



(43) Date de la publication internationale  
4 octobre 2012 (04.10.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2012/131241 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
*C03B 5/235* (2006.01) *C04B 14/24* (2006.01)  
*C03B 19/08* (2006.01) *C04B 28/04* (2006.01)  
*C03B 19/10* (2006.01) *C04B 28/06* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2012/050611

(22) Date de dépôt international :  
23 mars 2012 (23.03.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1152499 25 mars 2011 (25.03.2011) FR  
1156200 8 juillet 2011 (08.07.2011) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-  
GOBAIN WEBER [FR/FR]; Rue de Brie, F-77170 Se-  
vron (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : YAMMINE,  
Joumana [FR/FR]; 178 Boulevard gabriel Péri, F-93100  
Rosny Sous Bois (FR). LECOMTE, Emmanuel [FR/FR];  
31 Rue Jean Eschard, F-02400 Nesles La Montagne (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39 Quai  
Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

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

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

Publiée :

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

(54) Title : POWDER MATERIAL INCLUDING ACTIVATING GLASS FOR CEMENT PRODUCTS

(54) Titre : MATERIAU PULVERULENT COMPRENANT UN VERRE ACTIVATEUR POUR PRODUITS CIMENTAIRES

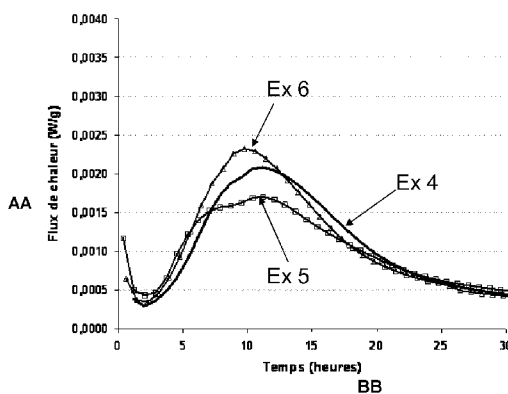


Fig 1

AA Heat Flow (W/g)  
BB Time (hours)

(57) Abstract : The invention relates to a powder material including grains of an activating glass including: at least 20 wt % of SiO<sub>2</sub>; more than 20 wt % and less than 50 wt % of an alkaline oxide selected from among Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O or K<sub>2</sub>O; 0.1 to 60 wt % alkali-  
ne-earth oxide selected from among CaO or MgO; and at least one of the following two ingredients a) and b): a) grains of a cement  
selected from among Portland cement, aluminous cement, sulfo-aluminous cement, and quick-setting cement; and b) grains of a so-  
lid inorganic compound, the sum of the silica, alumina, and alkaline-earth oxide contents of which is more than 50 wt % and which  
contains less than 20 wt % of an alkaline oxide. The activating glass enhances the developmental kinetics of the mechanical proper-  
ties of the hardened hydrated material made from the hydraulic binder powder material.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



---

L'invention concerne un matériau pulvérulent comprenant des grains d'un verre activateur comprenant - au moins 20% en poids de  $\text{SiO}_2$ , - plus de 20% et moins de 50% en poids d'oxyde d'alcalin choisi parmi  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  ou  $\text{K}_2\text{O}$ , - 0,1 à 60% en poids d'oxyde d'alcalino-terreux choisi parmi  $\text{CaO}$  ou  $\text{MgO}$ , et au moins l'un des deux ingrédients a) et b) suivants : - a) des grains d'un ciment choisi parmi le ciment portland, le ciment alumineux, le ciment sulfo-alumineux, le ciment prompt, - b) des grains d'un composé solide minéral dont la somme de ses teneurs en silice, alumine et oxyde d'alcalino-terreux représente plus de 50% de son poids et comprenant moins de 20% en poids d'oxyde d'alcalin. Le verre activateur améliore la cinétique de développement des propriétés mécaniques du matériau hydraté durci dérivant du matériau pulvérulent liant hydraulique.

## MATERIAU PULVERULENT COMPRENANT UN VERRE ACTIVATEUR POUR PRODUITS CIMENTAIRES

L'invention concerne l'utilisation d'une composition verrière, dite verre  
5 activateur, comme activateur d'un matériau pulvérulent du type liant hydraulique.

Des matériaux vitreux ou verres réduits en fines particules, peuvent notamment être destinés à être substitués partiellement ou totalement au ciment dans le cadre de l'élaboration de produits cimentaires. Ces verres sont  
10 habituellement classés dans la catégorie des « Matériaux alternatifs au ciment portland » ou plus couramment « SCM » de l'anglais « supplementary cementitious materials ». La production d'une tonne de ciment portland induit le rejet d'une tonne de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère et est très consommatrice d'énergie. Le remplacement d'une partie du ciment Portland par un matériau  
15 SCM contribue à la réduction de l'impact environnemental. Par matériau cimentaire, on entend une composition pulvérulente comprenant un ciment Portland ou un ciment composé ou un ciment alumineux ou un ciment sulfoalumineux ou un ciment prompt (« prompt natural cement » en anglais). Par ciment composé (ou ciment de mélange, « blended cement » en anglais),  
20 on entend un mélange pulvérulent comprenant un ciment portland et un matériau alternatif au ciment portland du type composé solide minéral comme un verre, une cendre volante ou un laitier ou une pouzzolane naturelle ou synthétique ou une fumée de silice, ou une charge calcaire (souvent appelé par l'homme du métier « filler calcaire » ou CaCO<sub>3</sub>). Un matériau cimentaire est un  
25 liant hydraulique qui permet de fabriquer des produits cimentaires tels qu'un mortier, un béton prêt à l'emploi, un béton, des éléments préfabriqués (comme un parpaing ou une plaque), un mortier de réparation, une colle à carrelage, une chape autonivellante, un dallage pour sol, un enduit ou mortier de ragréage, un enduit monocouche, un enduit de revêtement.

30 Les verres « SCM » à base de silice, d'alumine, de chaux (CaO), et généralement d'oxyde de sodium (l'homme du métier utilise le mot « soude » pour l'oxyde de sodium) sont habituellement le fruit de la récupération de déchets du type fibres de renforcement ou calcin de bouteilles. Il n'est en effet

pas aujourd'hui concevable de fabriquer un verre SCM avec des procédés de fusion de verre classiques, comme ceux utilisés pour la fabrication des verres pour le bâtiment ou du verre creux, car les coûts de fabrication et de transport seraient rédhibitoires. On ne conçoit donc que la récupération de déchets verriers. Ceux-ci sont finement broyés (taille moyenne de particules allant de 5 à 50  $\mu\text{m}$ ) pour pouvoir être ajoutés aux autres matières premières entrant dans la composition du matériau cimentaire. Ce verre n'est pas une charge minérale inerte puisqu'il présente des propriétés hydrauliques et éventuellement pouzzolaniques en présence de ciment ou de chaux, c'est-à-dire la faculté de durcir en présence d'eau par réaction chimique dans des conditions de températures et pressions ambiantes. C'est pourquoi il n'a pas n'importe quelle composition et contient généralement de la silice ( $\text{SiO}_2$ ), de la soude ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), de la chaux ( $\text{CaO}$ ) comme oxydes majeurs. La somme de ces oxydes majeurs dépasse généralement 90% du poids du verre.

L'utilisation de déchets de verre du type fibres de renforcement ou calcin de bouteilles pose plusieurs problèmes. Ces déchets doivent être broyés pour obtenir des tailles moyennes de particules généralement comprises entre 5 et 50  $\mu\text{m}$ , et de plus, il faut les transporter jusqu'au lieu de leur mélange avec le matériau cimentaire. La fibre de renforcement est très volumineuse et son transport est forcément coûteux. Ces problèmes font que les coûts et l'empreinte  $\text{CO}_2$  (en anglais : «  $\text{CO}_2$  footprint ») résultant de l'utilisation de ces verres ex-déchets reste importante.

Un verre SCM alternatif obtenu par broyage de calcin sodocalcique (type bouteille) utilisé en substitution partielle du ciment ou autre liant conduit à des propriétés mécaniques inférieures en comparaison avec celui issu du broyage de déchets de fibres de renforcement. La qualité du matériau de construction final est donc différente selon l'origine du verre SCM broyé (calcin de bouteille ou fibres de renforcement).

Le procédé de fusion en combustion immergée ci-après décrit résout les problèmes de broyage susmentionnés. Ce procédé permet l'obtention aisée d'une poudre de verre à bas coûts et basse empreinte  $\text{CO}_2$ , notamment un verre du type SCM. Il permet aussi l'obtention d'une poudre de silicate de soude (mixture essentiellement de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Il permet aussi l'obtention

d'une poudre de verre jouant, selon la présente invention, un rôle d'activateur. En utilisation, le verre activateur provoque l'augmentation rapide du pH, ce qui améliore la cinétique de développement des propriétés mécaniques finales des produits cimentaires. L'effet activateur est recherché à court terme afin

5 d'améliorer la cinétique de la prise du matériau cimentaire et ses propriétés mécaniques afin de le rendre plus résistant au décoffrage (effet généralement recherché entre 16h et 48 h). Un bon verre activateur accélère la cinétique d'hydratation du liant hydraulique et augmente la chaleur dégagée par cette réaction d'hydratation. On distingue donc un bon verre activateur à partir de la

10 courbe de flux de chaleur dégagée par le liant hydraulique pendant sa prise. On cherche à ce que la montée du flux de chaleur soit plus précoce et que le maximum de la courbe du flux de chaleur soit plus élevé. Notamment, un composé durcisseur (comme le silicate de sodium) n'induit pas nécessairement une activation puisque le flux de chaleur dégagé n'est pas nécessairement

15 augmenté.

L'utilisation d'un verre SCM peut être avantageuse en substitution du ciment du point de vue des propriétés mécaniques. Notamment, certaines compositions de verre riches en CaO et/ou en alcalins, réalisables par le procédé en combustion immergée, permettent d'obtenir une poudre de verre

20 plus réactive que le verre sodo-calcique et ainsi de réaliser un matériau cimentaire permettant de développer une résistance mécanique (résistance à la compression ou à la flexion) au moins équivalente à celle d'un ciment Portland ou d'un ciment composé.

Dans la présente demande, on décrit aussi un procédé de fabrication d'un verre comprenant sa fusion en combustion immergée menant à un verre moussieux liquide, et comprenant son refroidissement et sa transformation en

25 poudre.

Les US6460376 et US7565819 enseignent comment affiner le verre moussieux issu d'un four à brûleur immergé, par affinage sous vide ou en

30 couche mince, notamment par centrifugation. Dans WO2008132373, on envoie le verre issu d'un four à brûleur immergé, en zone amont d'un grand four classique à brûleurs aériens ou à électrodes de façon à pouvoir profiter de la zone d'affinage en aval du grand four classique. Comme autres documents

décrivant une fusion de verre en brûleur immergé, on peut citer les US6883349, US6857999, US7448231, US7428827, US2006105899, US2007212546, US7578988, WO2005075912, US2009176639, US2008256981, US2008145804, US2009235695. Le WO03045870 enseigne l'utilisation d'un  
5 laitier comme SCM. Le US2009288830 enseigne l'élaboration d'un verre SCM en creuset platine.

On élabore un verre par fusion en combustion immergée justement parce que ce type de combustion produit un verre mousseux. En effet, du fait de son état de mousse, le broyage en poudre du verre est rendu facile voire  
10 inutile. Ainsi, non seulement l'affinage du verre subséquemment à sa fusion est inutile mais il n'est pas souhaité. La production de poudre de verre est ainsi rendue extrêmement simple et de plus peut aisément être installée à proximité des ateliers de fabrication des produits cimentaires. En effet, un four à brûleur immergé est de petite taille, auto-agité par les gaz générés par les flammes  
15 produites dans le verre, ne nécessite pas de moyens élaborés d'introduction des matières premières, digère facilement tout type de matières premières et notamment tout type de déchets. Autre avantage : dans l'utilisation comme ingrédient de composition cimentaire, le verre peut contenir des infondus sans que cela ne soit considéré comme gênant. La fusion n'a donc pas besoin d'être  
20 absolument totale et parfaite. En application cimentaire, on peut tolérer jusqu'à 10% en poids d'infondus ou de phases cristallisées dans le verre. Généralement, un verre SCM en contient de 1 à 10% en poids. Le taux d'infondus ou composés cristallisés se détermine par analyse Rietveld (diffractométrie de rayons X).

25 On ne décrit pas ici en détail la constitution d'un four à brûleurs immergés car pour cela, il suffit de se rapporter aux nombreux documents de l'état de la technique notamment aux US6460376, US7565819 ou encore WO2005/075912.

Le procédé faisant intervenir une fusion en combustion immergée peut  
30 servir à l'élaboration d'une poudre de verre de n'importe quelle composition. Par exemple, la poudre de verre peut comprendre

- 20 à 95% en poids de silice ( $\text{SiO}_2$ )
- 1 à 50% en poids de soude ( $\text{Na}_2\text{O}$ )

- 0 à 50% en poids de chaux (CaO).
- 0 à 40 % en poids d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- 0 à 30% en poids d'oxyde de fer.

5 La poudre de verre ainsi fabriquée peut notamment être un verre du type SCM. Dans un tel verre, la somme pondérale des teneurs en silice, alumine et oxyde d'alcalino-terreux (essentiellement CaO et/ou MgO) représente généralement au moins 55% de son poids.

Le verre SCM comprend généralement :

- 40 à 80% en poids de silice ( $\text{SiO}_2$ ),
- 10 - 5 à 25 % en poids d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),
- 10 à 45% en poids de CaO ou MgO (somme des teneurs en CaO et MgO, ces oxydes pouvant être présents seuls ou en mélange),
- 1 à 15% en poids d'oxyde de fer (somme de toutes les formes du fer).

Le verre SCM comprend de préférence :

- 15 - 50 à 70% en poids de silice,
- 10 à 20% en poids d'alumine,
- 15 à 40% en poids de CaO ou MgO (somme des teneurs en CaO et MgO, ces oxydes pouvant être présents seuls ou en mélange),
- 2 à 10% en poids d'oxyde de fer.

20 Le verre SCM peut contenir de l'oxyde de fer, mais de préférence il en contient moins de 30 % en poids (somme de toutes les formes du fer :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , FeO,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Cependant, si l'on souhaite que la poudre de verre soit la plus blanche possible, la teneur en oxyde de fer est de préférence inférieure à 1 % en poids.

25 Un tel verre SCM a généralement une masse volumique absolue supérieure ou égale à  $2,6 \text{ g/cm}^3$ . Il a généralement une masse volumique absolue inférieure ou égale à  $3,1 \text{ g/cm}^3$ .

Le verre SCM peut contenir des oxydes d'alcalin comme  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{K}_2\text{O}$  ou  $\text{Li}_2\text{O}$ . Dans ce cas, la somme de tous les oxydes d'alcalin dans ce verre  
30 SCM est inférieure à 50% en poids et de préférence inférieure à 30% en poids, notamment inférieure à 20% en poids et même inférieure à 10% en poids.

Les compositions de verre de type « SCM » décrites ci-dessus sont destinées en premier lieu à faire partie d'un matériau cimentaire. On a

maintenant découvert que certaines compositions de verre peuvent jouer le rôle d'activateur de la composition cimentaire (ladite composition cimentaire pouvant également contenir en plus un verre de type « SCM »). On parlera dans ce cas de composition de verre de type « activateur ». En effet, le verre s'il présente  
5 une formulation adaptée, notamment une forte teneur en oxyde d'alcalin, peut aussi jouer le rôle d'activateur d'un matériau cimentaire.

Le verre de type « activateur » présente la fonction d'activer la prise d'un matériau du type liant hydraulique comprenant un ciment (portland ou alumineux ou sulfo-alumineux ou prompt) substitué partiellement, voire  
10 totalement, par un matériau alternatif pauvre en oxyde d'alcalin. Ce matériau alternatif est un composé solide minéral totalement ou partiellement amorphe ou cristallisé, pouvant comprendre de la silice, de l'alumine, de l'oxyde d'alcalino-terreux (généralement CaO ou MgO) de l'oxyde de fer. Ce matériau alternatif peut être une poudre de verre de type « SCM » aux compositions ci-  
15 dessus décrites, d'un laitier (expression courante de l'homme du métier pour désigner un sous-produit de l'industrie sidérurgique des hauts-fourneaux) ou d'une cendre volante ( « fly-ash » en anglais, expression courante de l'homme du métier pour désigner un sous-produit de la combustion des centrales thermiques au charbon ).

20 Un ciment portland comprend un silicate de calcium ( $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$  et  $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$  étant présents simultanément) et un aluminat de calcium ( $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$  étant présents simultanément). Un laitier présente un ratio  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  (en poids)  $< 1,5$  et la somme de sa teneur en CaO et en  $\text{SiO}_2$  représente plus de 45% de son poids.

25 Une cendre volante est issue de la combustion du charbon dans des centrales thermiques. Elle est amorphe pour au moins 20% de son poids. Elle contient de 40 à 90% en poids de ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Elle peut de plus contenir jusqu'à 50% en poids de CaO. On en distingue deux types : celle dite « silico-alumineuse » contenant moins de 5% en poids de CaO et celle dite « silico-calcique » contenant plus de 10% en poids de CaO.  
30

L'invention concerne le matériau pulvérulent tel que revendiqué et comprenant des grains d'un verre activateur et au moins l'un des deux

ingrédients a) et b) suivants : a) des grains d'un ciment, b) des grains d'un composé solide minéral.

Le verre activateur peut être présent sous forme de poudre à hauteur de quelques % en poids dans le matériau pulvérulent du type liant hydraulique, et  
5 au contact de l'eau, il provoque l'augmentation rapide du pH. Ceci est de nature à diminuer le temps de prise et améliorer la cinétique de développement des propriétés mécaniques (notamment la résistance à la compression) du matériau hydraté durci dérivant du liant hydraulique (et éventuellement pouzzolanique), notamment lorsque celui-ci contient, en substitution partielle ou totale du  
10 ciment, un composé solide minéral comme un laitier ou un verre de type « SCM » ou une cendre volante ou une pouzzolane naturelle ou synthétique (du type métakaolin).

Le ciment (portland ou alumineux ou sulfo-alumineux ou prompt) peut être présent dans ce matériau pulvérulent par exemple à raison de 10 à 99% en  
15 poids. Le ciment est généralement un ciment Portland. Moins il y a de ciment dans le matériau pulvérulent, plus on a intérêt à y ajouter du verre activateur. Le composé solide minéral (matériau alternatif) peut par exemple être présent dans le matériau pulvérulent à raison de 1 à 95 % en poids et notamment de 20 à 60% en poids.

20 Le verre activateur comprend:

- au moins 20% en poids, notamment 20 à 90% en poids et de préférence 20 à 70% en poids de silice ( $\text{SiO}_2$ ),
- plus de 20% et moins de 50% en poids d'oxyde d'alcalin choisi parmi  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  ou  $\text{K}_2\text{O}$  (somme des teneurs en oxyde d'alcalin  
25 choisi parmi  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  ou  $\text{K}_2\text{O}$ ),
- 0,1 à 60% en poids d'oxyde d'alcalino-terreux choisi parmi  $\text{CaO}$  ou  $\text{MgO}$  (somme des teneurs en  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$ ).

Ces conditions sur ces trois constituants sont cumulatives de sorte qu'il convient que chaque ingrédient ait une teneur tombant dans la plage qui le  
30 concerne. La composition donnée couvre donc les combinaisons possibles pour lesquelles chacun de ces trois ingrédients a une teneur tombant dans la plage donnée. Bien entendu, la somme des pourcentages de tous les composants contenus dans le verre atteint 100% et par exemple, il n'est pas question que

tous les trois ingrédients aient en même temps la teneur maximale prévue par la plage qui le concerne. Le même raisonnement s'applique à toutes les compositions décrites dans la présente demande.

La teneur en silice dans ce verre activateur est d'au moins 20% en poids, notamment 20 à 90% en poids et de préférence de 20 à 70% en poids. La somme des teneurs en oxyde d'alcalin ( $\text{Na}_2\text{O}$  et/ou  $\text{Li}_2\text{O}$  et/ou  $\text{K}_2\text{O}$ ) dans ce verre activateur est supérieure à 20% en poids, voire même supérieure à 25% en poids et va jusqu'à 50% en poids. Pour les oxydes d'alcalino-terreux,  $\text{CaO}$  est préféré si l'on cherche à diminuer l'hygroscopie du verre activateur. Le verre activateur comprend de préférence plus de 1% en poids et de manière préférée plus de 5% en poids de  $\text{CaO}$  ou  $\text{MgO}$  (somme des teneurs en  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$ ). Le verre activateur peut comprendre plus de 10% en poids et même plus de 20% en poids de  $\text{CaO}$  ou  $\text{MgO}$ .

Selon un mode de réalisation le verre activateur peut ne pas comprendre d'alumine ou en comprendre peu (moins de 10% et de préférence moins de 5% et de préférence moins de 1% en poids). Ce verre activateur sans alumine ou avec peu d'alumine peut promouvoir la formation d'hydrate du ciment du type  $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  (également appelé silicate de calcium hydraté ou C-S-H).

Selon un autre mode de réalisation, le verre activateur peut comprendre de l'alumine (au moins 10% en poids d'alumine). Ce verre activateur contenant de l'alumine peut promouvoir la formation d'hydrate du ciment du type ettringitique de forme  $x\text{CaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SO}_3 \cdot t\text{H}_2\text{O}$ .

Si le verre activateur comprend de l'alumine (au moins 10% et de préférence 10 à 30% en poids d'alumine), alors la teneur en silice va de préférence de 30 à 60% en poids, et la teneur en  $\text{CaO}$  ou  $\text{MgO}$  (somme des teneurs en  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$ ) va de préférence de 20 à 50% en poids et de manière encore préférée de 20 à 40% en poids. Dans cette composition, la teneur en silice est d'au moins 30% en poids et peut être d'au moins 40% en poids. Dans cette composition, la teneur en silice est d'au plus 60% en poids et est généralement d'au plus 50% en poids.

Une composition de verre activateur peut comprendre au moins 10% en poids d'alumine et peut notamment comprendre:

- au moins 10% d'alumine et notamment 10 à 30% en poids d'alumine,

- 30 à 60% en poids de silice
- 20 à 50% en poids de CaO ou MgO.

Une composition de verre activateur peut comprendre au moins 10% en poids d'alumine et peut notamment comprendre:

- 5       - au moins 10% d'alumine et notamment 10 à 60% en poids d'alumine et plus particulièrement 10 à 30% en poids d'alumine,
- 40 à 60% en poids de silice
  - 20 à 50% en poids de CaO ou MgO.

10       Une composition préférée de verre activateur comprenant de l'alumine comprend :

- 10 à 30% en poids d'alumine,
- 30 à 50% en poids de silice
- 20 à 40% en poids de CaO ou MgO.

15       Si le verre activateur comprend moins de 10% en poids d'alumine, alors la somme des teneurs en silice et en oxyde d'alcalin choisi parmi Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O ou K<sub>2</sub>O est supérieure à 50% en poids. Dans ce cas, la teneur en alumine peut notamment être inférieure à 1% en poids et la teneur en CaO ou MgO supérieure à 10% en poids, voire même supérieure à 20% en poids.

20       Dans ces compositions, quand on donne le pourcentage en poids en CaO ou MgO, il s'agit bien entendu de la somme des pourcentages en poids en CaO et MgO.

25       L'utilisation de cette composition verrière comme activateur de matériau pulvérulent du type liant hydraulique est une utilisation originale en elle-même et fait (indépendamment de son procédé de fabrication) l'objet de la présente demande. Dans le cadre de cette utilisation, cette composition de verre activateur peut être réalisée en tout type de four de fusion: four à brûleur aérien, four électrique ou four à brûleur immergé. L'utilisation d'un four à brûleur immergé procure l'avantage de pouvoir réaliser aisément la fragmentation du verre en jouant sur sa porosité et la vitesse de refroidissement. Dans le cas

30       d'une fusion en four électrique ou en four à brûleur aérien, le verre activateur est obtenu avec moins de porosité et des moyens de broyage plus importants doivent être utilisés.

De préférence, le verre activateur contient le moins possible d'infondus, notamment moins de 2% en poids d'infondus.

Ainsi, l'invention concerne un matériau pulvérulent à vocation de liant hydraulique comprenant le verre activateur qui vient d'être décrit. Ce matériau pulvérulent comprend des grains de ce verre activateur et au moins l'un des deux ingrédients a) et b) suivants :

- a) des grains d'un ciment portland ou alumineux ou sulfo-alumineux ou prompt (ce qui recouvre la possibilité d'avoir au moins deux ciments de cette liste),
- b) des grains d'un composé solide minéral (totalement ou partiellement amorphe ou cristallisé), dont la somme de ses teneurs en silice, alumine et oxyde d'alcalino-terreux représente plus de 50% de son poids et comprenant moins de 20% en poids d'oxyde d'alcalin (quel que soit l'oxyde d'alcalin) (ce qui recouvre la possibilité d'avoir au moins deux composés solides minéraux différents) .

Les deux types ingrédients a) et b) (ciments listés d'une part et composé solide minéral d'autre part) peuvent être présent seul ou en mélange dans le matériau pulvérulent. Le matériau pulvérulent contient donc au moins deux constituants différents : le verre activateur d'une part et au moins l'un des deux ingrédients a) et b) d'autre part. Généralement, le matériau pulvérulent contenant le verre activateur contient à la fois au moins un ciment a) et au moins un composé solide minéral b).

Pour le cas où le matériau pulvérulent contient un ciment Portland, ce ciment Portland peut être introduit dans le matériau pulvérulent sous la forme d'un ciment composé.

Le verre activateur peut être présent dans le matériau pulvérulent à vocation de liant hydraulique selon l'invention à raison de 0,1 à 25% en poids et plus généralement à raison de 0,1 à 10% en poids et même 0,1 à 5% en poids de la somme du poids de ciment (portland ou alumineux ou sulfo-alumineux ou prompt) et de composé solide minéral. Moins le mélange ciment/composé solide minéral comprend de ciment, plus le matériau pulvérulent devrait contenir de verre activateur. Notamment pour le cas où le mélange ciment/composé solide minéral comprend moins de 5% en poids de ciment, alors,

avantageusement, le verre activateur est présent dans le matériau pulvérulent à raison d'au moins 15% en poids de la somme du poids du ciment et du composé solide minéral.

Le composé solide minéral (SCM) est généralement au moins l'un des  
5 constituants suivants : un verre, un laitier, une cendre volante. Ce peut aussi être une fumée de silice (« silica fume » en anglais), un métakaolin, un kaolin, une pouzzolane naturelle ou synthétique, une cendre de cosse de riz (« rice husk ash » en anglais), une wollastonite, une dolomite, un talc. Ainsi ce composé solide minéral peut être un verre SCM dont les compositions ont été  
10 données ci-dessus et comprenant moins de 20% en poids d'oxyde d'alcalin, voire moins de 10% en poids d'oxyde d'alcalin. Généralement, ce composé solide minéral est amorphe à au moins 70% de son poids, voire au moins 90% de son poids. Le composé solide minéral se trouve avantageusement sous forme de particules de diamètre moyen D50 inférieur à 50 µm, de préférence  
15 inférieure à 30 µm, notamment compris entre 5 et 30 µm et de manière encore préférée entre 5 et 10 µm (D50 : diamètre pour lequel 50% des particules en poids en ont une taille inférieure), pouvant être mesuré par granulométrie laser.

Le matériau pulvérulent est un liant hydraulique (pouvant être pouzzolanique) dont le D50 est avantageusement sous forme de particules de  
20 diamètre moyen D50 inférieur à 50 µm, de préférence inférieure à 30 µm, notamment compris entre 5 et 30 µm et de manière encore préférée entre 5 et 10 µm.

Un calcaire peut aussi être présent dans le matériau pulvérulent.

Le verre activateur peut être réalisé à partir de sable (source de silice),  
25 de carbonate ou de sulfate d'alcalin (source d'oxyde d'alcalin), de calcaire. Les constituants du verre activateur peuvent aussi partiellement provenir de sous-produits tels qu'un laitier, un calcin ou de cendres issues de la combustion de biomasse ou de charbon ou de la combustion de mélanges de charbon et de déchets de nature diverse (pneus, ordures ménagères, biomasse, bois,  
30 souches d'arbre souillées par une matière minérale comme du sable). Le verre activateur peut comprendre du soufre provenant de sulfate d'alcalin ou d'impureté. De préférence, le verre activateur contient moins de 1% en poids de soufre (rapporté à SO<sub>3</sub>).

Le verre activateur peut notamment être élaboré à partir de matières premières peu chères, ce qui inclut un basalte, une argile ou un feldspath. Le verre activateur peut aussi comprendre 0,1 à 15% en poids d'oxyde (ce qui recouvre la possibilité qu'il y en ait un ou plusieurs) différent des oxydes de Si, d'alcalin (tout alcalin) et d'alcalino-terreux (tout alcalino-terreux). Un tel oxyde  
5 peut être l'alumine, un oxyde de fer, un oxyde de titane. Le verre activateur peut comprendre de l'oxyde de fer mais de préférence, il en contient moins de 10% en poids.

De préférence, le verre activateur est broyé finement pour améliorer sa cinétique de dissolution ainsi que celle du composé solide minéral. Le verre  
10 activateur se trouve avantageusement sous forme de particules de diamètre moyen D50 inférieur à 50  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 30  $\mu\text{m}$ , notamment compris entre 5 et 30  $\mu\text{m}$  et de manière encore préférée entre 5 et 10  $\mu\text{m}$ , pouvant être mesuré par granulométrie laser. Le choix de ces tailles de  
15 particules assez fines semble prévenir le problème de la formation d'un gel expansif mélange de silice et d'alcalin (en anglais « alkali silica reaction ») qui conduit à une détérioration des propriétés mécaniques à long terme, généralement au-delà de 28 jours de maturation.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un matériau hydraté durci comprenant le gâchage à l'eau du matériau pulvérulent  
20 comprenant le verre activateur, suivi de sa mise en forme puis de son mûrissement.

Le verre activateur (comme le verre SCM) a vocation à être introduit dans un liant hydraulique, notamment du type matériau cimentaire.

25 Plus généralement, un liant hydraulique pulvérulent (à gâcher), notamment du type matériau cimentaire peut comprendre un activateur classique et/ou du type verre activateur ci-dessus décrit. Un activateur classique est du type silicate d'alcalin ou hydroxyde d'alcalin, c'est-à-dire de formule ROH, R étant K, Na ou Li. Généralement, le liant hydraulique  
30 pulvérulent final contient entre 0,1 et 25% et plus généralement 0,1 à 5% en poids d'activateur au total (somme pondérale de tous les activateurs dont le verre activateur selon l'invention ci-dessus décrit).

On décrit maintenant un procédé pour la préparation d'une poudre de verre de toute composition, notamment un verre SCM ou un verre activateur. Ce procédé peut aussi être utilisé pour réaliser une poudre de silicate de soude. La fusion dans le four à brûleur immergé peut être réalisée à une température

5 suffisante pour fondre le verre, notamment dans le cas d'un verre SCM à une température comprise entre 1300 et 1450 °C. Cette température est compatible avec l'utilisation de réfractaires courants ou de ciment réfractaire, peu onéreux, pour la réalisation des parois, sole et voûte de four.

Le verre sort du four à brûleur immergé à l'état de mousse de verre

10 fondu. Cette mousse de verre liquide peut avoir une masse volumique apparente comprise entre 0,5 et 2 g/cm<sup>3</sup>. Aucun compartiment d'affinage ni aucun affinage quel qu'en soit la nature n'est nécessaire. Au contraire, on a intérêt à garder le verre dans cet état mousseux, propice à son broyage ou son éclatement en particule. On peut notamment

- 15
- soit refroidir le verre pour qu'il garde cet état mousseux conduisant à un calcin constitué de grains de verre poreux pour le broyer,
  - soit le refroidir suffisamment rapidement pour qu'il éclate en granulés ou particules sous l'effet même de ce refroidissement, de sorte qu'un broyage subséquent pourrait même être rendu inutile ; ce
- 20 refroidissement rapide constitue une véritable trempe.

Le verre peut être refroidi suffisamment vite pour qu'il garde son état de mousse, même à l'état solide. Le broyage d'un tel verre poreux est ensuite particulièrement aisé. On peut aussi refroidir le verre sortant du four à brûleur immergé suffisamment rapidement pour qu'il éclate en granulés voire même en

25 particules. Généralement, il suffit de faire un contact entre le verre sortant du four avec de l'eau à une température inférieure à 100°C, avantageusement de l'eau froide, c'est-à-dire à une température inférieure à 30°C et même inférieure à 20°C. Même si le verre a été fabriqué entre 1300 et 1450 °C, il baisse très rapidement en température dès qu'il sort du four, de sorte qu'il touche l'eau

30 avec une température supérieure à 600°C et généralement supérieure à 700°C.

On peut éclabousser le verre d'eau froide (eau courante, habituellement entre 0 et 30°C) pour arriver à cet éclatement. Cette eau froide peut être un simple courant d'eau liquide. On peut aussi envoyer un brouillard d'eau sur le

verre liquide. On peut aussi procéder par l'envoi successif de deux courants d'eau sur le verre : le premier est un jet d'eau liquide froide, conduisant à la formation de granulés de verre, le second est un brouillard d'eau (entre 0 et 30°C) envoyés sur les granulés venant d'être formés, conduisant à la fragmentation des granulés en petites particules. Le verre chaud conduit à la vaporisation de l'eau qu'il reçoit. On peut ainsi trouver la quantité optimale d'eau conduisant bien à la fois à la fragmentation du verre, mais aussi à la vaporisation suffisante de l'eau, de sorte que les particules de verre finalement obtenues soient sèches. Il n'est alors pas nécessaire de prévoir une étape de séchage supplémentaire. On peut provoquer la granulation du verre en le contactant avec de l'eau froide. Par exemple, on peut envoyer le filet de verre sortant du four dans une goulotte inclinée alimentée en permanence par de l'eau froide. Généralement, une goulotte de quelques mètres, (1 à 5 mètres) suffit pour un débit de verre en fusion de l'ordre de 5 litres par minute. La dimension de la goulotte peut dépendre du débit de verre en fusion. On collecte ensuite le verre sur un convoyeur grillagé et on souffle un gaz (comme de l'air, des gaz de combustion issus du four à brûleur immergé, etc) au travers dudit convoyeur pour sécher les granulés, lesquels sont ensuite broyés.

Avantageusement, le refroidissement du verre est réalisé par de l'eau contactant le verre moussieux liquide conduisant à la formation spontanée de granulés solides de verre. Avantageusement, le contact entre le verre et l'eau est réalisé avec le verre à plus de 600°C, voire plus de 700°C et avec l'eau à moins de 100°C et de préférence moins de 30°C.

Un dispositif de fabrication d'une poudre de verre (activateur ou SCM ou d'une autre composition) peut comprendre un four à combustion immergée et une unité de refroidissement du verre par contact avec de l'eau, généralement de l'eau liquide ou un brouillard d'eau. Ce dispositif peut comprendre une unité de broyage. La transformation en poudre du verre peut donc comprendre un broyage.

Lorsque le verre moussieux chaud sortant du four est soumis à de l'eau à moins de 30°C, il se fragmente spontanément en un ensemble de granulés. Le diamètre de plus de 50% en nombre de ces granulés est généralement compris entre 0,1 et 10 mm. Plus généralement, le diamètre de plus de 70% en nombre

de ces granulés est généralement compris entre 0,3 et 5 mm. Par diamètre, on entend celui de la plus petite sphère pouvant contenir le granulé. Ces granulés sont poreux. La masse volumique réelle de ces granulés est comprise entre 60% et 95% de la masse volumique absolue du verre. Par masse volumique réelle, on entend le rapport entre la masse de matériau et le volume réel des grains (somme des volumes élémentaires des grains y compris le volume des pores fermés mais pas des pores ouverts). La masse volumique absolue d'un matériau est la masse volumique de ce matériau, déduction faite de tous les vides, aussi bien des vides entre les grains que des vides à l'intérieur des grains (matière totalement compacte sans aucune porosité).

Ces granulés sont essentiellement constitués du verre, matière vitreuse homogène le traversant entièrement, mis à part les éventuels infondus qui lui sont inclus. Ces infondus ont généralement une composition différente de la matière vitreuse constituant l'essentiel du granulé. Cette matière vitreuse constitue un continuum de matière traversant le granulé de part en part, ce qui signifie qu'au moins 90% de la surface solide du granulé est constituée de cette matière vitreuse homogène. On peut passer de n'importe quel point en surface (solide) du granulé constitué de cette matière vitreuse à n'importe quel autre point en surface (solide) du granulé de cette matière vitreuse, sans traverser aucune interface. On peut ainsi avoir un granulé de verre dont au moins 90% de la masse est homogène en composition et forme un continuum de masse vitreuse atteignant plus de 90% de la surface solide du granulé, ledit granulé étant de masse volumique réelle comprise entre 60% et 95% de la masse volumique absolue du verre et dont le diamètre est compris entre 0,1 et 10 mm.

Un ensemble de granulés peut contenir 1 à 10% en poids d'infondus.

Dans le cas d'un verre SCM, le verre du granulé peut notamment comprendre 40 à 80% en poids de silice, 5 à 25 % en poids d'alumine, 10 à 45% en poids de CaO ou MgO, 1 à 15% en poids d'oxyde de fer.

Selon la finesse des particules de verre souhaitées, le procédé de préparation d'une poudre de verre décrit plus haut peut comprendre un broyage.

Le verre SCM se trouve finalement avantageusement sous forme de particules de diamètre moyen D50 compris entre 5 et 80  $\mu\text{m}$  (D50 : diamètre

pour lequel 50% des particules en poids en ont une taille inférieure), pouvant être mesuré par granulométrie laser.

Le verre, activateur ou SCM, peut être fabriqué à partir des matières premières habituelles pour la fabrication d'un verre. La silice, l'alumine et le CaO entrent très souvent dans la composition des verres. Ils sont généralement disponibles et utilisés sous forme de poudre. On peut utiliser des matières premières amorphes comme le basalte en vue de diminuer l'enthalpie de fusion et la perte au feu. Les matières premières peuvent au moins en partie être introduites sous le niveau du verre fondu dans le four par une vis sans fin. On peut aussi se débarrasser de déchets en les enfournant dans le four à brûleur immergé, dès lors bien entendu que l'on en tient compte pour le calcul de la composition finale. Le déchet peut entrer pour partie dans la composition du verre final. Le déchet peut aussi servir de source d'énergie. Le déchet peut aussi avoir ces deux fonctions.

Le four à bruleur immergé peut être alimenté en énergies de nature très diverses, ce qui représente un des aspects de sa grande flexibilité. Ce four comprend généralement au moins un brûleur immergé alimenté par un comburant gazeux et un carburant (notamment fuel liquide ou gaz combustible). Le carburant peut être du gaz hydrocarboné, de l'hydrogène ou du fuel liquide ou une énergie alternative. Notamment, le four à brûleur immergé peut servir à la récupération de déchets organiques de natures très diverses, ces déchets servant de combustible à la combustion immergée: du fait du brassage convectif inhérent à la technologie de la combustion immergée, ces déchets sont renouvelés continuellement à proximité des brûleurs immergés jusqu'à combustion complète. Cela permet de diminuer, voire de stopper complètement, l'alimentation en gaz ou liquide combustible des brûleurs, avec un gain énergétique substantiel. La dégradation des molécules organiques peut être ainsi complète, jusqu'à la décomposition en gaz carbonique et en eau. D'éventuelles cendres de combustion se trouvent piégées dans la phase liquide/mousseuse. Ces déchets organiques peuvent donc fournir une partie, ou la majorité ou l'essentiel voire tout le combustible nécessaire à la combustion immergée. On peut donc utiliser directement dans le réacteur le pouvoir

combustible des déchets, quelque soit le niveau de celui-ci. L'utilisation de déchets organiques, permet d'obtenir un procédé particulièrement économique.

Les déchets organiques peuvent être de nature biologique (biomasse) ou être issus de l'industrie agro-alimentaire. Il peut s'agir de farines animales qui ne sont plus consommables dans au moins une partie des pays européens, et qu'il faut donc détruire. Il peut s'agir de déchets de bois, de papier de l'industrie de la papeterie. Ils peuvent aussi être constitués de polymères organiques, par exemple du polyéthylène, des résidus de pneumatiques. Notamment, il peut s'agir de souches d'arbres pollués avec du sable, après broyage.

Les déchets organiques peuvent être accompagnés de déchets de nature minérale qui font alors partie des matières vitrifiables. Il peut notamment s'agir de composites verre/plastique ou de sable pollué par des hydrocarbures (en conséquence d'une marée noire par exemple). On peut citer les vitrages feuilletés par exemple, associant au moins un verre avec au moins une feuille en polymère thermoplastique ou non, du type polyvinylbutyral (PVB), copolymère éthylène-vinyl acétate (EVA), polyuréthane (PU) ou polyéthylène-téréphtalate (PET). On peut aussi citer les matériaux composites à base de polymère renforcé par du fil de verre (ou du fil de carbone ou autre type de fil de renfort), utilisés dans l'industrie automobile, ou dans les bateaux par exemple. On peut mentionner aussi les composites verre/métal comme les vitrages munis d'éléments de connectique, de revêtements métalliques. On peut dans ce dernier cas très avantageusement oxyder les métaux divers (notamment l'argent) accompagnant ces vitrages dans le four en jouant sur le caractère plus ou moins oxydant de la flamme du brûleur immergé. Les déchets organiques peuvent être à l'origine de jusqu'à 100% (par exemple 5 à 50% ou 5 à 20%) de l'énergie totale de combustion immergée générée dans le four.

Le four à bruleur immergé peut fonctionner avec une forte tirée spécifique pouvant être supérieure à 5 t/j/m<sup>2</sup> et même supérieure à 10 t/j/m<sup>2</sup> et même supérieure à 20 t/j/m<sup>2</sup>.

Un matériau cimentaire pulvérulent, notamment selon l'invention, peut être réalisé par un procédé comprenant la fabrication d'une poudre de verre comme décrit précédemment en four à combustion immergée, puis le mélange de la poudre de verre avec une poudre de ciment portland ou alumineux ou

sulfo-alumineux ou prompt et le cas échéant un sous-produit industriel comme une poudre de laitier ou une cendre volante ou autre. La fabrication de la poudre de ciment peut être réalisée de façon connue de l'homme du métier.

5 On peut réaliser la poudre de verre (notamment du type SCM et/ou activateur), la poudre de ciment (Portland ou alumineux ou sulfo-alumineux ou prompt) et le mélange de ces deux poudres sur le même site industriel. Notamment, la fabrication d'une poudre de verre, la fabrication d'une poudre de ciment et leur mélange peuvent être réalisés dans des installations pouvant être contenus dans un cercle de diamètre égal à 100 km.

10 Un matériau cimentaire peut être réalisé par mélange de ciment (Portland ou alumineux ou sulfoalumineux ou prompt) avec une poudre de laitier. Il s'agit généralement d'un laitier sous-produit de l'industrie sidérurgique. Le laitier présente un ratio  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  (en poids)  $< 1$ . Ce laitier est généralement broyé de façon déconnectée de la fabrication sidérurgique, sur le même site ou  
15 sur un site différent. La granulométrie du laitier est avantageusement proche de celle du ciment. Selon la conjoncture économique, il peut arriver que l'activité sidérurgique soit ralentie, auquel cas la production de laitier l'est également. On peut avantageusement prévoir de fabriquer du verre SCM par le procédé faisant intervenir une combustion immergée comme déjà décrit, notamment  
20 présentant un ratio  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  (en poids)  $\geq 1$ , pour venir palier au manque conjoncturel de laitier. Ainsi, on peut réaliser une poudre contenant des grains de verre présentant un ratio  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  (en poids)  $\geq 1$  et des grains de laitier présentant un ratio  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  (en poids)  $< 1$ . Notamment, la fabrication de la poudre de verre et la préparation de la poudre de laitier peuvent être réalisées  
25 dans des installations pouvant être contenues dans un cercle de diamètre égal à 100 km. Le mélange de la poudre de laitier avec la poudre de verre peut être réalisé sur le même site industriel ou sur un autre site industriel, notamment celui d'un cimentier, ou celui d'un producteur de produits cimentiers. Au final, la poudre de verre, la poudre de laitier et la poudre de ciment sont mélangées  
30 ensemble et constituent le liant hydraulique.

En utilisation, le liant hydraulique pulvérulent, notamment du type matériau cimentaire est gâché avec de l'eau et mis en forme (moulé ou appliqué en revêtement). Il acquiert ensuite sa résistance mécanique par

mûrissement, le cas échéant par le biais d'une cure, pour former un matériau hydraté durci.

- Les exemples 1 et 2 illustrent la préparation d'un verre SCM par fusion en combustion immergée. L'exemple 3 décrit la préparation d'un verre SCM à partir de verre à bouteille. Les exemples 6 et 10 illustrent la réalisation d'un matériau pulvérulent selon l'invention comprenant un verre activateur.

### **EXEMPLE 1**

- Dans un four constitué d'une cuve de surface carrée de 1 m<sup>2</sup> (surface de sole couverte par le verre) équipée de trois brûleurs immergés d'une puissance maximale de 300kW chacun, on enfourne le mélange vitrifiable dont la composition était la suivante:

| <b>Matières Premières</b> | <b>Masse (kg)</b> |
|---------------------------|-------------------|
| Argile                    | 317,24            |
| Basalte                   | 326,20            |
| Calcaire                  | 291,96            |
| Sable                     | 219,71            |
| <b>Total</b>              | <b>1155,11</b>    |

- Le verre final avait la composition suivante :

| <b>Oxydes</b>                  | <b>% en poids</b> |
|--------------------------------|-------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 56,00             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,60              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12,10             |
| CaO                            | 19,60             |
| MgO                            | 3,3               |
| Na <sub>2</sub> O              | 1,05              |
| K <sub>2</sub> O               | 1,4               |
| TiO <sub>2</sub>               | 1,3               |

La température du verre fondu était de 1400°C. La tirée du four était de 20 t/j. La consommation spécifique était de 1 kWh par kg de verre élaboré.

- Le verre issu du four est blanc et mousseux. Il est coulé dans une goulotte en acier inoxydable dans laquelle coule de l'eau de refroidissement (eau courante à environ 8°C) permettant de refroidir le verre en fusion de 1400°C à quelques dizaines de °C sur une distance d'environ 2 m de

goulotte. On observe la fragmentation spontanée en granulés de la mousse de verre figée. Les granulés avaient un diamètre d'environ 1 mm en moyenne.

Le verre est ensuite broyé à l'aide de broyeurs à boulets classiques tels qu'utilisés dans l'industrie cimentaire de manière à obtenir une poudre de verre dont la répartition granulométrique présente un d50 de 15 µm.

Cette poudre de verre est mélangée à du ciment Portland à raison de 70% en poids de ciment et 30 % en poids de verre. On prépare une gâchée de ce mélange et l'on fait des éprouvettes. Après une cure de 28 jours, on mesure une résistance en compression de 56 +/- 1 MPa.

### **EXEMPLE 2**

On procède comme pour l'exemple 1 sauf que le four est composé de deux cuves identiques en série reliées entre elles par une gorge, chaque cuve ayant une surface carrée de 1 m<sup>2</sup> et étant équipée de trois brûleurs immergés d'une puissance maximale de 300kW chacun (non entièrement utilisée). Au mélange vitrifiable, on ajoute des granulats de bois à raison de 11% en masse de la totalité des matières premières enfournées (y compris le bois). Cette biomasse apportait 300 kW, soit 50% de l'énergie totale consommée. La mousse de verre apparaît marron clair. Après une cure de 28 jours, on mesure une résistance en compression de 56 +/- 1 MPa.

### **EXEMPLE 3**

On mélange 30 kg de poudre de verre sodocalcique ne comprenant que 2% d'alumine (verre à bouteille broyé par des broyeurs) et comprenant 13% de Na<sub>2</sub>O, avec 70 kg de ciment Portland. On prépare une gâchée (mixed batch in water) de ce mélange et l'on fait des éprouvettes. Après une cure de 28 jours, on mesure une résistance en compression de 41 +/- 1 MPa.

### **EXEMPLES 4 - 6**

On mélange 30 kg de poudre de verre sodocalcique (verre à bouteille broyé par des broyeurs) avec 70 kg de ciment Portland. Le verre avait pour composition : 71% de silice, 2% d'alumine, 10% de CaO, 2% de MgO, 12% de Na<sub>2</sub>O, 1% de K<sub>2</sub>O, 1% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce verre est donc un composé solide minéral

dont la somme de ses teneurs en silice, alumine et oxyde d'alcalino-terreux représente plus de 50% de son poids et comprenant moins de 20% en poids d'oxyde d'alcalin.

- 5 A ce mélange on ajoute un additif du type verre dont la composition chimique, exempte d'alumine, est indiquée dans le tableau ci-dessous. L'additif de l'exemple 6 est un verre activateur au sens de la présente invention. Ce tableau donne également la proportion de verre additif dans le matériau pulvérulent final en pourcentage de la somme du poids de ciment portland et de composé solide minéral :

|                           | % en poids<br>de verre<br>additif | Composition chimique du verre additif |                                       |            |
|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|
|                           |                                   | SiO <sub>2</sub>                      | Na <sub>2</sub> O ou K <sub>2</sub> O | CaO ou MgO |
| Exemple 4<br>(comparatif) | -                                 | -                                     | -                                     | -          |
| Exemple 5<br>(comparatif) | 1,5%                              | 76%                                   | 23% Na <sub>2</sub> O                 | -          |
| Exemple 6                 | 1,5%                              | 52%                                   | 35% Na <sub>2</sub> O                 | 12% CaO    |

10

- On prépare une gâchée (mixed batch in water) de ce mélange avec 40 kg d'eau et l'on suit par calorimétrie isotherme l'échauffement due à la réaction exothermique du mélange. Plus la cinétique de la réaction et la chaleur dégagée sont importants, plus le matériau est activé. Un bon verre activateur accélère la cinétique d'hydratation du liant hydraulique et augmente la chaleur dégagée par cette réaction d'hydratation. On distingue donc un bon verre activateur à partir de la courbe de flux de chaleur dégagée par le liant hydraulique pendant sa prise. On cherche à ce que la montée du flux de chaleur soit plus précoce et que le maximum de la courbe du flux de chaleur soit plus élevé. En conséquence, des hydrates en quantité plus importante se forment, ce qui conduit à une résistance mécanique (notamment en compression) plus élevée. La figure 1 montre les courbes de calorimétrie en
- 15
- 20

fonction du temps selon les exemples. On voit que la composition pulvérulente de l'exemple 6 contenant du verre additif riche en oxyde de calcium engendre une cinétique de réaction plus rapide et un flux de chaleur plus important. Le verre additif de cet exemple 6 est un verre activateur au sens de l'invention.

5

**EXEMPLES 7 - 9**

On mélange du ciment portland avec 0% (ex 7), 1,5 % (ex 8) ou 4 % (ex 9) en poids d'un verre en poudre (le % donné est celui par rapport au poids de ciment) de composition suivante :

- 10        SiO<sub>2</sub> : 71% en poids  
          Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1,7 % en poids  
          CaO : 10,3% en poids  
          MgO : 2% en poids  
          Na<sub>2</sub>O : 12,8% en poids  
15        K<sub>2</sub>O : 0,7% en poids  
          Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,5% en poids

- On prépare une gâchée de ce mélange avec de l'eau à raison de 40% en poids du poids de ciment. On suit par calorimétrie isotherme l'échauffement due à la réaction exothermique du mélange. On constate la même chaleur dégagée  
20        pour ces trois compositions. Le verre n'est donc pas activateur.

**EXEMPLES 10**

On mélange du ciment portland avec 4 % en poids d'un verre en poudre (4% du poids de ciment) de composition suivante :

- 25        SiO<sub>2</sub> : 52% en poids  
          Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : <0,1% en poids  
          CaO : 12% en poids  
          MgO : <0,1% en poids  
          Na<sub>2</sub>O : 35% en poids  
30        K<sub>2</sub>O : <0,1% en poids  
          Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : <0,1% en poids

          On prépare une gâchée de ce mélange avec de l'eau à raison de 40% en poids du poids de ciment. On suit par calorimétrie isotherme l'échauffement due

à la réaction exothermique du mélange. Les résultats, comparés avec l'exemple 7 (0% de verre) sont visibles sur la figure 2. On constate que le verre a bien activé la prise du mélange puisque la montée du flux de chaleur dégagée est plus précoce et le maximum de la courbe du flux de chaleur est plus élevé.

**REVENDEICATIONS**

1. Matériau pulvérulent comprenant  
des grains d'un verre activateur comprenant
  - au moins 20% en poids de  $\text{SiO}_2$ ,
  - 5        - plus de 20% et moins de 50% en poids d'oxyde d'alcalin  
choisi parmi  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  ou  $\text{K}_2\text{O}$ ,
  - 0,1 à 60% en poids d'oxyde d'alcalino-terreux choisi parmi  
 $\text{CaO}$  ou  $\text{MgO}$ ,  
et au moins l'un des deux ingrédients a) et b) suivants :
  - 10       - a) des grains d'un ciment choisi parmi le ciment portland, le ciment  
alumineux, le ciment sulfo-alumineux, le ciment prompt,
  - b) des grains d'un composé solide minéral dont la somme de ses  
teneurs en silice, alumine et oxyde d'alcalino-terreux représente plus  
de 50% de son poids et comprenant moins de 20% en poids d'oxyde  
15       d'alcalin.
2. Matériau selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il  
comprend des grains du ciment et des grains du composé solide  
minéral.
3. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en  
20       ce que le composé solide minéral est un verre ou un laitier ou une  
cendre volante.
4. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en  
ce qu'il comprend 20 à 70% en poids de silice.
5. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en  
25       ce que le verre activateur comprend plus de 1% et de préférence plus  
de 5% en poids de  $\text{CaO}$  ou  $\text{MgO}$ .
6. Matériau selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le  
verre activateur comprend plus de 10% en poids de  $\text{CaO}$  ou  $\text{MgO}$ .
7. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en  
30       ce que le verre activateur comprend au moins 10% en poids  
d'alumine, 30 à 60% en poids de silice, 20 à 50% en poids de  $\text{CaO}$  ou  
 $\text{MgO}$ .
- 8.

9. Matériau selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le verre activateur comprend 10 à 30% en poids d'alumine, 30 à 50% en poids de silice, 20 à 40% en poids de CaO ou MgO.
- 5 10. Matériau selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le verre activateur comprend moins de 10% d'alumine, la somme des teneurs en silice et en oxyde d'alcalin choisi parmi Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O ou K<sub>2</sub>O étant supérieure à 50% en poids.
- 10 11. Matériau selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le verre activateur comprend moins de 1% en poids d'alumine et plus de 10% voire même plus de 20% en poids de CaO ou MgO.
12. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le verre activateur est présent à raison de 0,1 à 25% en poids de la somme du poids du ciment et du composé solide minéral.
- 15 13. Matériau selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le verre activateur est présent à raison de 0,1 à 5% en poids de la somme du poids du ciment et du composé solide minéral.
14. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ciment est présent à raison de 10 à 99 % en poids.
- 20 15. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé solide minéral est présent à raison de 1 à 95% en poids.
16. Matériau selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le composé solide minéral est présent à raison de 20 à 60% en poids.
- 25 17. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé solide minéral est amorphe à au moins 70% de son poids, voire au moins 90% de son poids.
18. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le verre activateur se trouve sous forme de particules de diamètre moyen D50 inférieur à 50 µm, de préférence inférieure à 30 µm.
- 30 19. Matériau selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le verre activateur se trouve sous forme de particules de diamètre moyen D50 compris entre 5 et 30 µm.

20. Matériau selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le verre activateur se trouve sous forme de particules de diamètre moyen D50 compris entre 5 et 10  $\mu\text{m}$ .
- 5 21. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé solide minéral présente un diamètre moyen de particule D50 inférieur à 50  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 30  $\mu\text{m}$ .
22. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau pulvérulent présente un diamètre moyen de particule D50 inférieur à 50  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 30  $\mu\text{m}$ .
- 10 23. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un ciment Portland.
24. Procédé de fabrication d'un matériau hydraté durci comprenant le gâchage à l'eau du matériau de l'une des revendications précédentes, suivi de sa mise en forme puis de son mûrissement.

1/2

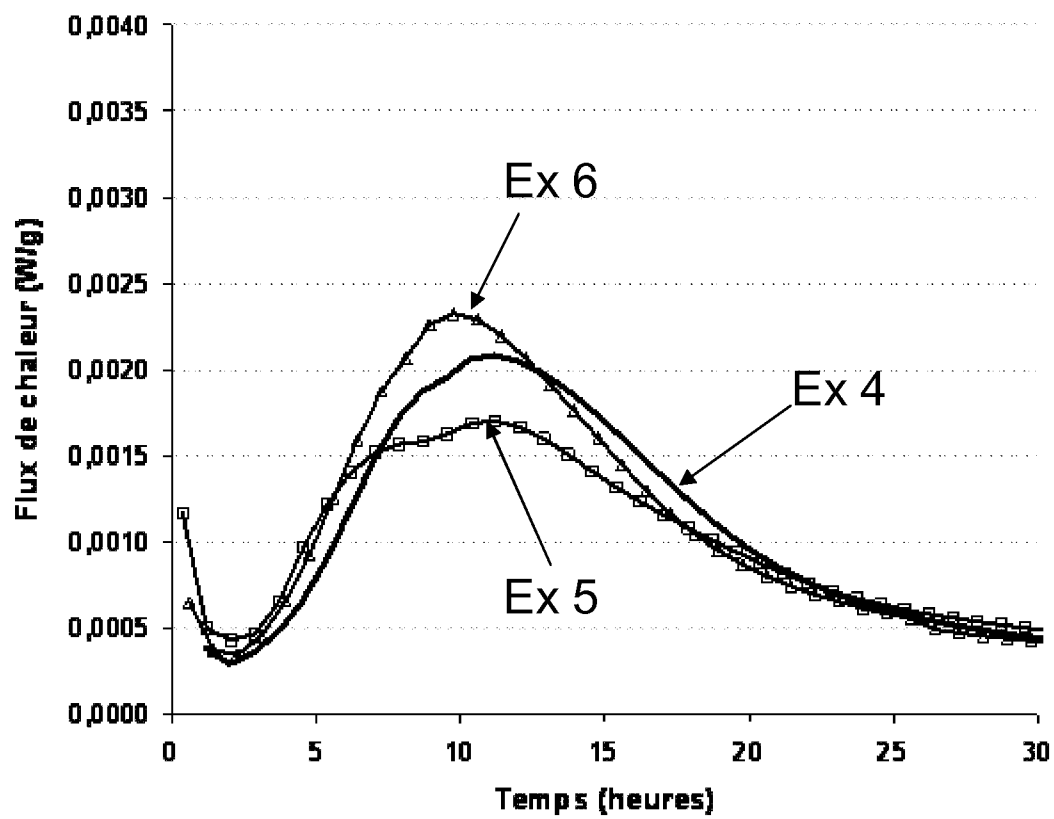


Fig 1

2/2

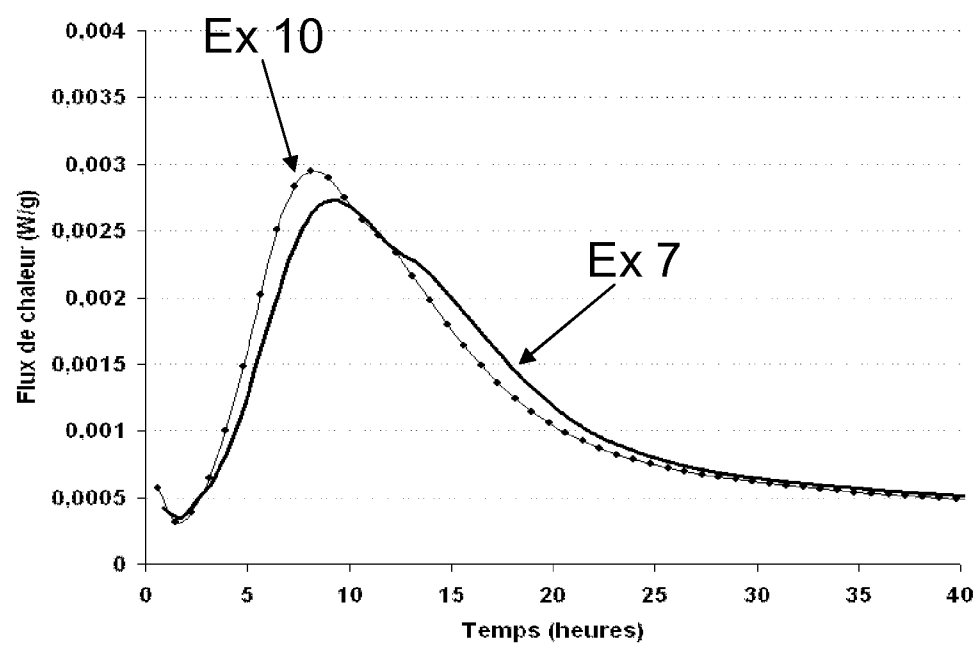


Fig 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2012/050611

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>INV. C03B5/235 C03B19/08 C03B19/10 C04B14/24 C04B28/04<br>C04B28/06<br>ADD.<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                       |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                        |                    |   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|---|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C03B C04B C03C<br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                       |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                        |                    |   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |      |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td style="vertical-align: top;">           US 2006/142413 A1 (ZIMMER JOSE [DE] ET AL)<br/>           29 June 2006 (2006-06-29)<br/>           abstract; table 16<br/>           -----         </td> <td style="vertical-align: top;">           1,5,6,<br/>           10,11,24         </td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td style="vertical-align: top;">           M. MAGESWARI ET AL: "The Use of Sheet<br/>           Glass Powder as Fine Aggregate Replacement<br/>           in Concrete",<br/>           THE OPEN CIVIL ENGINEERING JOURNAL,<br/>           vol. 4, no. 1, 19 August 2010 (2010-08-19)<br/>           , pages 65-71, XP055013419,<br/>           ISSN: 1874-1495, DOI:<br/>           10.2174/1874149501004010065<br/>           figure 8; table 2<br/>           -----         </td> <td style="vertical-align: top;">           1-24         </td> </tr> </tbody> </table>                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                       | Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | X | US 2006/142413 A1 (ZIMMER JOSE [DE] ET AL)<br>29 June 2006 (2006-06-29)<br>abstract; table 16<br>----- | 1,5,6,<br>10,11,24 | X | M. MAGESWARI ET AL: "The Use of Sheet<br>Glass Powder as Fine Aggregate Replacement<br>in Concrete",<br>THE OPEN CIVIL ENGINEERING JOURNAL,<br>vol. 4, no. 1, 19 August 2010 (2010-08-19)<br>, pages 65-71, XP055013419,<br>ISSN: 1874-1495, DOI:<br>10.2174/1874149501004010065<br>figure 8; table 2<br>----- | 1-24 |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                             | Relevant to claim No. |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                        |                    |   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |      |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 2006/142413 A1 (ZIMMER JOSE [DE] ET AL)<br>29 June 2006 (2006-06-29)<br>abstract; table 16<br>-----                                                                                                                                                                                                         | 1,5,6,<br>10,11,24    |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                        |                    |   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |      |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | M. MAGESWARI ET AL: "The Use of Sheet<br>Glass Powder as Fine Aggregate Replacement<br>in Concrete",<br>THE OPEN CIVIL ENGINEERING JOURNAL,<br>vol. 4, no. 1, 19 August 2010 (2010-08-19)<br>, pages 65-71, XP055013419,<br>ISSN: 1874-1495, DOI:<br>10.2174/1874149501004010065<br>figure 8; table 2<br>----- | 1-24                  |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                        |                    |   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |      |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.         </div> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                       |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                        |                    |   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |      |
| <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                       |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                        |                    |   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |      |
| Date of the actual completion of the international search<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">4 July 2012</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Date of mailing of the international search report<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">17/07/2012</div>                                                                                                                                                                                  |                       |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                        |                    |   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |      |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Authorized officer<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Roesky, Rainer</div>                                                                                                                                                                                                              |                       |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                        |                    |   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |      |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/050611

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 2006142413 A1                          | 29-06-2006          | CN 1753840 A               | 29-03-2006          |
|                                           |                     | DE 112004000094 A5         | 03-04-2008          |
|                                           |                     | US 2006142413 A1           | 29-06-2006          |
| -----                                     |                     |                            |                     |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050611

| <b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b><br>INV. C03B5/235 C03B19/08 C03B19/10 C04B14/24 C04B28/04<br>C04B28/06<br>ADD.<br>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                             |            |                                                                                                |                               |   |                                                                                               |                    |   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                |      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|---|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|---|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b><br>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>C03B C04B C03C<br>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche<br>Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                             |            |                                                                                                |                               |   |                                                                                               |                    |   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                |      |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Catégorie*</th> <th style="width: 70%;">Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents</th> <th style="width: 20%;">no. des revendications visées</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td>US 2006/142413 A1 (ZIMMER JOSE [DE] ET AL)<br/>29 juin 2006 (2006-06-29)<br/>abrégé; tableau 16</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1,5,6,<br/>10,11,24</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td>M. MAGESWARI ET AL: "The Use of Sheet Glass Powder as Fine Aggregate Replacement in Concrete",<br/>THE OPEN CIVIL ENGINEERING JOURNAL,<br/>vol. 4, no. 1, 19 août 2010 (2010-08-19),<br/>pages 65-71, XP055013419,<br/>ISSN: 1874-1495, DOI:<br/>10.2174/1874149501004010065<br/>figure 8; tableau 2</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-24</td> </tr> </tbody> </table>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                             | Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées | X | US 2006/142413 A1 (ZIMMER JOSE [DE] ET AL)<br>29 juin 2006 (2006-06-29)<br>abrégé; tableau 16 | 1,5,6,<br>10,11,24 | X | M. MAGESWARI ET AL: "The Use of Sheet Glass Powder as Fine Aggregate Replacement in Concrete",<br>THE OPEN CIVIL ENGINEERING JOURNAL,<br>vol. 4, no. 1, 19 août 2010 (2010-08-19),<br>pages 65-71, XP055013419,<br>ISSN: 1874-1495, DOI:<br>10.2174/1874149501004010065<br>figure 8; tableau 2 | 1-24 |
| Catégorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                                                                                 | no. des revendications visées                                                                                                               |            |                                                                                                |                               |   |                                                                                               |                    |   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                |      |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | US 2006/142413 A1 (ZIMMER JOSE [DE] ET AL)<br>29 juin 2006 (2006-06-29)<br>abrégé; tableau 16                                                                                                                                                                                                  | 1,5,6,<br>10,11,24                                                                                                                          |            |                                                                                                |                               |   |                                                                                               |                    |   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                |      |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | M. MAGESWARI ET AL: "The Use of Sheet Glass Powder as Fine Aggregate Replacement in Concrete",<br>THE OPEN CIVIL ENGINEERING JOURNAL,<br>vol. 4, no. 1, 19 août 2010 (2010-08-19),<br>pages 65-71, XP055013419,<br>ISSN: 1874-1495, DOI:<br>10.2174/1874149501004010065<br>figure 8; tableau 2 | 1-24                                                                                                                                        |            |                                                                                                |                               |   |                                                                                               |                    |   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                |      |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="display: flex; align-items: center;"> <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents         </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe         </div> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                             |            |                                                                                                |                               |   |                                                                                               |                    |   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                |      |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                             |            |                                                                                                |                               |   |                                                                                               |                    |   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                |      |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">4 juillet 2012</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">17/07/2012</div> |            |                                                                                                |                               |   |                                                                                               |                    |   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                |      |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Fonctionnaire autorisé<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Roesky, Rainer</div>                                       |            |                                                                                                |                               |   |                                                                                               |                    |   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                |      |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050611

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| US 2006142413 A1                                | 29-06-2006             | CN 1753840 A                            | 29-03-2006             |
|                                                 |                        | DE 112004000094 A5                      | 03-04-2008             |
|                                                 |                        | US 2006142413 A1                        | 29-06-2006             |
| -----                                           |                        |                                         |                        |