matériaux hydrauliques latents et pouzzolaniques dépend de la réactivité du mélange SCM utilisé. À savoir, des mélanges SCM plus réactifs sont de préférence utilisés en des quantités supérieures que ceux présentant une réactivité faible, principalement pouzzolaniques.

Dans un mode de réalisation supplémentaire de l'invention, le ciment de sulfoaluminat de calcium ou le liant de celui-ci présente une finesse, selon la distribution des tailles des particules déterminée par granulométrie laser, avec un $d_{90} \leq 90 \mu\text{m}$, de préférence un $d_{90} \leq 60 \mu\text{m}$ et de manière préférée entre toutes un $d_{90} \leq 40 \mu\text{m}$, moyennant quoi le paramètre (pente) de Rosin Rammler

n peut varier de 0,7 à 1,5, de préférence de 0,8 à 1,3 et de manière préférée entre toutes de 0,9 à 1,15.

Le ciment selon l'invention est obtenu par broyage du clinker, avec ou sans addition de substances supplémentaires. Habituellement, le sulfate de calcium est ajouté avant ou durant le broyage lorsque sa teneur dans le clinker n'est pas tellement souhaitée. Il peut également être ajouté après broyage.

Des composants supplémentaires choisis parmi par exemple mais non exclusivement les ciments d'aluminate de calcium, le ciment portland ou le clinker de ciment portland, la chaux, la dolomite, la ternesite, les sels alcalins et/ou alcalino-terreux peuvent être ajoutés en quantités de 0,01 à 20 % en poids, de préférence en quantités s'étendant de 0,5 à 15 % en poids. Il est spécialement préféré qu'une teneur du clinker de ciment portland, de chaux, de ternesite et/ou de dolomite s'étende de 0,01 à 20 % en poids, de préférence de 3 à 20 % en poids et de manière préférée entre toutes de 5 à 15 % en poids et une teneur des sels alcalins et des sels alcalino-terreux s'étend de 0 % à 5 % en poids, de préférence de 0,1 à 3 % en poids et de manière préférée entre toutes de 0,5 à 2 % en poids.

En outre, des adjuvants et/ou des additifs courants peuvent être présents. Les adjuvants sont de préférence ajoutés en une quantité allant jusqu'à 20 % en poids, les additifs en une quantité allant jusqu'à 3 % en poids. Naturellement, les quantités de tous les composants d'un mélange spécifique s'additionnent jusqu'à 100 %.

Les adjuvants sont habituellement ajoutés au béton, mortier etc. constitué d'un liant, mais peuvent également être ajoutés au liant. Les adjuvants typiques sont :

- Les accélérateurs, qui accélèrent l'hydratation (durcissement), tels que CaO , Ca(OH)_2 , CaCl_2 , $\text{Ca(NO}_3)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, KOH , K_2SO_4 , K_2CO_3 , NaOH , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaNO_3 , LiOH , LiCl , Li_2CO_3 , MgCl_2 , MgSO_4 .
- Les agents de retardement qui ralentissent l'hydratation. Les agents de retardement type polyol typiques sont le sucre, le saccharose, le gluconate de sodium, le glucose, l'acide citrique, et l'acide tartarique.

- Les agents d'inclusion d'air qui ajoutent et introduisent des bulles d'air, qui réduit les dégâts durant les cycles de gel-dégel, accroissant la durabilité.

5 - Les plastifiants qui accroissent la maniabilité du plastique ou du béton « frais », lui permettant d'être mis en place plus facilement, avec moins d'effort de consolidation. Un plastifiant typique est le lignosulfonate. Les plastifiants peuvent être utilisés pour réduire la teneur en eau d'un béton tout en conservant la maniabilité et sont parfois appelés réducteurs d'eau dus à cette utilisation. Un tel traitement améliore ses caractéristiques de résistance et de durabilité.

10

- Les super plastifiants (également appelés réducteurs d'eau à pouvoir élevé) qui sont une classe de plastifiants qui présentent des effets défavorables moindres et peuvent être utilisés pour accroître encore plus la maniabilité par rapport aux plastifiants traditionnels. Les composés utilisés

15

comme super plastifiants comprennent le condensat sulfoné de naphthalène formaldéhyde, le condensat sulfoné de mélamine formaldéhyde, le condensat d'acétone formaldéhyde et les polycarboxylate éthers.

- Des pigments peuvent être utilisés pour changer la couleur du béton, pour des raisons esthétiques.

20 - Des inhibiteurs de corrosion sont utilisés pour réduire la corrosion de l'acier et des barres en acier dans le béton.

- Les agents de liaison sont utilisés pour créer une liaison entre l'ancien et le nouveau béton (typiquement un type de polymère).

25 - Les auxiliaires de pompage améliorent l'aptitude au pompage, épaississent la pâte et réduisent la séparation et le dégorgement.

De préférence, des (super) plastifiants et/ou des agents de retardement sont inclus. Typiquement, les (super) plastifiants et/ou les agents de retardement sont ajoutés en quantités couramment connues, par exemple de 0,05 à 1 % en poids, de préférence de 0,05 à 0,5 % en poids, par rapport à la

30

somme du ciment CSA, du SCM et, le cas échéant, n'importe quels composants hydrauliques supplémentaires sont ajoutés.

Les additifs typiques sont par exemple mais non exclusivement des charges, des fibres, des tissus/textiles, de la silice sublimée et du verre concassé ou broyé. Les charges sont par exemple du quartz, de la chaux, de la dolomite, des cendres volantes inertes et/ou cristallines. Les fibres sont par exemple des fibres d'acier, des fibres de verre ou des fibres en matière plastique.

Le procédé selon l'invention peut être conduit avec des dispositifs connus *per se*. Le ciment CSA peut être mélangé avec du SCM et les composants supplémentaires, le cas échéant, directement après la production.

10 En variante, les composants peuvent être stockés avant le mélange. Le liant peut être stocké et transporté tel que connu, par exemple conditionné dans un silo pour ciment ou dans des sacs de ciment ou livré sous la forme de béton en mélange prêt à l'emploi après addition de granulat, d'eau et de toute autre addition souhaitée, de manière possible après avoir été stocké durant un

15 certain temps.

Tel que mentionné précédemment, le procédé est décrit comme étant un mélange de ciment CSA et SCM, qui devrait inclure une situation où un clinker CSA broyé avec peu ou même pas de sulfate est utilisé et le sulfate est mélangé par admixtion sous la forme d'un composant séparé conjointement à

20 des composants additionnels éventuels pour fournir le liant. En d'autres termes, le ciment CSA comprend un composant unique comprenant au moins une yeelite broyée et du sulfate ainsi que les composants séparés sulfate et clinker CSA broyé avec aucun ou très peu de sulfate.

Il serait même possible de mélanger le clinker CSA et le SCM non broyé et d'exécuter le broyage sur le mélange, mais ceci n'est pas préféré. L'aptitude au broyage diffère habituellement. Un broyage séparé fournit également plus de souplesse.

Le liant selon l'invention peut être utilisé pour fabriquer du béton, du mortier, de l'enduit et d'autres matériaux de construction à prise hydraulique. Il

30 est également utile pour la fabrication de compositions chimiques spéciales de construction telles que les adhésifs pour carrelage, les chapes de plancher, etc. L'utilisation peut se dérouler de la même manière que celle de liants ou de

ciments connue. Le liant convient spécifiquement aux applications qui tirent parti d'une chaleur réduite d'hydratation, c'est-à-dire spécialement pour les structures massives telles que les barrages. Il est également très utile pour le béton polyvalent prêt à l'emploi.

- 5 Le liant selon l'invention fournit une économie significative supplémentaire d'énergie comparé aux liants à base uniquement de ciment CSA. Il présente un développement amélioré de résistance comparé aux liants comprenant du CSA et SCM connus de l'art antérieur.

10 L'invention sera illustrée de manière supplémentaire en référence aux exemples qui suivent, sans restreindre la portée des modes de réalisation spécifiques décrits. Si non spécifié par ailleurs toute quantité en % ou en parties est en poids et en cas de doute se référer au poids total de la composition/du mélange concernés.

15 L'invention inclut en outre toutes les combinaisons de caractéristiques décrites et spécialement des caractéristiques préférées qui ne s'excluent pas l'une ou l'autre. Une caractérisation comme « approximativement », « autour de » et une expression semblable en relation à une valeur numérique signifie que des valeurs supérieures et inférieures de 10 % sont incluses, de préférence des valeurs supérieures et inférieures de 5 %, et dans n'importe quel cas des
20 valeurs supérieures et inférieures d'au moins jusqu'à 1 %, la valeur exacte étant la valeur ou la limite la plus appréciée.

Exemple 1

25 On a formé des liants composites selon l'invention et pour comparaison à partir d'un clinker comprenant autour de 45 g/100 g de bêta- C_2S , 35 g/100 g de $\Sigma C_4A_{3-x}F_x$ et 11 g/100 g d'aluminate (C_3A , CA). La teneur en ferrites était inférieure à 1 g/100 g. On a utilisé de l'anhydrite naturelle comme source de sulfate. On a utilisé comme matériau cimentaire supplémentaire soit du laitier soit un mélange de laitier et de chaux. Pour fournir des mélanges pour
30 comparaison, on a utilisé du quartz comme composant inerte au lieu du SCM. Le mélange de liant composite, le rapport $R_{S/(Y+A+F)}$ et leur développement de résistance sont présentés dans le tableau 1. On a mesuré le développement de

résistance tel que décrit dans EN 196-1 sur des cubes de mortier d'une longueur des bords de 2 cm à partir d'un mélange de 2 parties de ciment (en poids), 3 parties de sable (ISS1, taille d'un \emptyset de 1 mm) et 1 partie d'eau. Le rapport d'eau/liant était de 0,5. On a ajusté la vitesse de charge à 0,4 kN/s.

- 5 Il peut être observé, qu'aux faibles valeurs $R_{s/(Y+A+F)}$ telles que par exemple 0,25 ou 0,35 aucune contribution (mesurable) du laitier au développement de résistance n'était observée durant la période investiguée. Pour les échantillons présentant des valeurs $R_{s/(Y+A+F)}$ de 0,55 et 0,74 déjà après 90 jours d'hydratation une augmentation de résistance autour de 7 MPa
- 10 (0,55) à 12 MPa (0,74) comparée à la référence contenant du quartz était atteinte.

Tableau 1

N°	Clinker (y compris sulfate)	Laitier	Chaux	Quartz	R _s (Y+A+F)	Résistance [MPa] après				
						1 jour	2 jours	7 jours	28 jours	90 jours
1	70 %	30 %			0,74	23,8	n.d.	28,5	35,3	50,0
2	70 %	25 %	5 %		0,74	23,7	n.d.	27,8	36,2	49,1
3	70 %	20 %	10 %		0,74	23,0	n.d.	27,3	35,4	45,0
4	70 %			30 %	0,74	15,0	n.d.	28,4	34,1	37,7
5	74,5 %	25,5			0,55	20,3	23,5	34,9	37,2	45,4
6	74,5 %			25,5	0,55	19,1	21,5	32,8	38,6	37,7
7	73 %	27 %			0,35	19,2	n.d.	22,9	28,6	31,2
8	73 %	18 %	9 %		0,35	21,2	n.d.	26,0	30,3	31,3
9	73 %			27 %	0,35	21,6	n.d.	24,3	29,4	29,6
10	65 %	35 %			0,25	12,8	14,7	17,6	20,6	23,7
11	65 %	30 %	5 %		0,25	13,4	15,2	17,8	21,2	24,8
12	65 %	25 %	10 %		0,25	14,2	15,5	18,0	21,1	24,7
13	65 %			35 %	0,25	15,4	17,0	21,9	26,9	33,4

n.d. - non déterminée

Exemple 2

On a formé des liants composites selon l'invention et pour comparaison à partir d'un clinker comprenant 60 g/100 g de bêta-C₂S, 22 g/100 g de ΣC₄A₃\$ et 11 g/100 g de ferrites (C₄AF et C₂F). Aucune phases d'aluminate de calcium n'étaient détectables. On a utilisé de l'anhydrite naturelle comme source de sulfate. On a utilisé du laitier comme matériau cimentaire supplémentaire et du quartz pour fournir une comparaison. Les mélanges liants et le rapport $R_{S/(Y+A+F)}$ sont présentés dans le tableau 2. On a mesuré le développement de résistance comme pour l'exemple 1.

Tableau 2

N°	Ciment	Laitier	Quartz	Rapport	Résistance [MPa] après				
					1 jour	2 jours	7 jours	28 jours	90 jours
13	55 %	45 %		0,85	3,0	6,5	21,8	31,2	32,6
14	55 %		45 %	0,85	2,5	6,1	15,4	19,5	19,6
15	70 %	30 %		0,77	6,7	11,5	20,5	32,0	33,0
16	70 %		30 %	0,77	6,5	12,4	18,7	25,0	25,8
17	100 %			0,77	16,1	17,6	31,5	39,7	46,4
18	50 %	50 %		0,11	2,2	2,7	3,4	4,0	5,3
19	50 %		50 %	0,11	1,9	2,2	3,2	3,2	10,1

Il peut être observé qu'aux faibles valeurs $R_{S/(Y+A+F)}$ telles que par exemple 0,11 aucune contribution (mesurable) du laitier au développement de résistance n'était observée durant la période investiguée et la référence contenant du quartz atteignait même une résistance finale supérieure à la compression. Pour les échantillons avec des valeurs $R_{S/(Y+A+F)}$ de 0,77 et 0,85 déjà après 7 jours d'hydratation une augmentation nette de résistance autour de 2 MPa (0,77) à 6 MPa (0,85) comparée à la référence contenant du quartz était atteinte. À 28 jours d'hydratation l'augmentation se situait autour de 7 MPa (0,77) à 12 MPa (0,85) et à 90 jours 7 MPa (0,77) à 13 MPa (0,85) comparée à la référence contenant du quartz.

HZ 7723 PCT/MA

No. 38875

revendications 12. Jan. 2017

REVENDEICATIONS AMENDEES

- 5 1. Liant composite contenant au moins un ciment de sulfoaluminate de calcium et au moins un matériau cimentaire supplémentaire, un rapport en poids du sulfate de calcium à la somme de la yeelimite, des aluminates et des ferrites dans le liant composite s'étendant de 0,5 à 0,85.
- 10 2. Liant composite selon la revendication 1, le matériau cimentaire supplémentaire étant choisi parmi les matériaux hydrauliques latents et/ou les matériaux pouzzolaniques naturels ou artificiels, de préférence les laitiers hydrauliques latents tels que le laitier de haut fourneau granulé broyé, les cendres volantes de type C et/ou de type F, les argiles ou les schistes calciné(e)s, le trass, la poudre de briques, les verres artificiels, la silice sublimée, et les résidus de matières organiques brûlées riches en silice telles que la cendre de balles de riz, et leurs combinaisons.
- 15 3. Liant composite selon la revendication 1 ou 2, le rapport en poids du sulfate de calcium à la somme de la yeelimite, des aluminates et des ferrites s'étendant de 0,55 à 0,85, de préférence de 0,6 à 0,85.
- 20 4. Liant composite selon au moins l'une des revendications 1 à 3, le ciment de sulfoaluminate de calcium comprenant 10 à 100 % en poids de $C_4A_3-xF_x$, avec x s'étendant de 0 à 2, de 0 à 70 % en poids de C_2S , de 0 à 30 % en poids d'aluminates de préférence de CA, $C_{12}A_7$, CA_2 , C_3A , les phases aluminates amorphes et leurs mélanges, de 0 à 30 % en poids de ferrites de préférence de $C_2A_yF_{1-y}$, avec y s'étendant de 0,2 à 0,8, C_2F , CF, CF_2 , les phases ferritiques amorphes et leurs mélanges, de 0 à 30 % en poids de ternesite, de 0 à 20 % en poids de sulfate de calcium et jusqu'à 20 % de phases mineures, la somme de toutes les phases s'additionnant jusqu'à 100 %, à condition que, le sulfate de calcium soit fourni
- 30

cimentaire supplémentaire lorsqu'il n'est pas contenu dans le ciment de sulfoaluminate de calcium.

5. Liant composite selon au moins l'une des revendications 1 à 4, où la
5 teneur du ciment de sulfoaluminate de calcium s'étend de 10 à 90 % en poids, de préférence de 20 à 70 % en poids et de manière préférée entre toutes de 30 à 60 % en poids du liant.

6. Liant composite selon au moins l'une des revendications 1 à 5, les
10 matériaux cimentaires supplémentaires comprenant de 0 à 100 % en poids, de préférence de 20 à 80 % en poids et de manière préférée entre toutes de 30 à 70 % en poids de matériaux hydrauliques latents et de 0 à 40 % en poids, de préférence de 5 à 35 % en poids et de manière préférée entre toutes de 10 à 30 % en poids de matériaux pouzzolaniques par rapport à la quantité totale des
15 matériaux cimentaires supplémentaires.

7. Liant composite selon au moins l'une des revendications 1 à 5, la teneur
des matériaux cimentaires supplémentaires s'étendant de 30 à 60 % en poids
du liant pour les matériaux cimentaires supplémentaires comprenant au moins
20 70 % en poids de matériaux hydrauliques latents.

8. Liant composite selon au moins l'une des revendications 1 à 5, la teneur
des matériaux cimentaires supplémentaires s'étendant de 10 à 30 % en poids
du liant pour les matériaux cimentaires supplémentaires comprenant au moins
25 70 % en poids de matériaux pouzzolaniques.

9. Liant composite selon au moins l'une des revendications 1 à 8,
comprenant au moins l'un parmi le ciment d'aluminate de calcium, le ciment
portland, le clinker de ciment portland, la chaux, la dolomite, la ternésite, les
30 sels alcalins, les sels alcalino-terreux, les adjuvants, et les additifs.

10. Liant composite selon la revendication 9, la teneur d'un ciment d'aluminate de calcium, de ciment portland, de clinker de ciment portland, de chaux, de ternésite et/ou de dolomite contenus s'étendant de 0,1 à 20 % en poids, de préférence de 3 à 20 % en poids et de manière préférée entre toutes de 5 à 15 % en poids du liant.
11. Liant composite selon la revendication 9 ou 10, la teneur des sels alcalins et/ou des sels alcalino-terreux contenus s'étendant de 0,05 % à 5 % en poids, de préférence de 0,1 à 3 % en poids et de manière préférée entre toutes de 0,5 à 2 % en poids du liant.
12. Liant composite selon au moins l'une des revendications 9 à 11, qui contient un ou plusieurs adjuvants choisis parmi les accélérateurs, les agents de retardement, les agents d'inclusion d'air, les plastifiants, les super plastifiants, les pigments, les inhibiteurs de corrosion, les agents liaison, et les auxiliaires de pompage.
13. Liant composite selon la revendication 12, la teneur en adjuvants contenus s'étendant de 0,01 à 5 % en poids, de préférence de 0,1 à 3 % en poids et de manière préférée entre toutes de 0,5 à 1,5 % en poids.
14. Liant composite selon au moins l'une des revendications 9 à 13, qui contient des additifs choisis parmi les charges, les fibres, les tissus/textiles, la silice sublimée, et le verre concassé ou broyé.
15. Procédé de fabrication d'un liant composite comprenant les étapes :
- a) de fourniture d'au moins un ciment de sulfoaluminate de calcium
 - b) de fourniture d'au moins un matériau cimentaire complémentaire
 - c) de mélange de 10 à 90 % en poids de(s) ciment(s) de sulfoaluminate de calcium avec 10 à 90 % en poids de matériau(x) cimentaire(s) supplémentaire(s), le rapport en poids du sulfate de calcium à la somme de la yeelite, des aluminates et des ferrites s'étendant de 0,5 à 0,85

16. Utilisation d'un liant selon au moins l'une des revendications 1 à 14 pour fabriquer des matériaux de construction à prise hydraulique tels que du béton et du mortier ou des compositions chimiques spéciales de construction telles qu'un adhésif pour carrelage et une chape de sol.



**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 telle que modifiée et
complétée par la loi 23-13*

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 38875	Date de dépôt : 02/09/2014
	Date d'entrée en phase nationale : 29/02/2016
Déposant : HEIDELBERGCEMENT AG	Date de priorité: 03/09/2013
Intitulé de l'invention : LIANTS COMPOSITES DE SULFOALUMINATE DE CALCIUM	
Classement de l'objet de la demande :	
CIB : C 04B 111/00, C 04B 7/32, C 04B 28/06, C 04B 111/60	
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 : Remarques de clarté <input type="checkbox"/> Cadre 4 : 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 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A. EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 15/10/2018
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 :
 - Revendications
1-16
- 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)
- Observations à l'encontre de la décision de rejet

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité

Cadre 5: Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté (N)	Revendications 1-16 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-16 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-16 Revendications aucune	Oui Non

D1 : XP002320781
D2 : FR2949112 A1
D3 : XP002721170

1. Nouveauté (N) :

Aucun document de l'état de l'art cité ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-16. Par conséquent, l'objet des revendications 1-16 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1, considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 1, décrit un liant composite contenant au moins un sulfoaluminate de calcium du ciment et d'au moins un matériau cimentaire supplémentaire (cendres volantes de).

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que le clinker et le liant ne contient pas de matériau cimentaire supplémentaire (SCM), ainsi que le rapport $\$/Y+A+F$ ne se trouve pas dans la marge revendiquée.

Le problème à résoudre par la présente invention peut être considéré comme la fourniture d'un liant composite de sulfoaluminate de calcium alternatif à celui de D1, avec un matériau cimentaire supplémentaire (SCM) qui contribue à la résistance lorsque le rapport $\$/Y+A+F$ se trouve dans la marge revendiquée par la revendication 1.

La solution proposée par la présente invention peut être considérée comme inventive vu que la caractéristique distinctive (SCM) n'est pas divulguée ou rendue évidente par les documents de l'état de l'art D1-D3, et le rapport $\$/Y+A+F$ calculé selon D1-D2 se trouve hors la marge revendiquée par la revendication 1.

Ainsi, l'objet de la revendication 1 et des revendications dépendantes 2-14 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

L'objet des revendications, en tenant dûment compte de leurs catégories, 15-16 implique lui aussi une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.