(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
5 août 2010 (05.08.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/086555 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C04B 7/32 (2006.01) *C04B 28/02* (2006.01)
C04B 7/345 (2006.01) *C04B 28/06* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/050132

(22) Date de dépôt international :
28 janvier 2010 (28.01.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
09/50506 28 janvier 2009 (28.01.2009) FR
09/57387 21 octobre 2009 (21.10.2009) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **VICAT** [FR/FR]; Tour Manhattan, 6 place de l'Iris, F-92095 Paris La Défense (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **PASQUIER, Michel** [FR/FR]; 14 rue du Docteur Mouisset, F-69006 Lyon (FR). **BARNES-DAVIN, Laury** [FR/FR]; 22 rue Félix Esclangon, F-38000 Grenoble (FR). **BEAUVENT, Guy** [FR/FR]; 2667 rue de Belle, La Maloterie, F-62720 Wierre Effroy (FR).

(74) Mandataire : **CABINET GERMAIN & MAUREAU**; B.P. 6153, F-69466 Lyon Cedex 06 (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, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (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, 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))*

WO 2010/086555 A1

(54) **Title** : SULFOALUMINOUS CLINKER AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) **Titre** : CLINKER SULFO-ALUMINEUX ET PROCEDE POUR SA PREPARATION

(57) **Abstract** : The invention relates to a novel sulfoaluminous clinker, to a method for preparing said clinker, and to the use of said clinker for preparing a hydraulic binder and subsequently grout, concrete, or mortar.

(57) **Abrégé** : Nouveau clinker sulfo-alumineux, procédé de préparation de ce clinker, et utilisation du clinker pour la préparation de liant hydraulique et, par la suite, de coulis, béton ou mortier.

CLINKER SULFO-ALUMINEUX ET PROCEDE POUR SA PREPARATION

La présente invention a pour objet un nouveau clinker sulfo-alumineux, un procédé de préparation de ce clinker, ainsi que l'utilisation du clinker pour la préparation de liant hydraulique et, par la suite, de coulis, béton ou mortier.

La fabrication des liants hydrauliques, et notamment celle des ciments, consiste essentiellement en une calcination d'un mélange de matières premières judicieusement choisies et dosées, aussi désigné par le terme de « cru ». La cuisson de ce cru donne un produit intermédiaire, le clinker, qui broyé avec d'éventuels ajouts minéraux donnera du ciment. Le type de ciment fabriqué dépend de la nature et des proportions des matières premières ainsi que du procédé de cuisson. On distingue plusieurs types de ciments : les ciments Portland (qui représentent la très grande majorité des ciments produits dans le monde), les ciments alumineux (ou d'aluminate de calcium), les ciments prompts naturels, les ciments sulfo-alumineux, les ciments sulfo-bélitiques et d'autres variétés intermédiaires. Comme ces familles ne sont pas totalement disjointes, il est préférable de les décrire par leurs constituants chimiques et minéralogiques.

Les ciments les plus répandus sont les ciments Portland. Les ciments Portland sont obtenus à partir de clinker Portland, obtenus après clinkérisation à une température de l'ordre de 1450°C d'un cru riche en carbonate de calcium dans un four.

La préparation de tels ciments présentent le désavantage de dégager beaucoup de CO_2. L'industrie du ciment est donc aujourd'hui à la recherche d'une alternative valable au ciment Portland, c'est-à-dire des ciments présentant au moins les même caractéristiques de résistance et de qualité que les ciments Portland, mais qui, lors de leur production, dégageraient moins de CO_2.

A ce titre, ces dernières années, les recherches se sont orientées vers les ciments dits sulfo-alumineux et sulfo-bélitiques, qui dégagent moins de CO_2 que les ciments Portland lors de leur production.

Le clinker étant le résultat d'une calcination à haute température, les éléments sont essentiellement présents sous forme d'oxydes. Les clinkers permettant la préparation de

ciments sulfo-alumineux ou de ciments sulfo-bélitiques se rapportent à un procédé de fabrication d'un clinker à partir d'un cru constitué par un mélange comprenant les composés $CaCO_3$, Al_2O_3, et/ou $Al(OH)_3$ $CaSO_4$, SiO_2, Fe_2O_3 et/ou un produit contenant de la silice ou des silicates tels que l'argile, tous ces composés étant présents sous forme anhydre ou hydratée, individuellement ou en combinaison.

Dans le cadre de ces recherches, de nombreux clinkers sulfoalumineux ont été décrits. On peut par exemple citer la demande de brevet internationale WO 2006/018569 décrivant des clinkers sulfoalumineux bélitiques comprenant 5 à 25% de phase aluminoferrite calcique d'une composition correspondant à la formule générale $C_2AF_{(1-x)}$, avec x compris entre 0,2 et 0,8 ; 15 à 35% de phase sulfoaluminate de calcium « yee' limite » ($C_4A_3\$$) ; 40 à 75% de bélite (C_2S) ; et de 0,01 à 10% d'une ou plusieurs phases mineures. Comme mentionné dans cette demande de brevet, de tels clinkers contiennent, en comparaison avec la phase alite (C_3S), la principale composante des ciments Portland, une quantité plus élevée de phase bélite (C_2S), ce qui est tout à fait bénéfique, puisque cela conduit à la réduction des émissions industrielles de CO_2 et de la consommation énergétique. D'autre part, la bélite contribue au développement de la résistance à long terme du ciment sulfo-alumineux bélitique. Cependant, cette demande de brevet ne mentionne pas la présence de phases silicate de calcium dopé au bore $C_{11}S_4B$ et sulfoaluminate de calcium dopé en fer $C_4A_{3-y}\$F_y$. De plus, rien n'est dit dans cette demande de brevet concernant la présence du polymorphe C_2S_α dans la phase C_2S.

Or, le polymorphisme de la bélite (C_2S) régit sa réactivité ou son hydraulicité. Les solutions solides avec des éléments mineurs tels que le bore, le sodium ou le potassium conduisent, dans une certaine mesure, à faire varier la nature cristallographique de la bélite. La présence de ces éléments mineurs, communément appelés minéraliseurs, peut aussi décaler les températures d'apparition de certaines variétés polymorphes.

La réactivité de la bélite est variable et dépend de sa forme. Dans la littérature scientifique, les polymorphes du C_2S apparaissent comme suit, en fonction de la température :

C_2S_γ	C_2S_β	$C_2S_{\alpha'low}$ ($C_2S_{\alpha'l}$)	$C_2S_{\alpha'high}$ ($C_2S_{\alpha'h}$)	C_2S_α
	500°C	675°C	1177°C	1425°C

La réactivité hydraulique, c'est-à-dire la vitesse de prise et montée en résistance mécanique, décroit du polymorphe C_2S_α au polymorphe C_2S_γ. Dans le cas des clinkers Portland, la bélite, essentiellement représentée par le polymorphe C_2S_β, contribue à la résistance mécanique à la compression à long terme, soit aux échéances de 28 jours et au-delà. Le polymorphe C_2S_α est plus réactif que le polymère C_2S_β et présente une réactivité s'approchant de l'Alite C_3S, phase majoritaire du clinker Portland. Le polymorphe C_2S_α représente de plus une alternative intéressante au C_3S des clinkers Portland car il permet d'en approcher la réactivité tout en limitant les émissions de CO_2 du fait d'une stœchiométrie moindre en calcium donc nécessitant moins de carbonate pour le fabriquer. Il est donc souhaitable dans un clinker que le polymorphe $C_2S\alpha$ soit présent dans la phase C_2S.

D'autre part, la présence de la phase sulfoaluminate de calcium « yee'limite » $C_4A_3\$$ ou de la phase sulfoaluminate de calcium dopé en fer $C_4A_{3-y}\$F_y$ est nécessaire à la prise et à la résistance mécanique à la compression à très court terme du ciment préparé à partir du clinker.

La présence simultanée dans le clinker de la bélite contenant le polymorphe $C_2S\alpha$ et de la phase sulfoaluminate de calcium « yee'limite » $C_4A_3\$$ ou de la phase sulfoaluminate de calcium dopé en fer $C_4A_{3-y}\$F_y$ est donc nécessaire à la préparation d'un ciment de qualité.

Or, le polymorphe C_2S_α apparait au-delà de 1425°C. Pour atteindre une telle température, une grande quantité d'énergie est nécessaire ce qui entraine des émissions de CO_2 importantes lors de la préparation du clinker. De plus, à cette température, la phase sulfoaluminate de calcium « yee'limite » $C_4A_3\$$ est déjà fortement résorbée en Mayenite $C_{12}A_7$, nuisible à la qualité finale du clinker. De plus, cette résorption est accompagnée d'un dégagement de SO_2 incompatible avec la conduite d'une installation industrielle respectueuse de l'environnement. Des phénomènes identiques sont observés pour la phase sulfoaluminate de calcium dopé en fer $C_4A_{3-y}\$F_y$.

En conséquence, concilier la présence de « yee'limite » ($C_4A_3\$$) ou de sulfoaluminate de calcium dopé en fer $C_4A_{3-y}\$F_y$ et de bélite réactive (C_2S_α) est impossible en travaillant à la température d'apparition de cette dernière (1425°C). De plus, les émissions de CO_2 et

de SO_2 lors de la préparation d'un clinker à une telle température demeurent trop importantes au regard des contraintes écologiques actuelles et futures.

Il y a donc une nécessité d'identifier de nouveaux clinkers pouvant être préparés à des températures plus basses que 1425°C tout en assurant la présence de bélite (C_2S) contenant le polymorphe C_2S_α et de « yee'limite » ($C_4A_3\$$) ou de sulfoaluminate de calcium dopé en fer $C_4A_{3-y}\$F_y$.

D'autre part, lors de la préparation de clinkers, l'homme du métier doit régulièrement faire face à des problématiques de collage des matériaux aux parois du four au moment de la cuisson des crus. Ces phénomènes de collage sont principalement dus à la présence de fer dans les crus utilisés pour la préparation. Il y a donc également une nécessité d'identifier de nouveaux clinkers pouvant être préparés à partir de crus riches en fer sans pour autant augmenter l'apparition des phénomènes de collage.

Il a maintenant été trouvé de nouveaux clinkers sulfo-alumineux permettant de résoudre ces problèmes techniques, et permettant en particulier l'obtention de bélite C_2S contenant le polymorphe C_2S_α à des températures largement inférieures à 1425°C, permettant ainsi l'obtention d'un clinker contenant à la fois une phase C_2S contenant le polymorphe C_2S_α et une phase sulfoaluminate de calcium « yee'limite » $C_4A_3\$$ ou une phase sulfoaluminate de calcium dopé en fer $C_4A_{3-y}\$F_y$, tout en réduisant fortement les émissions de CO_2 lors de leur préparation.

De plus, il a été observé de façon toute à fait surprenante que de tels clinkers permettaient la préparation de ciments présentant un temps de prise réduit en comparaison des ciments préparés à partir des clinkers décrits dans la demande de brevet internationale WO 2006/018569, tout en maintenant une réactivité hydraulique et une résistance au moins comparable à celles de ces mêmes ciments. Les ciments ainsi préparés présentent donc l'avantage de pouvoir être utilisés lorsque l'usage nécessite de la rapidité ou de la réactivité par temps froid. La rapidité est notamment nécessaire lors de la réalisation d'éléments en béton en usine de préfabrication où la rotation des moules est un élément déterminant pour la profitabilité du site et de l'utilisation de béton prêt à l'emploi ayant une prise et une cinétique de montée en résistance rapide sur des chantiers où une cadence rapide est requise. Une réactivité accrue est également nécessaire par temps froid

notamment pour les travaux hivernaux ou effectués en altitude où la prise doit intervenir avant le gel possible de l'élément en béton.

D'autre part, de tels clinkers permettant de réduire les émissions de CO_2 de près de 35% lors de leur préparation en comparaison de clinkers de type Portland.

Enfin, il a été observé que la présence simultanée de la phase aluminoferrite calcique d'une composition correspondant à la formule générale $C_2A_xF_{(1-x)}$ et de la phase sulfoaluminate de calcium dopé en fer $C_4A_{3-y}\$F_y$ dans les clinkers selon la présente invention permettait de cuire des crus ayant une teneur en fer élevée sans pour autant observer d'augmentation des phénomènes de collage. Cette caractéristique des clinkers selon la présente invention qui permet l'utilisation d'une gamme plus large de matériaux pour le préparer, tels que par exemple de la bauxite riche en fer.

La présente invention a donc pour objet un clinker sulfo-alumineux comprenant comme composition phasique, par rapport au poids total du clinker :

- de 5 à 25 % de phase aluminoferrite calcique d'une composition correspondant à la formule générale $C_2A_xF_{(1-x)}$, avec x variant de 0,2 à 0,8 ;
- de 15 à 35% de phase sulfoaluminate de calcium éventuellement dopé en fer correspondant à la formule $C_4A_{3-y}\$F_y$ avec y variant de 0 à 0,5 ;
- de 10 à 50% de bélite C_2S, ladite bélite contenant au moins 3% de polymorphe C_2S_α ; et
- de 2 à 25% de silicate de calcium dopé au bore correspondant à la formule $C_{11}S_4B$.

Le clinker selon la présente invention permet la préparation de ciments présentant une réactivité hydraulique et une résistance accrue en comparaison des ciments décrits dans l'art antérieur. De plus, le clinker selon la présente invention peut être préparé à des températures ne dépassant pas 1350°C, ce qui limite d'une part les émissions de CO_2 et d'autre part la destruction de la phase $C_4A_{3-y}\$F_y$. Enfin, les clinkers selon l'invention peuvent être préparés à partir de crus ayant une teneur en fer élevée sans pour autant observer d'augmentation des phénomènes de collage.

Dans le cadre de la présente invention, les notations suivantes sont adoptées pour désigner les composants minéralogiques du ciment :

- C représente CaO ;
- A représente Al_2O_3 ;
- F représente Fe_2O_3 ;
- S représente SiO_2 ; et
- \$ représente SO_3.

Ainsi, par exemple, la phase sulfoaluminate de calcium éventuellement dopé en fer désigné par $C_4A_{3-y}\$F_y$ correspond en réalité à une phase $(CaO)_4.(Al_2O_3)_{3-y}.SO_3.(F_2O_3)_y$

De plus, dans le cadre de la présente invention, les proportions exprimées en % correspondent à des pourcentages massiques par rapport au poids total de l'entité (clinker ou liant hydraulique) considérée.

De préférence, la présente invention a pour objet un clinker sulfo-alumineux dans lequel les caractéristiques suivantes sont choisies seules ou en combinaison :

- le clinker contient de 10 à 20 % de phase aluminoferrite calcique $C_2A_xF_{(1-x)}$;
- le clinker contient de 20 à 30% de phase sulfoaluminate de calcium éventuellement dopé en fer $C_4A_{3-y}\$F_y$;
- le clinker contient de 10 à 35% de bélite C_2S, ladite bélite contenant au moins 3% de polymorphe C_2S_α ; et
- le clinker contient de 5 à 25% de silicate de calcium dopé au bore $C_{11}S_4B$.

De préférence encore, la présente invention a pour objet un clinker sulfo-alumineux dans lequel les caractéristiques suivantes sont choisies seules ou en combinaison :

- le clinker contient de 10 à 20 % de phase aluminoferrite calcique $C_2A_xF_{(1-x)}$;
- le clinker contient de 20 à 30% de phase sulfoaluminate de calcium éventuellement dopé en fer $C_4A_{3-y}\$F_y$;
- le clinker contient de 10 à 35% de bélite C_2S, ladite bélite contenant au moins 3% de polymorphe C_2S_α ; et
- le clinker contient de 10 à 25% de silicate de calcium dopé au bore $C_{11}S_4B$.

Préférentiellement, la présente invention a pour objet un clinker sulfo-alumineux tel que décrit ci-avant dans lequel la bélite C_2S contient au moins 5%, de préférence au moins 10%, de préférence encore au moins 20%, de préférence encore au moins 30%, de préférence encore au moins 40% et de façon toute à fait préférée au moins 50% de polymorphe C_2S_α.

D'autres phases minoritaires peuvent apparaître dans la constitution du clinker. Ces phases mineures peuvent être constituées de la chaux libre CaOl, de l'anhydrite C$, de la Gélenhite C_2AS, de la Mayenite $C_{12}A_7$, de la Péricalse MgO, de la Perovskite CT, C_3FT, C_4FT_2. De façon préférée, le clinker selon l'invention contient :
- moins de 3% de CaOl, de préférence moins de 1% de CaOl ;
- moins de 5% de C$, de préférence moins de 2% de C$; et/ou
- moins de 10% de C_2AS, de préférence moins de 5% de C_2AS.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'un clinker tel que décrit précédemment, comprenant les étapes suivantes :
- préparation d'un cru par dosage des matières premières afin d'apporter les quantités d'éléments nécessaires à l'obtention de la composition phasique souhaitée,
- mélange (éventuellement par co-broyage) des matières premières,
- cuisson du mélange des matières premières à une température allant de 1250°C à 1350°C, et
- refroidissement rapide du clinker.

De préférence, l'étape de cuisson du procédé selon la présente invention est conduite à une température allant de 1280°C à 1340°C.

Le clinker selon la présente invention peut être préparé à partir de différentes matières premières telles que les boues rouges, la bauxite, le calcaire, le gypse ou toute autre source de sulfate de calcium, l'acide borique, la colémanite, le borate hydraté de sodium, les marnes argilo-calcaires ou les sous-produits de l'industrie de l'aluminium et de l'alumine.

La qualité de la cuisson, et notamment les respects en tout point d'une atmosphère oxydante et des températures maximum de 1350°C, est fondamentale. La préparation des clinkers selon l'invention se fera donc dans un four permettant le respect de ces conditions. A titre d'exemple de fours appropriés pour préparer les clinkers selon la présente invention, on peut citer le four décrit dans la demande de brevet internationale publiée sous le numéro WO-A-2009/122065. Le four décrit dans cette demande de brevet

est particulièrement approprié pour la préparation de clinkers selon l'invention car il contribue à l'apparition de la cinétique des phases finalement souhaitées.

Le clinker selon la présente invention peut être utilisé pour préparer un liant hydraulique, par exemple du ciment, par broyage et éventuel ajout de gypse, d'anhydrite ou d'hémihydrate. La présente invention concerne donc également un liant hydraulique comprenant un clinker tel que décrit précédemment sous forme broyé. Préférentiellement, le liant hydraulique selon la présente invention comprend également un ajout de gypse, d'anhydrite ou d'hémihydrate, dans des proportions pouvant aller jusqu'à 20%.
Le liant hydraulique selon la présente invention peut également comprendre des ajouts du même type que ceux utilisés pour le ciment Portland tels que par exemple le calcaire, les pouzzolanes naturelles et artificielles, le laitier de haut fourneau, les cendres volantes de foyers au charbon et les fumées de silice. Cet ajout est réalisé par mélange avant ou après le broyage des constituants, par mélange des poudres ou par co-broyage. La prise du liant est alors la résultante de l'activation des ajouts par le clinker, en conséquence l'économie de CO_2 par rapport à un ciment de type CEM I (suivant la norme EN 197-1) peut être considérable, allant jusqu'à 90% de réduction des émissions de CO_2 selon la teneur en ajout.
Enfin, la présente invention concerne également les différents produits préparés à partir du liant décrit précédemment, en particulier les coulis, les bétons et les mortiers. Ainsi, la présente invention a également pour objet un coulis, un béton ou un mortier comprenant le liant hydraulique tel que décrit précédemment.

La présente invention peut être illustrée de façon non limitative par les exemples suivants.

Exemple 1

Un cru a été réalisé avec les matières premières suivantes dont voici les analyses chimiques.

	Calcaire	**Boue rouge**	**Bauxite**	**Gypse**	**Acide borique**
SiO_2 (en %)	2,75	7,1	26,11	0,33	
Al_2O_3 (en %)	0,19	13,04	39	0,31	
CaO (en %)	52,85	4,51	2	30,31	
MgO (en %)	0,64	0,17	0,22	0,02	
Fe_2O_3 (en %)	0,37	49,52	16,22	0,13	
TiO_2 (en %)	0,04	10,54	1,89	0,04	
K_2O (en %)	0,12	0,08	0,22	0,06	
Na_2O (en %)	0,08	4,2	0,05	0,3	0
P_2O_5 (en %)	0,02	0,45	0,18	0,42	
Mn_2O_3 (en %)	0,01	0,08	0,07		
SO_3 (en %)	0,33	0,26	0,05	46,58	
B_2O_3 (en %)	0	0	0	0	56,29
Autres Non volatils (en %)	0,04	0	0,04	1,54	
Perte au feu (en %)	42,18	9,72	13,7	19,91	43,66
Total (en %)	**99,62**	**99,67**	**99,75**	**99,95**	**99,95**

On entend par perte de feu la perte de masse constatée après cuisson à 950°C.

Boue rouge : résidus industriels du traitement de la bauxite par le procédé Bayer (Rio Tinto).

Les phases cristallographiques : Fe_2O_3, Goethite, Rutile, Perovskite, Quartz, Gibsite, Boehmite, Portlandite, Calcite, Cancrinite.

Bauxite : de la société Sodicapei : B40 soit ± 40 % d'Al_2O_3.

Gypse : sous produit industriel issu de la fabrication d'acide phosphorique

Acide borique technique.

Un mélange intime a été effectué dans les proportions suivantes (tout passant à 100 µm) :

	%
Calcaire	57,26
Boue rouge	8,5
Bauxite	25,6
Gypse	5,1
acide borique	3,4

Une cuisson dans un four à passage a été réalisée à 1290°C pendant 30 minutes.

Les phases cristallines obtenues sont les suivantes :

Composition minéralogique	**%**
$C_4A_{2,85}\$F_{0,15}$	28,0
$C_2S_{\alpha'h}$	3,8
$C_2A_{0,6}F_{1,4}$	11,8
C_3FT	14,3
C_2S_α	14,8
$C_{11}S_4B$	23,6
MgO / Périclase	1,4
C_2AS / Géhlénite	2,4

Exemple 2

Le clinker obtenu à l'exemple 1 a été broyé avec 6% de gypse de telle sorte que le diamètre médian soit de 10.5µm.

Le début de prise et la fin de prise ont été déterminés avec la méthode de l'aiguille Vicat.

Des éprouvettes 2x2x2 cm ont été constituées en pâte pure à E/C=0,3 et écrasées à différentes échéances.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Début de prise	61 minutes	
Fin de prise	82 minutes	
Résistance en compression	6 heures	10.1 Mpa
	1 jour	43.8 Mpa
	4 jours	54.9 Mpa
	8 jours	63.2 Mpa
	28 jours	73.3 Mpa

Le ciment ainsi préparé permet de concilier des performances au jeune âge élevées tout en ayant un temps d'utilisation confortable (début de prise à 61 min)

Exemple 3

Un cru a été réalisé avec les matières premières suivantes dont voici les analyses chimiques et les quantités relatives.

	Bauxite Weipa	Gypse	Filler calcaire	Silice Sifraco	Boue rouge	Acide borique
SiO_2 (en %)	6,47	0,51	0,51	99,53	7,60	
Al_2O_3 (en %)	53,79	0,23	0,12	0,13	12,68	
CaO (en %)	1,43	31,34	54,70	0,28	5,92	
MgO (en %)	0,17	0,06	0,49	0,05	0,22	
Fe_2O_3 (en %)	9,80	0,10	0,31	0,03	46,53	
TiO_2 (en %)	2,70	0,04	0,01	0,01	11,20	
K_2O (en %)	0,03	0,04	0,03	0,01	0,10	
Na_2O (en %)	0,08	0,29	0,08	0,06	3,81	
P_2O_5 (en %)	0,10	1,08	0,03	0,00	0,51	
Mn_2O_3 (en %)	0,02	0,02	0,01	0,01	0,08	
SO_3 (en %)	0,07	44,78	0,14	0,01	0,23	
B_2O_3 (en %)						56,31
Autres Non volatils (en %)	0,00	1,36	0,05	0,00	0,07	
Perte au feu à 950°C (en %)	25,23	19,92	43,50	0,21	10,60	43,69
Total (en %)	**99,89**	**99,77**	**99,98**	**100,33**	**99,55**	**100**

Pour préparer ce cru, un mélange intime a été effectué dans les proportions suivantes :

Bauxite Weipa	Gypse	Filler calcaire	Silice Sifraco	Boue rouge	Acide borique
18,37%	5,11%	57,62%	7,02%	11,69%	0,18%

Cette composition est cuite en respectant le protocole suivant :

- de la température ambiante à 950°C avec une pente de 15°C/min,

- palier de 30 min à 950°C,
- de 950°C à 1300°C, avec pente de 5°C/min,
- palier de 30 min à 1300°C
- suivi d'un retour à la température ambiante en 10 min.

L'analyse minéralogique du clinker ainsi obtenu est la suivante :

Composition minéralogique	**%**
$C_4A_3\$$	28,4
$C_2S_{\alpha'h}$	10,2
$C_2A_{0,3}F_{0,7}$	16,7
C_4FT_2	11,4
C_2S_α	3,3
C_2S_β	23,6
$C_{11}S_4B$	2,4
$C_{12}A_7$	1,4
Na_2SO_4	0,9
C_2AS / Géhlénite	1,7

Exemple 4

Le clinker de l'exemple 3 est broyé avec 5% de gypse additionnel. Les performances sont évaluées suivant la norme EN 197-1 et normes essais associées à celle-ci.

Des barrettes de mortier 4x4x16 à E/C=0,5 sont réalisées, le temps de prise est mesuré grâce à l'aiguille Vicat.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant

Début de prise	75 minutes	
Fin de prise	105 minutes	
Résistance en compression	6 heures	7,5 Mpa
	1 jour	18,5 Mpa
	7 jours	39,5 Mpa
	28 jours	55,2 Mpa

Le ciment préparé à partir du clinker de l'invention présente donc un temps de prise réduit en comparaison des ciments préparés à partir des clinkers décrits dans la demande de brevet internationale WO 2006/018569, tout en maintenant une réactivité hydraulique et une résistance au moins comparable à celles de ces mêmes ciments.

REVENDICATIONS

1. Clinker sulfo-alumineux comprenant comme composition phasique, par rapport au poids total du clinker :
   - de 5 à 25 % de phase aluminoferrite calcique d'une composition correspondant à la formule générale $C_2A_xF_{(1-x)}$, avec x variant de 0,2 à 0,8 ;
   - de 15 à 35% de phase sulfoaluminate de calcium éventuellement dopé en fer correspondant à la formule $C_4A_{3-y}\$F_y$ avec y variant de 0 à 0,5 ;
   - de 10 à 50% de bélite C_2S, ladite bélite contenant au moins 3% de polymorphe C_2S_α ; et
   - de 2 à 25% de silicate de calcium dopé au bore correspondant à la formule $C_{11}S_4B$.

2. Clinker selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend de 10 à 20 % de phase aluminoferrite calcique $C_2A_xF_{(1-x)}$.

3. Clinker selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend de 20 à 30% de phase sulfoaluminate de calcium éventuellement dopé en fer $C_4A_{3-y}\$F_y$.

4. Clinker selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend de 10 à 35% de bélite C_2S, ladite bélite contenant au moins 3% de polymorphe C_2S_α.

5. Clinker selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend de 5 à 25% de silicate de calcium dopé au bore $C_{11}S_4B$.

6. Clinker selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comprend de 10 à 25% de silicate de calcium dopé au bore $C_{11}S_4B$.

7. Clinker selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la bélite C_2S contient au moins 30% de polymorphe C_2S_α.

8. Clinker selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la bélite C_2S contient au moins 50% de polymorphe C_2S_α.

9. Clinker selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend moins de 3% de CaOl, moins de 5% de C$ et/ou moins de 10% de C_2AS.

10. Procédé de préparation d'un clinker selon l'une quelconque de revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- préparation d'un cru par dosage des matières premières afin d'apporter les quantités d'éléments nécessaires à l'obtention de la composition phasique souhaitée,
- mélange des matières premières,
- cuisson du mélange des matières premières à une température allant de 1250°C à 1350°C, et
- refroidissement rapide du clinker.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'étape de cuisson s'effectue à une température allant de 1280°C à 1340°C.

12. Liant hydraulique comprenant un clinker selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

13. Coulis comprenant un liant hydraulique selon la revendication 12.

14. Béton comprenant un liant hydraulique selon la revendication 12.

15. Mortier comprenant un liant hydraulique selon la revendication 12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/050132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B7/32 C04B7/345 C04B28/02 C04B28/06
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 873 366 A (LAFARGE SA [FR]) 27 January 2006 (2006-01-27) cited in the application examples 1-5 tables 1-6 claims 1-16	1-15
Y	EP 0 039 613 A (FLINTKOTE CO [US]) 11 November 1981 (1981-11-11) page 2, line 14 - page 3, line 9 page 4; table 1 claims 1-15	1-15

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 April 2010	07/05/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Burtan, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/050132

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BERETKA J ET AL: "Influence of C4A3S{ content and W/S ratio on the performance of calcium sulfoaluminate-based cements" CEMENT AND CONCRETE RESEARCH, PERGAMON PRESS, ELMSFORD, NY, US, vol. 26, no. 11, 1 November 1996 (1996-11-01), pages 1673-1681, XP002320780 ISSN: 0008-8846 the whole document	1-15
A	ARJUNAN P ET AL: "Sulfoaluminate-belite cement from low-calcium fly ash and sulfur-rich and other industrial by-products" CEMENT AND CONCRETE RESEARCH, PERGAMON PRESS, ELMSFORD, NY, US, vol. 29, no. 8, 1 January 1999 (1999-01-01), pages 1305-1311, XP002320781 ISSN: 0008-8846 the whole document	1-15
A	GLASSER F P ET AL: "High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions" CEMENT AND CONCRETE RESEARCH, PERGAMON PRESS, ELMSFORD, NY, US, vol. 31, no. 12, 1 December 2001 (2001-12-01), pages 1881-1886, XP002320779 ISSN: 0008-8846 the whole document	1-15
A	MAJLING J ET AL: "GENERALIZED BOGUE COMPUTATIONS TO FORECAST THE MINERALOGICAL COMPOSITION OF SULFOALUMINATE CEMENTS BASED ON FLY ASHES" ADVANCES IN CEMENT RESEARCH, LONDON, GB, vol. 11, no. 1, 1 January 1999 (1999-01-01), pages 27-34, XP008044126 ISSN: 0951-7197 the whole document	1-15
A	MEHTA P K: "INVESTIGATIONS ON ENERGY-SAVING CEMENTS" WORLD CEMENT TECHNOLOGY, CEMENT AND CONCRETE ASSOCIATION, LONDON, GB, 1 May 1980 (1980-05-01), pages 166-177, XP008044077 ISSN: 0308-8855 the whole document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2010/050132

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2873366 A	27-01-2006	AT 434592 T	15-07-2009
		BR PI0513507 A	06-05-2008
		CA 2574532 A1	23-02-2006
		CN 101023043 A	22-08-2007
		EP 1781579 A2	09-05-2007
		ES 2327254 T3	27-10-2009
		WO 2006018569 A2	23-02-2006
		JP 2008506628 T	06-03-2008
		KR 20070043854 A	25-04-2007
		PT 1781579 E	12-10-2009
		RU 2360874 C2	10-07-2009
		SI 1781579 T1	31-10-2009
		US 2007266903 A1	22-11-2007
		ZA 200701333 A	30-07-2008
EP 0039613 A	11-11-1981	AR 225662 A1	15-04-1982
		AU 545778 B2	01-08-1985
		AU 6978481 A	12-11-1981
		BR 8102785 A	26-01-1982
		CA 1154038 A1	20-09-1983
		DE 3169338 D1	25-04-1985
		ES 8300075 A1	01-01-1983
		GR 75626 A1	01-08-1984
		HU 181322 B	28-07-1983
		JP 57027952 A	15-02-1982
		US 4319927 A	16-03-1982

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2010/050132

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C04B7/32 C04B7/345 C04B28/02 C04B28/06
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

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)
EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 873 366 A (LAFARGE SA [FR]) 27 janvier 2006 (2006-01-27) cité dans la demande exemples 1-5 tableaux 1-6 revendications 1-16	1-15
Y	EP 0 039 613 A (FLINTKOTE CO [US]) 11 novembre 1981 (1981-11-11) page 2, ligne 14 - page 3, ligne 9 page 4; tableau 1 revendications 1-15	1-15

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"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)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"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

"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

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
27 avril 2010	07/05/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Burtan, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2010/050132

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	BERETKA J ET AL: "Influence of C4A3S{ content and W/S ratio on the performance of calcium sulfoaluminate-based cements" CEMENT AND CONCRETE RESEARCH, PERGAMON PRESS, ELMSFORD, NY, US, vol. 26, no. 11, 1 novembre 1996 (1996-11-01), pages 1673-1681, XP002320780 ISSN: 0008-8846 le document en entier	1-15
A	ARJUNAN P ET AL: "Sulfoaluminate-belite cement from low-calcium fly ash and sulfur-rich and other industrial by-products" CEMENT AND CONCRETE RESEARCH, PERGAMON PRESS, ELMSFORD, NY, US, vol. 29, no. 8, 1 janvier 1999 (1999-01-01), pages 1305-1311, XP002320781 ISSN: 0008-8846 le document en entier.	1-15
A	GLASSER F P ET AL: "High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions" CEMENT AND CONCRETE RESEARCH, PERGAMON PRESS, ELMSFORD, NY, US, vol. 31, no. 12, 1 décembre 2001 (2001-12-01), pages 1881-1886, XP002320779 ISSN: 0008-8846 le document en entier	1-15
A	MAJLING J ET AL: "GENERALIZED BOGUE COMPUTATIONS TO FORECAST THE MINERALOGICAL COMPOSITION OF SULFOALUMINATE CEMENTS BASED ON FLY ASHES" ADVANCES IN CEMENT RESEARCH, LONDON, GB, vol. 11, no. 1, 1 janvier 1999 (1999-01-01), pages 27-34, XP008044126 ISSN: 0951-7197 le document en entier	1-15
A	MEHTA P K: "INVESTIGATIONS ON ENERGY-SAVING CEMENTS" WORLD CEMENT TECHNOLOGY, CEMENT AND CONCRETE ASSOCIATION, LONDON, GB, 1 mai 1980 (1980-05-01), pages 166-177, XP008044077 ISSN: 0308-8855 le document en entier	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2010/050132

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2873366	A	27-01-2006	AT	434592 T	15-07-2009
			BR	PI0513507 A	06-05-2008
			CA	2574532 A1	23-02-2006
			CN	101023043 A	22-08-2007
			EP	1781579 A2	09-05-2007
			ES	2327254 T3	27-10-2009
			WO	2006018569 A2	23-02-2006
			JP	2008506628 T	06-03-2008
			KR	20070043854 A	25-04-2007
			PT	1781579 E	12-10-2009
			RU	2360874 C2	10-07-2009
			SI	1781579 T1	31-10-2009
			US	2007266903 A1	22-11-2007
			ZA	200701333 A	30-07-2008
EP 0039613	A	11-11-1981	AR	225662 A1	15-04-1982
			AU	545778 B2	01-08-1985
			AU	6978481 A	12-11-1981
			BR	8102785 A	26-01-1982
			CA	1154038 A1	20-09-1983
			DE	3169338 D1	25-04-1985
			ES	8300075 A1	01-01-1983
			GR	75626 A1	01-08-1984
			HU	181322 B	28-07-1983
			JP	57027952 A	15-02-1982
			US	4319927 A	16-03-1982