

BREVET D'INVENTION**ROYAUME DE BELGIQUE****SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE****Office de la Propriété intellectuelle****NUMERO DE PUBLICATION : 1020896A3****NUMERO DE DEPOT : 2013/0841****Classif. Internat. : C04B****Date de délivrance le : 01 Juillet 2014****Le Ministre de l'Economie,**

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété intellectuelle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 16 Décembre 2013 à 13H20 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE :

Article unique.-Il est délivré à : CEMENTS FRANCAIS
Tour Ariane - Quartier Villon, 5 Place De La Pyramide, F-92800 PUTEAUX(FRANCE)

représenté(e)s par : POWIS de TENBOSSCHE Roland, CABINET BEDE, Boulevard Général
Wahis 15 - B 1030 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : ACCELERATEUR DE PRISE ET DE DURCISSEMENT DE LIANTS HYDRAULIQUES ET
COMPOSITION CIMENTAIRE RENFERMANT LEDIT ACCELERATEUR

INVENTEUR(S) : Grelaud Jean-Pierre, Grand'rue 155 F-78520 Saint Martin La Garenne
(F); Soth Ratana, Boulevard Victor Hugo 83, F-92110 Clichy (F); Le Rolland Bruno,
Clos de Montcient 17, F-78250 Oinville sur Montcient (F)

PRIORITE(S) 18.12.12 FRFRA1262227

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité
de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme

Bruxelles, le 01 Juillet 2014
PAR DELEGATION SPECIALE :

DRISQUE S.
Conseiller

S. DRISQUE
Conseiller

.be

ACCELERATEUR DE PRISE ET DE DURCISSEMENT DE LIANTS HYDRAULIQUES ET COMPOSITION CIMENTAIRE RENFERMANT LEDIT ACCELERATEUR

- 5 La présente invention a pour objet un accélérateur de prise et de durcissement de liant hydraulique, les compositions cimentaires renfermant ledit accélérateur de prise et de durcissement de liant hydraulique, ainsi que leurs utilisations notamment dans des bétons projetés ou des mortiers de scellement et de calage.
- 10 Le béton projeté est un produit transporté à une grande vitesse par air comprimé à travers un tuyau et projeté sur une surface ou un support auquel il doit adhérer. Les compositions de béton projeté permettent d'appliquer une couche de liant hydraulique sur des supports qui présentent une pente, des voûtes ou des surplombs. A titre d'exemple on peut citer notamment l'intégralité des parois de galeries souterraines ou
- 15 de tunnels. Ces compositions doivent être suffisamment fluides pour être pompables, mais aussi suffisamment fermes pour adhérer à la paroi sur laquelle elles sont projetées sans s'écouler le long de celle-ci.

- En plus de ces contraintes, l'homme du métier doit également tenir compte d'autres
- 20 facteurs, tels que la température du milieu, qui peut varier en fonction du lieu et du moment de mise en œuvre du béton projeté. La température du milieu influence fortement les résistances du béton à court et à long terme. Si le milieu est trop froid le béton ne présentera pas de résistances mécaniques satisfaisantes à court terme. Si le milieu est trop chaud la résistance mécanique à long terme sera inférieure à ce qui
- 25 peut être normalement attendu.

- Les mortiers de scellement et de calage permettent de fixer des barres d'ancrage dans des ouvrages en béton fortement sollicités, grâce à des résistances à l'arrachement très élevées. Ils peuvent être utilisés quelle que soit la configuration chantier (plafond,
- 30 mur et plancher). Ils se présentent généralement sous forme de "prémix" prêt à l'emploi (mélange de liants, sables et adjuvants) et sont mis en œuvre après gâchage

avec de l'eau soit manuellement ou mécaniquement (par pompage) Contrairement aux mortiers de scellement, les mortiers de calage sont fluides, ils assurent un remplissage facile des cavités, comme pour le calage de machines lourdes ou à fortes vibrations (turbines, machines outils, centrifugeuses ...) en créant un support homogène,
5 uniforme et résistant.

Dans ces applications (scellement ou calage), la résistance au jeune âge est indispensable pour répondre aux délais courts imposés par ce type de travaux. Elle peut être obtenue en utilisant comme liant un ciment Portland de classe R (à durcissement rapide) ; mais souvent des résistances mécaniques très élevées à court
10 terme sont requises, et elles ne peuvent être obtenues que par l'utilisation de ciments spéciaux de type alumineux ou sulfoalumineux. Ces liants spéciaux offrent par ailleurs l'avantage, lorsqu'ils sont judicieusement formulés, de conduire à l'obtention de retrait réduit voire compensé, propriété recherchée dans ce type d'application.

15 De plus, la température du milieu environnant a également une influence sur les résistances mécaniques à court terme et à long terme des compositions de mortier de scellement et de calage.

L'homme du métier doit disposer d'une composition pouvant rester fluide et
20 manipulable sur une période plus ou moins longue, mais évoluant vers une consistance plus ferme ou faire prise rapidement à partir du moment où elle est mise en œuvre. Cette dernière contrainte peut être satisfaite par l'ajout d'un accélérateur de prise et de durcissement à la composition. A titre d'accélérateurs de prise et de durcissement connus par l'homme du métier nous citerons notamment les sels de
25 nitrates, les sels de chlore, les alkanolamines, les formaldéhydes, les thiocyanates, les suspensions colloïdales de silice, les aluminates alcalins.

Cependant, ces accélérateurs de prise ou de durcissement peuvent altérer les caractéristiques mécaniques de résistance sur le long terme, et surtout ne permettent
30 pas d'obtenir à très court terme (3 heures) des résistances mécaniques suffisamment élevées, surtout à basse température, telles à des températures inférieures à 10°C, voire de l'ordre de 5°C.

L'usage des ciments ou clinkers alumineux et sulfo-alumineux en tant qu'accélérateurs de prise et de durcissement est également connu de l'homme du métier.

Cependant, la mise en œuvre d'accélérateurs de prise ou de durcissement tels que les
5 ciments ou clinkers alumineux et sulfoalumineux est délicate. En effet, toute modification ou erreur de dosage dans la combinaison de ce type d'accélérateur avec un liant hydraulique (ciment Portland) peut, en fonction de la température du milieu, inhiber ou accélérer les réactions d'hydratation de ce liant, rendant difficilement maîtrisables les performances mécaniques de l'ensemble liant
10 hydraulique/accélérateur.

Globalement, ces accélérateurs de prise et de durcissement sont connus pour leurs actions à des températures courantes (environ 20°C), mais ils ne sont pas forcément adaptés à un usage dans des conditions de températures plus "extrêmes".

15

Il existe un besoin, pour l'homme du métier désirant mettre en œuvre des compositions de liants hydrauliques à des températures hautes ou basses (de +5°C à +35°C), et souhaitant obtenir des résistances à court et long termes satisfaisantes (supérieures à 0,4 MPa, à 3 heures ; et supérieures à 30 MPa, à 28 jours), de disposer
20 d'un accélérateur de prise et de durcissement ne mettant pas en péril l'intégrité de la structure sur le long terme.

Un but de la présente invention est donc de proposer un accélérateur de prise et de durcissement de liants hydrauliques palliant les inconvénients précités.

25

Un autre but de la présente invention est de proposer un accélérateur de prise et de durcissement pour compositions cimentaires adaptées pour la mise en œuvre de mortiers de scellement, de mortiers de calage, ou de bétons projetés, et plus particulièrement adaptées pour la mise en œuvre à des températures basses ou
30 élevées, nécessitant une résistance mécanique à la compression (Rc) à court terme

élevée tout en conservant une bonne résistance mécanique à la compression (R_c) à long terme.

La présente invention permet de répondre à ces différents buts grâce à un accélérateur de prise et de durcissement de liants hydrauliques comprenant les proportions massiques suivantes :

- de 25 à 35 % d'au moins un clinker sulfoalumineux,
- de 45 à 55 % d'au moins une source de sulfates ayant une solubilité supérieure à 4 g.L^{-1} dans l'eau à 20°C , et
- 10 - de 10 à 20 % d'au moins une source de sulfates ayant une solubilité inférieure à 4 g.L^{-1} dans l'eau à 20°C ,

ledit clinker contenant des composés minéralogiques de type aluminates de calcium.

Dans la présente invention les solubilités sont considérées dans l'eau pure à une température de 20°C .

Les phases minéralogiques sont indiquées par leur nom usuel suivi de leur notation cimentière. Les composés primaires sont représentés dans la notation cimentière par : C pour CaO , S pour SiO_2 , A pour Al_2O_3 , \$ pour SO_3 , H pour H_2O ; cette notation est utilisée dans l'ensemble du présent texte.

20

Dans le cadre de la présente invention, l'accélérateur de prise et de durcissement de liants hydrauliques est destiné à être ajouté à un liant hydraulique pour former une composition cimentaire.

25 Par "liant hydraulique", on entend un liant hydraulique au sens de la norme EN 197-1, et notamment la définition du paragraphe 4 : "matériau minéral finement moulu qui, gâché avec de l'eau forme une pâte qui fait prise et durcit par la suite de réactions et de processus d'hydratation et qui, après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau."

30 Par "finement moulu", on entend une finesse Blaine d'environ 2500 à 5000 cm^2/g .

Par "composés minéralogiques de type aluminates de calcium", on désigne toute phase minéralogique résultant de la combinaison d'alumine (de formule chimique Al_2O_3 , ou "A" en notation cimentière), et d'oxyde de calcium (de formule chimique CaO , ou "C" en notation cimentière) avec d'autres espèces minérales comme par exemple les sulfates (de formule chimique SO_3 , ou "\$" en notation cimentière), l'oxyde de fer (de formule chimique Fe_2O_3 , ou "F" en notation cimentière) ou le fluor.

Le clinker sulfoalumineux peut être mélangé à un clinker alumineux, un clinker sulfobélitique, et/ou un clinker fluoroalumineux.

10

Par "sulfoalumineux", on désigne tout matériau résultant de la cuisson à une température comprise entre 900°C et 1350°C de mélanges contenant au moins une source de chaux, au moins une source d'alumine et au moins une source de sulfates. Le clinker sulfoalumineux pouvant faire partie de l'accélérateur de prise et de durcissement de liants hydrauliques selon la présente invention renferme une teneur en Yeelite (de formule chimique $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ ou C4A3\$ en notation cimentière) supérieure à 30 % en poids, de préférence comprise entre 50 et 70 % en poids. La teneur en Béelite (de formule chimique $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ou C2S en notation cimentière) dudit clinker sulfoalumineux est avantageusement telle que le rapport massique Yeelite par Béelite est supérieur ou égal à 1,5.

20

Par "sulfobélitiques", on désigne tout matériau résultant de la cuisson à une température comprise entre 900°C et 1350°C de mélanges contenant au moins une source de chaux, au moins une source d'alumine et au moins une source de sulfates. Le clinker sulfobélitique pouvant faire partie de l'accélérateur de prise et de durcissement de liants hydrauliques selon la présente invention renferme une teneur en Yeelite (de formule chimique $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ ou C4A3\$ en notation cimentière) supérieure à 30 % en poids, de préférence comprise entre 50 et 60 % en poids. La teneur en Béelite dudit clinker sulfobélitique est avantageusement supérieure à 20 % en poids, telle que le rapport massique Yeelite par Béelite est inférieur à 1,5.

30

Par "fluoroalumineux", on désigne le produit résultant de la cuisson à haute température (généralement 1250-1350°C) d'un cru Portland contenant de la fluorine CaF_2 en quantité telle que le clinker résultant contienne au moins 15 % de fluoroaluminate de calcium $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$.

5

La finesse Blaine de ces clinkers sulfoalumineux, sulfobélitique ou fluoroalumineux est d'environ 2500 à 5000 cm^2/g .

Avantageusement, lesdits composés minéralogiques de type aluminates de calcium
10 contenus dans ledit clinker, sont sélectionnés parmi la Yeelimite ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$), la Mayenite (C_{12}A_7), le mono aluminat de calcium (CA), l'aluminoferrite tétracalcique (C_4AF), l'aluminat tricalcique (C_3A), ou une combinaison de plusieurs de ces composés, de préférence une combinaison de Yeelimite et de un ou plusieurs autres composés minéralogiques de type aluminates de calcium.

15

Avantageusement, la masse totale desdits composés minéralogiques de type aluminates de calcium contenus dans le clinker, représente plus de 30 % en masse de la masse totale du clinker, notamment plus de 50 % en masse, c'est-à-dire que le
20 clinker selon la présente invention contient des phases minéralogiques de type aluminat et que la somme de ces phases représente, avantageusement, au moins la moitié de la masse du clinker.

De manière préférée, un composé minéralogique de type aluminat de calcium est majoritairement présent dans l'ensemble desdits composés minéralogiques de type
25 aluminates de calcium contenus dans le clinker, et représente plus de 30 % en masse de la masse totale du clinker, notamment plus de 50 % en masse. Très préférentiellement, cette phase minéralogique de type aluminat majoritaire est la Yeelimite ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$).

Par "source de sulfates", on désigne une substance à l'origine de la dissolution d'ions
30 sulfates. Les sources de sulfates les plus évidentes sont les sels de sulfates, le plâtre, des boues ou autres sous-produits industriels riches en sulfates (par exemple le

phosphogypse, le titanogypse). Les sources de sulfates peuvent être utilisées en mélange. Ces produits sont rarement disponibles en quantités industrielles avec une grande pureté, leur coût serait prohibitif. Il convient donc de considérer des mélanges de produits pouvant éventuellement contenir des impuretés. Dans ce cas, l'homme du
5 métier adaptera les quantités des sources de sulfates en raisonnant sur le nombre de moles de sulfate (exprimée en SO_3 "\$" en notation cimentière) souhaitées.

Dans la présente invention, la solubilité d'une source de sulfates est assimilée à la solubilité des ions sulfates qu'elle contient. Autrement dit, pour déterminer la solubilité
10 d'une source de sulfates non pure, on considère la solubilité de la principale espèce d'ions sulfates composant cette source.

Il a été constaté de manière surprenante que la présence de ces deux sources de sulfate est indispensable pour obtenir les performances de résistances souhaitées
15 pour les compositions cimentaires.

Plus particulièrement, il a été constaté que chacun des deux types de sources de sulfate semble avoir un rôle important à des étapes différentes de la formation des hydrates.

20

La présence d'au moins une source de sulfates ayant une solubilité supérieure à 4g.L^{-1} assure la formation d'ettringite qui participe au développement des résistances du matériau à court terme. L'ettringite est formée à partir des phases aluminates provenant à la fois du liant hydraulique et du clinker.

25

La présence d'au moins une source de sulfates ayant une solubilité supérieure à 4g.L^{-1} , permet de s'assurer que l'eau de gâche renferme suffisamment d'ions sulfates disponibles pour former toute l'ettringite possible en fonction des phases en présence.

L'objectif est de s'assurer qu'il n'y a pas de formation de monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm ou C3AC\$H12 en notation cimentière). En effet, une carence en sulfates entraîne la formation de monosulfoaluminate de calcium hydraté par décomposition de l'ettringite. Ce monosulfoaluminate de calcium hydraté, très instable, ne permet pas de contrôler la résistance de la matrice cimentaire. De plus, une exposition à une source de sulfates en solution dans l'eau après l'étape de durcissement, occasionnerait une réaction de formation d'ettringite dite "différée" à partir du monosulfoaluminate de calcium hydraté. La formation d'ettringite différée s'accompagne d'un gonflement et peut provoquer de l'expansion, de l'écaillage, voire même des explosions de structure.

La présence d'au moins une source de sulfates ayant une solubilité inférieure à 4g.L^{-1} permet d'assurer une libération prolongée de sulfates au sein de la matrice cimentaire tout au long de la maturation. Elle permet notamment de s'assurer que les réactions d'hydratation qui ont lieu sur le long terme ne viennent pas modifier les espèces formées rapidement au début de la prise (par exemple, une conversion de l'ettringite en monosulfoaluminate de calcium hydraté).

De manière classique, des sulfates de calcium, notamment du gypse ou de l'anhydrite, sont ajoutés au clinker Portland lors de sa fabrication pour constituer un liant hydraulique. Par exemple, ces additions de gypse à hauteur de 3 à 8 % (en pourcentage massique, addition de gypse pur) sont réalisées afin de réguler la prise et notamment d'éviter les phénomènes de prise "flash" du ciment Portland.

Lors des essais, il a été constaté que la source de sulfates broyé avec le clinker Portland ne permet pas à elle seule de répondre à la problématique d'obtention de résistances mécaniques suffisantes à court et long termes dans une large plage de températures (voir plus loin les exemples comparatifs).

Avantageusement, ladite au moins une source de sulfates ayant une solubilité inférieure à 4g.L^{-1} est choisie parmi le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), l'anhydrite (CaSO_4), ou

un mélange de ceux-ci. A titre d'indication la solubilité du gypse est de $2,4 \text{ g.L}^{-1}$, et celle de l'anhydrite $2,1 \text{ g.L}^{-1}$, dans l'eau pure, à 20°C .

Il est possible que le clinker contienne des sulfates de calcium ayant une solubilité inférieure à 4 g.L^{-1} (des sulfates résiduels), ces sulfates résiduels à des concentrations toujours inférieures à 10 %, et très souvent inférieures à 5 % en masse, proviennent de la cuisson du cru cimentier. Cette teneur en sulfates de calcium résiduel n'est pas suffisante pour la mise en œuvre de la présente invention. Quelle que soit la teneur en sulfate résiduel, il faut ajouter une autre source de sulfate ayant une solubilité inférieure à 4 g/L .

Avantageusement, ladite au moins une source de sulfates ayant une solubilité supérieure à 4 g.L^{-1} est choisie parmi le sulfate d'aluminium dodéca à octadéca hydraté ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 12 \text{ à } 18 \text{ H}_2\text{O}$), du sulfate de fer tétra à hepta hydraté ($\text{Fe}(\text{SO}_4), 4 \text{ à } 7 \text{ H}_2\text{O}$), du plâtre ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$), ou un mélange de ceux-ci. A titre d'indication, la solubilité du sulfate de fer $7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est de 300 g.L^{-1} , la solubilité du sulfate d'aluminium $14\text{-}16 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est de 364 g.L^{-1} , et celle de l'hémihydrate (plâtre) est de $8,5 \text{ g.L}^{-1}$, dans l'eau pure, à 20°C .

La caractéristique permettant de distinguer les deux sources de sulfates est en réalité la cinétique de dissolution. Mais cette caractéristique est difficile à déterminer *a priori* car elle dépend de multiples paramètres. En fait, elle doit être déterminée expérimentalement pour chaque sulfate considéré en fonction de nombreuses conditions telles que : la température, la salinité du milieu (nature et concentration des ions présents), le pH, etc... D'autres caractéristiques telles que la finesse de broyage de la source de sulfates, et son degré de cristallisation, influent également de manière significatives sur la cinétique de dissolution. Dans la pratique, il est plus aisé de considérer la solubilité des espèces dans l'eau à une température donnée. Ces caractéristiques sont bien connues de l'homme du métier (*CRC Handbook of Chemistry and Physics (92nd edition)*, William M. Haynes, Editions : CRC Press/Taylor and Francis).

Il a été observé que la solubilité permet d'estimer la cinétique de dissolution d'une espèce sans avoir recours à de longues expérimentations. Des erreurs d'estimation sont possibles mais ce critère a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et de permettre une première sélection qui pourra être complétée par des tests de cinétique de dissolution précis si nécessaire.

La présente invention peut être mise en œuvre avec une combinaison de plusieurs clinkers. Toutefois, pour des raisons de simplicité de mise en œuvre, il est préféré de réaliser la présente invention avec un seul clinker (clinker sulfoalumineux) contenant des composés minéralogiques de type aluminates de calcium. Très préférentiellement ledit accélérateur de prise et de durcissement de liants hydrauliques ne renferme donc qu'un seul clinker.

Très préférentiellement ledit accélérateur de prise et de durcissement de liants hydrauliques comprend une seule source de sulfates ayant une solubilité supérieure à 4 g.L^{-1} .

Très préférentiellement ledit accélérateur de prise et de durcissement de liants hydrauliques comprend une seule source de sulfates ayant une solubilité inférieure à 4 g.L^{-1} .

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ledit accélérateur de prise et de durcissement de liants hydrauliques comprend un seul clinker (clinker sulfoalumineux), une seule source de sulfates ayant une solubilité supérieure à 4 g.L^{-1} , et une seule source de sulfates ayant une solubilité inférieure à 4 g.L^{-1} .

Il est évident pour l'homme du métier que le mode de réalisation de la présente invention le plus simple est la combinaison de trois sources correspondant chacune respectivement au clinker et aux deux sulfates afin d'obtenir le mélange ternaire de l'accélérateur de prise et de durcissement de liants hydrauliques selon l'invention. Néanmoins des modes de réalisation plus complexes avec une, deux, ou trois sources

composées, c'est-à-dire constituées d'un mélange, sont également possibles pour mettre en œuvre la présente invention.

La présente invention se distingue des compositions pouvant exister dans l'art
5 antérieur par un "sur-sulfatage" de la composition cimentaire. Quelle que soit la
quantité de sulfates ayant une solubilité inférieure à 4 g.L^{-1} contenue dans le liant
hydraulique auquel l'accélérateur de prise et de durcissement de liants hydrauliques
est ajouté, la présente invention comporte un ajout supplémentaire de sulfates ayant
une solubilité inférieure à 4 g.L^{-1} .

10

Ainsi la composition cimentaire objet de l'invention ne peut en aucun cas correspondre
au simple mélange d'un liant hydraulique (par exemple du ciment Portland) avec un
clinker (un clinker sulfoalumineux) et une source de sulfates ayant une solubilité
supérieure à 4 g.L^{-1} (par exemple du sulfate d'aluminium), quand bien même le liant
15 hydraulique ou le clinker contiendrait des quantités importantes de source de sulfates
ayant une solubilité inférieure à 4 g.L^{-1} .

Plus précisément, l'accélérateur de prise et de durcissement de liants hydrauliques est
caractérisé par une proportion supérieure à 5 % de ladite source de sulfates ayant une
20 solubilité inférieure à 4 g.L^{-1} , ladite quantité de 5 % ne tenant pas compte de la masse
de la source de sulfates ayant une solubilité inférieure à 4 g.L^{-1} pouvant
éventuellement être contenue dans ledit clinker, et pouvant provenir de la cuisson du
cru cimentier.

25 Les teneurs en sulfates de calcium des liants hydrauliques et des clinkers sont des
informations propres à chaque produit et sont fournies par les producteurs. En cas
d'absence de telles données ou de doute sur la teneur exacte, ces valeurs peuvent
être déterminées par exemple par analyse par diffraction X avec quantification des
phases par la méthode de Rietveld.

30

Particulièrement, ledit accélérateur de prise et de durcissement de liants hydrauliques est caractérisé par une proportion supérieure à 5 % de ladite source de sulfates ayant une solubilité inférieure à 4 g.L⁻¹, et ce quelle que soit la masse de la source de sulfates ayant une solubilité inférieure à 4 g.L⁻¹ pouvant être contenue dans ledit liant hydraulique.

De manière avantageuse, dans un accélérateur de prise et de durcissement de liants hydrauliques particulier de la présente invention, le rapport molaire entre ladite source de sulfates ayant une solubilité inférieure à 4 g.L⁻¹, et lesdits composés minéralogiques de type aluminates de calcium, est compris entre 0,3 et 55, de préférence entre 0,4 et 12.

De manière avantageuse également, dans un accélérateur de prise et de durcissement de liants hydrauliques particulier, le rapport molaire entre ladite source de sulfates ayant une solubilité supérieure à 4 g.L⁻¹, et lesdits composés minéralogiques de type aluminates de calcium, est compris entre 0,15 et 27, de préférence entre 0,3 et 10.

Les essais réalisés ont montré que les rapports molaires susmentionnés entre :

- d'une part, les sources de sulfates ayant une solubilité inférieure à 4 g.L⁻¹, y compris celles présentes dans le clinker, et la teneur en composés minéralogiques de type aluminates de calcium présents dans le clinker, et
- d'autre part, les sources de sulfates ayant une solubilité supérieure à 4 g.L⁻¹, et la teneur en composés minéralogiques de type aluminates de calcium présents dans le clinker, permettent d'obtenir des résistances mécaniques élevées à court et long terme dans une large gamme de température pouvant aller de +5°C à +35°C environ.

Il est important de noter que ces rapports molaires concernent l'accélérateur de prise et de durcissement de liants hydrauliques et non la composition cimentaire renfermant ledit accélérateur. Présenté autrement, la quantité des sources de sulfates ayant une

solubilité inférieure ou supérieure à 4 g.L^{-1} , qui sont éventuellement présentes dans le liant hydraulique n'a pas d'influence sur les rapports molaires susmentionnés.

Avantageusement, le rapport molaire entre ladite source de sulfates ayant une
5 solubilité inférieure à 4 g.L^{-1} et lesdits composés minéralogiques de type aluminates de calcium, est compris entre 1,5 et 12.

Préférentiellement, le rapport molaire entre ladite source de sulfates ayant une
solubilité supérieure à 4 g.L^{-1} et lesdits composés minéralogiques de type aluminates
10 de calcium, est compris entre 1,8 et 8.

Très préférentiellement, l'accélérateur de prise et de durcissement de liants hydrauliques selon la présente invention est caractérisé en ce que

- 15 - ledit clinker, est un clinker sulfoalumineux contenant plus de 30 % massique de Yeelimite, de préférence 50 % à 70 % massique de Yeelimite, et
- ladite source de sulfates ayant une solubilité supérieure à 4 g.L^{-1} est du sulfate d'aluminium, et
- ladite source de sulfates ayant une solubilité inférieure à 4 g.L^{-1} est du gypse ou de l'anhydrite.

20

La présente invention a également pour objet une composition cimentaire renfermant un liant hydraulique, un accélérateur de prise et de durcissement tel que décrit précédemment, et éventuellement de l'eau.

25 La composition cimentaire, selon la présente invention, est également susceptible de contenir en plus de l'accélérateur de prise et de durcissement de liants hydrauliques, et du liant hydraulique : des fillers, des additions, des adjuvants, des ajouts ou une combinaison de ceux ci. La présente invention utilise le terme "un" liant hydraulique, mais il est évident pour l'homme du métier qu'une combinaison de différents liants

connus, par exemple deux ciments de type Portland différents, peut remplir la même fonction sans modifier substantiellement les caractéristiques de la présente invention.

Par "filler", on désigne un matériau minéral finement broyé dont 85 % des éléments ont un diamètre inférieur à 80 µm. Les fillers sont utilisés pour optimiser la compacité par remplissage des vides.

Par "addition", on désigne un matériau minéral finement broyé ayant, ou non, un effet pouzzolanique. Le terme "effet pouzzolanique" désigne ici une contribution au développement des résistances mécaniques. Les additions sont en général finement broyées et ont un diamètre inférieur à 400 µm, notamment inférieur à 150 µm. Les additions peuvent être broyées séparément des liants hydrauliques ou cobroyées avec ceux-ci.

Parmi les fillers et additions ayant un effet pouzzolanique, on peut citer : les laitiers de haut fourneau, les cendres volantes et les fumées de silice. Parmi les fillers et additions n'ayant pas d'effet pouzzolanique, on peut citer : les fillers calcaires et les fillers siliceux.

Par "adjuvant", on désigne une substance au sens de la norme EN 206.1, et notamment la définition du paragraphe 3.1.22 : un produit ajouté au béton durant le processus de mélange, en petites quantités par rapport à la masse de ciment, pour modifier les propriétés du béton frais ou durci.

Par "ajout", on désigne des substances ou des matériaux pouvant être ajoutés à la composition cimentaire, mais qui ne sont pas des additions, fillers ou adjuvants tels que décrits dans le présent texte. A titre d'exemple d'ajout on peut citer : les fibres servant à renforcer la structure (métalliques, organiques, minérales), les oxydes conférant des propriétés photo catalytiques (TiO₂), les particules lourdes permettant d'isoler des radiations (particules de minerais, notamment de Fer), les particules conductrices de l'électricité permettant de blinder des constructions contre les

rayonnements électromagnétiques en offrant des cages de Faraday (comme le graphite), des particules conductrices thermiques (métaux), des particules à changements de phase (PCM : "phase change materials") pour stocker l'énergie calorifique dans une structure, ou les particules légères améliorant l'isolation thermique et acoustique (particules organiques telles que le polystyrène ou minérales comme la vermiculite, la perlite, les silico-aluminates ou verres fondus et soufflés).

Préférentiellement, ledit liant hydraulique est un liant de type Portland, choisi parmi les CEM I, II, III, IV ou V, préférentiellement un CEM I, plus particulièrement un CEM I PM ES. Par "PM ES" on désigne un liant ayant une faible teneur en aluminat tricalcique (C3A), notamment au plus 5 %, conformément aux normes NF P 15-317 et NF P 15-319.

Préférentiellement, la quantité totale de SO₃, provenant de ladite source de sulfates ayant une solubilité inférieure à 4 g.L⁻¹, contenue dans ladite composition cimentaire, est strictement supérieure à 5 % de la masse totale de ladite composition cimentaire.

Dans ce mode préféré, la composition cimentaire selon la présente invention contient plus de source de sulfates ayant une solubilité inférieure à 4 g.L⁻¹, que ce qu'il est possible d'obtenir par l'utilisation d'un liant hydraulique sulfaté au maximum des possibilités de la norme. La norme EN 197-1 (paragraphe 9.2.3) impose une quantité maximale de SO₃ variant de 4 à 5 % (en masse) en fonction du type de ciment.

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, le rapport massique entre ledit accélérateur de prise et de durcissement et ledit liant hydraulique est de 0,1 à 0,2 ; de préférence de 0,14 à 0,18, de préférence encore de 0,15 à 0,17.

Si ce rapport massique est inférieur à 0,1, il est probable que les résistances développées à court terme, et dans des conditions de températures basses, ne soient pas suffisantes.

Si ce rapport massique est supérieur à 0,2, il est probable que les résistances développées à long terme, et dans des conditions de températures élevées, ne soient pas suffisantes.

- 5 Préférentiellement, le rapport massique entre ledit accélérateur de prise et de durcissement de liants hydrauliques et ledit liant hydraulique est d'environ 0,16.

Avantageusement, la composition cimentaire définie précédemment est mise en œuvre dans une gamme de température comprise entre 5° et 35°C environ.

10

- Dans un mode de réalisation particulier, ladite composition cimentaire selon l'invention contient, en plus dudit accélérateur de prise et de durcissement de liants hydrauliques et dudit liant hydraulique, un ou plusieurs adjuvants, notamment des superplastifiants, des retardateurs de prise ; encore notamment d'un ou plusieurs adjuvants choisis
- 15 parmi les plastifiants, d'autres accélérateurs de prise que celui de la présente invention (par exemple les nitrates, les thiocyanates et/ou les chlorures), d'autres accélérateurs de durcissement que celui de la présente invention (notamment les carbonates alcalins), les entraîneurs d'air (notamment les laurylsulfates de sodium), les agents anti-retrait, les agents anti-bullage ou antimousse, les imperméabilisants (par exemple
- 20 le stéarate de calcium), les agents anti-sédimentation (notamment des bentonites, des atapulgites), les pigments colorés minéraux ou organiques, les latex (notamment les copolymères styrène-butadiène ou les vinyle acétate-vinyle versatate ou les vinyle acétate- monomère acrylique), et les modificateurs de rhéologie (notamment les polysaccharides modifiés ou non, préférentiellement les gommes diutanes, les
- 25 gommes xanthane, les gommes gelanes, les gommes welane ; et notamment les rétenteurs d'eau, préférentiellement les éthers d'amidons, les éthers de cellulose).

- Avantageusement, ladite composition cimentaire contient, en plus dudit accélérateur de prise et de durcissement et dudit liant hydraulique un adjuvant superplastifiant,
- 30 notamment un polycarboxylate.

Avantageusement, ladite composition cimentaire contient, en plus dudit accélérateur de prise et de durcissement et dudit liant hydraulique, un adjuvant retardateur de prise, notamment un acide polycarboxylique, préférentiellement de l'acide tartrique ou de l'acide citrique. Paradoxalement les adjuvants retardateurs de prise peuvent présenter
5 un intérêt dans le cadre de la présente invention, notamment dans le cadre de la mise en œuvre de bétons projetés par voie humide. En effet, ce type de mise en œuvre demande un contrôle précis du délai de prise afin d'éviter toute prise du mélange de liant dans les dispositifs de pompage et de projection.

- 10 La présente invention concerne également l'utilisation des compositions cimentaires ci-dessus renfermant ledit accélérateur de prise et de durcissement de liants hydrauliques dans un béton, notamment d'un béton projeté, un mortier, notamment un mortier de scellement ou de calage, un enduit, un coulis ou une pâte de ciment.

- 15 Par "coulis" ou "pâte de ciment", on désigne l'addition d'eau à la composition cimentaire selon la présente invention. La distinction entre ces deux appellations est liée au rapport massique entre l'eau et le ciment, si le rapport est inférieur à 0,35 le mélange est nommé pâte de ciment, si le rapport est supérieur à 0,35 le mélange est nommé coulis.

20

Par "enduit", on désigne un coulis ou une pâte de ciment, auquel sont ajoutés des granulats très fins, c'est-à-dire avec un diamètre compris entre 150 μm et 1 mm (par exemple des fillers).

- 25 Par "mortier", on désigne un coulis ou une pâte de ciment, auquel sont ajoutés des granulats fins c'est-à-dire des granulats dont le diamètre est compris entre 150 μm et 4 mm (par exemple du sable), et éventuellement des granulats très fins.

- Par "béton", on désigne un mortier auquel sont ajoutés des gros granulats, c'est-à-dire
30 des granulats dont le diamètre est supérieur à 4 mm.

De manière usuelle les bétons, mortiers, enduits, coulis et pâtes de ciment sont adjuvantés.

Le béton projeté et ses applications sont l'objet de la norme NF P 95-102.

- 5 Les mortiers de scellement sont définis par la norme NF EN 1504-6.

Les mortiers de calage sont définis par la norme NF P 18-821.

- Avantageusement, la présente invention concerne l'utilisation d'une composition cimentaire telle que définie précédemment, en mélange avec des granulats fins, des
10 gros granulats d'un diamètre maximal inférieur à 12 mm, éventuellement des granulats très fins, de l'eau, et éventuellement des adjuvants, pour obtenir un béton projeté.

Par "sable", on désigne un mélange de granulats constitué de granulats très fins, ou de granulats fins, ou d'une combinaison de granulats fins et très fins.

15

- Une distinction est faite entre les accélérateurs de prise et les accélérateurs de durcissement. Les accélérateurs de prise agissent sur un délai (délai de 'raidissement' du matériau), alors que les accélérateurs de durcissement agissent sur les résistances mécaniques. En conséquence, les accélérateurs de prise ne permettent pas forcément
20 d'obtenir des résistances élevées à court terme. Dans le cadre de la présente invention, il convient de disposer des deux caractéristiques (prise et durcissement) pour arriver à cet effet.

- Préférentiellement, l'utilisation de la composition cimentaire telle que définie précédemment est caractérisée en ce que ledit béton projeté présente un temps de
25 prise inférieur à 5 minutes, notamment inférieur à 1 minute, préférentiellement un temps de prise quasiment instantané.

- Le temps de prise du béton projeté réalisé grâce à la composition cimentaire selon la présente invention est quasiment instantané après ajout d'eau, c'est pourquoi la mise
30 en œuvre de béton projeté selon la présente invention se fait préférentiellement par

voie sèche. Il est également possible de mettre en œuvre l'invention dans le cadre de béton projeté par voie humide, mais cela implique l'ajout d'un retardateur de prise (par exemple l'acide citrique ou l'acide tartrique).

- 5 La voie sèche et la voie humide diffèrent essentiellement par le moment où l'eau est ajoutée. La projection par voie sèche se distingue également par l'absence de malaxage proprement dit. Le mélange sec préalablement homogénéisé est amené dans un tuyau (par de l'air comprimé), vers une lance au bout de laquelle de l'eau est ajoutée. Le débit d'eau est réglable afin d'ajuster la teneur en eau du matériau projeté.
- 10 Une pré-humidification de l'ordre de 5 % (en masse) peut être ajoutée en amont pour éviter les inconvénients dus aux émissions de poussières lors de la projection.

- Avantageusement, la présente invention concerne l'utilisation d'une composition cimentaire telle que définie précédemment, en mélange avec des granulats fins, de
- 15 l'eau, éventuellement des granulats très fins, et éventuellement des adjuvants, pour obtenir un mortier de scellement ou de calage.

- La distinction entre mortier de scellement et mortier de calage est ténue et se situe dans la consistance du matériau obtenu. Le mortier de calage est caractérisé par une
- 20 consistance beaucoup plus fluide que celle du mortier de scellement ; cette fluidité plus élevée peut être obtenue en augmentant le rapport eau/poudre. La consistance des mortiers est déterminée suivant la norme NF EN 1015-3. Si l'étalement à la table à secousse est supérieur à 200 mm, alors le mortier est qualifié de fluide (Norme NF EN 1015-6 tableau 1). Un mortier de calage a un étalement supérieur à 200 mm. Par
- 25 opposition, un mortier de scellement a un étalement inférieur ou égal à 200 mm.

A titre d'exemple, un mortier de calage présentant un temps de prise compris entre 1 et 4 heures environ, peut être préparé à partir d'une composition cimentaire renfermant de 0,1 à 1 % en masse d'un adjuvant retardateur de prise selon l'invention.

A titre d'exemple également, un mortier de scellement présentant un temps de prise compris entre 1 et 2 heures environ, peut être préparé à partir d'une composition cimentaire renfermant de 0,1 à 1 % en masse d'un adjuvant retardateur de prise selon l'invention.

5

Parmi les multiples applications des mortiers de scellement, on peut citer :

- le scellement de poteaux, poutres, acrotères
- le scellement de portes, de fenêtres et d'éléments de second œuvre
- le scellement de mobilier urbain, d'éléments de signalisation
- 10 - le scellement de regards de visite sur routes à fort trafic avec remise en circulation quasi-immédiate.

L'utilisation d'un retardateur de prise est nécessaire dans ce type d'applications (calage et scellement) afin de pouvoir mettre en place la composition cimentaire avant sa prise.

15

De manière avantageuse, l'utilisation de la composition cimentaire selon l'invention est mise en œuvre dans une gamme de température comprise entre 5°C et 35°C environ.

- 20 La présente invention concerne également un béton ou un mortier renfermant la composition cimentaire définie précédemment, et mis en œuvre à des températures allant de +5°C à +35°C, caractérisé en ce qu'il présente une résistance mécanique à la compression à 3 heures supérieure à 0,4 MPa, notamment 1 MPa, préférentiellement 2 MPa, et une résistance mécanique à la compression à 28 jours
- 25 supérieure à 30 MPa,.

La valeur avantageuse de 0,4 MPa est retenue dans le cadre de la présente invention pour signifier que le produit a déjà dépassé la fin de prise et qu'il a atteint un niveau de durcissement suffisant ou une structuration suffisante évitant ainsi qu'il ne s'écoule sur le sol. Le produit n'est alors plus "travaillable" sur son support.

30

I - Matériels et méthodes

Normes

La définition du clinker Portland est enseignée par la norme Européenne EN 197-1.

- 5 Les contrôles des caractéristiques mécaniques des ciments ont été réalisés selon la norme Européenne EN 196 paragraphes 1. à 7.

1- Matériaux utilisés

10 1.1 Granulats

Deux mélanges de granulats 0/8mm de la société SOCLI ont été utilisés ; ils sont tous deux criblés et présentent quatre fractions ou tranches granulométriques mentionnées dans le tableau 1 (en % massique) :

	Wasselonne	Cormeilles
Sable 0/0,5	28,88	26,15
Sable 0,5/2,5	16,41	-
Sable 0,5/1,25	-	20,51
Sable 2,5/4	21,88	-
Sable 1,25/3,15	-	19,15
Gravillon 4/8	32,82	34,19

15

Tableau 1

1.2 Ciment/ Clinker

Ciment Portland

- 20 Des ciments CEM I 52.5 N PM ES HRC (basse teneur en C3A ; Normes NF P 15.317 et NF P 15.319) provenant des usines de Beaucaire (Calcia), de Gaurain (Calcia), ou

de St Vigor (Lafarge) ont été utilisés. Leur composition est présentée dans le tableau 2 (en % massiques).

Usines	C3S	C2S	C3A	C4AF	SO3
Beaucaire	75	10	2	14	2,3
Gaurain	55	28	2	12	2,7
St Vigor	55	26	0,5	14,5	2,5

5

Tableau 2

Clinker Sulfo-alumineux

Un clinker sulfoalumineux commercialisé sous le nom Alipre (Italcementi, Guardiaregia, Italie) a été utilisé dans tous les exemples ci-après, excepté dans
 10 l'exemple 9. Ce clinker contient environ 60 % en masse de Yeelimite (sulfo-aluminate de calcium: C4A3\$).

Un clinker sulfoalumineux expérimental contenant environ 30 % de Yeelimite a également été utilisé uniquement dans l'exemple 9. Ce clinker a été préparé en
 15 laboratoire par cuisson à haute température d'un cru composé notamment de calcaire, argile, bauxite et gypse qui sont des mélanges de différents oxydes, notamment CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₃O₂ et SO₃. L'art de composer un cru en fonction de la minéralogie du clinker souhaité est bien connu de l'homme du métier (*Special Inorganic Cement*, Ivan
 20 Older, 2000, CRC Press). Les principales phases minéralogiques de ces deux clinkers sulfoalumineux sont présentées dans le tableau 3 (en % massique).

	C4A3\$	C2S	C\$	C12A7
Alipre	64,2	10,4	2,9	2,4
Clinker expérimental	31,6	29	3,2	9,8

Tableau 3

1.3 Adjuvant

- 5 Accélérateur de prise et de durcissement selon la présente invention.

La formulation de l'accélérateur de prise et de durcissement comprend du sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 14 à 16 H_2O) (Metausel), de l'anhydrite naturelle micronisée (sulfate de calcium, Société Mosellanne d'anhydrite), et du clinker sulfo-alumineux Alipre.

10

Accélérateur de prise selon l'art antérieur

Un accélérateur de prise en poudre, pour bétons projetés à sec commercialisé par la société SIKA a été utilisé (Sigunit 49AF).

15

Superplastifiant

Le superplastifiant utilisé est du Melflux 2651 F (BASF). Il s'agit d'un superplastifiant de la famille des polycarboxylates se présentant sous forme de poudre.

20 2- Méthode

2.1 Proportions des constituants

Granulats

Plusieurs dosages en sables et granulats ont été testés : 698, 713, 722, 726 kg de sables et granulats par tonne de formulation sèche.

25

Ciment Portland : Plusieurs dosages en ciment ont été utilisés : 240, 250, 260 kg de ciment par tonne de formulation sèche.

Accélérateur : Les rapports accélérateur/ciment indiqués dans les formulations sont des rapports massiques.

Superplastifiant : Certaines formulations contiennent un superplastifiant. Sauf indication spécifique ces formulations sont dosées à 0,9 % massique de superplastifiant par rapport au ciment.

Eau : Deux dosages en eau ont été utilisés : $E/C = 0,45$ et $0,385$ (Rapport massique Eau/Ciment Portland) Ces dosages correspondent respectivement à des rapports Eau/Total poudre = $0,12$ et $0,10$. Par total poudre, on désigne l'ensemble des constituants solides de la composition cimentaire, c'est-à-dire le ciment de type Portland, le clinker sulfo-alumineux, les sources de sulfates et les granulats (sable et gravillons).

15 2.2 Mise en œuvre

Les essais ont été mis en œuvre selon le protocole suivant :

Préparer 1,8 kg d'un mélange comprenant tous les constituants de l'accélérateur de durcissement, le ciment Portland et les granulats et/ou sables.

20 Introduire ce mélange dans un bol de malaxage de 3 litres, mélanger pendant 1 minute à petite vitesse (140 t/min avec train épicycloïdal (ou planétaire) actionnant la pale de mélange à 1 tour/seconde) pour assurer une bonne homogénéité du mélange.

Couvrir le bol de malaxage d'un couvercle en plastique étanche, puis conserver cet ensemble 24 heures à l'ambiance climatique souhaitée (température, humidité).

25 Gâcher exactement 1,8 kg du mélange avec de l'eau à la température souhaitée, mélanger durant 20 secondes à 280 t/min avec train épicycloïdal de 2 tours/seconde (Grande Vitesse).

Les essais de résistance mécanique doivent ensuite être réalisés sans tarder car la prise s'effectue très rapidement.

30

2.3 Analyses chimiques et minéralogiques

Les analyses des différentes compositions chimiques, notamment les différentes déterminations de la valeur en SO_3 des sources de sulfates, ont été réalisées par spectrométrie à fluorescence X (Spectromètre Magix, Panalytical).

Les analyses minéralogiques portant sur les différentes phases des clinkers constituant ce liant hydraulique ou ciment ont été réalisées par diffraction X (DRX), avec une quantification des phases minéralogiques par la méthode de Rietveld (XPERT PRO, Panalytical, logiciels EVA et TOPAS).

2.4 Caractérisations mécaniques

Les essais de résistance mécanique à la flexion et à la compression selon la norme EN 196-1, et de densité à l'état durci ont été réalisés sur des éprouvettes de mortier (dimensions : 4 cm x 4 cm x 16 cm), à différentes températures :

- des éprouvettes sont réalisées à 5°C et conservées à l'air à 5°C, sous 90 % H.R. (humidité relative).
- des éprouvettes sont réalisées à 20°C et conservées à l'air à 20°C, sous 75 % H.R.
- des éprouvettes sont réalisées à 35°C et conservées à l'air à 35°C, sous 90 % H.R.

II - Résultats

La composition de l'accélérateur de durcissement selon la présente invention est exprimée en pourcentage massique des trois constituants : clinker sulfo-alumineux, source de sulfates ayant une solubilité supérieure à 4 g.L⁻¹ (sulfate d'aluminium), et source de sulfates ayant une solubilité inférieure à 4 g.L⁻¹ (anhydrite naturelle micronisée).

Les quantités de ciments Portland et de granulats sont exprimées en kg par tonne de béton frais.

La température indiquée est celle à laquelle les échantillons ont été préparés et les
5 mesures effectuées.

Les résistances à la compression (R_c) sont exprimées en MPa, à 3 heures, 7 jours et 28 jours, après le début de malaxage. Le début de malaxage correspond au moment du contact entre l'eau et la poudre préalablement mélangée à sec.

10

EXEMPLES

15 Les formulations présentées dans les exemples 1 à 9 (tableaux 2 à 10) ont donné des échantillons "fonctionnels" (éprouvettes 4 x 4 x 16), c'est-à-dire présentant des résistances à la compression supérieures à 0,4 MPa, à 3 heures, et supérieures à 30 MPa, à 28 jours, pour des températures de mise en œuvre allant de +5°C à +35°C.

Néanmoins, les échantillons renfermant un pourcentage massique en clinker
20 sulfoalumineux compris entre 25 et 35 % de l'accélérateur de prise et de durcissement selon l'invention présentent des résistances mécaniques à la compression (R_c) à 3 heures à 5°C d'au moins 1,46 MPa.

Le clinker sulfoalumineux contient environ 60 % de Yeelite C4A3\$ et environ 3 % de C\$ (% en masse).

25

Exemple 1 : Différentes proportions de Clinker sulfo-alumineux / Sulfate d'aluminium

Formulation n°	1 (comp.)	2	3	11 (comp.)
Ciment CEM I 52.5 N PM ES "HRC" (Gaurain)	260	260	260	260
Sable Wasselone	698	698	698	698
Eau/Ciment :	0,45	0,45	0,45	0,45
Rapport Accélérateur/Ciment:	0,16	0,16	0,16	0,16
Clinker sulfo-alumineux (%)	55	25	35	65
Sulfate d'aluminium (%)	25	55	45	15
Anhydrite (%)	20	20	20	20
C₃S/C₄A₃S (molaire)	2,36	5,18	3,70	1,99
A₃S/C₄A₃S (molaire)	0,76	3,66	2,14	0,38
Température 5°C				
Rc (MPa) 3 heures :	0,87	2,09	1,46	0,72
Rc (MPa) 7 jours :	33,90	28,66	35,58	31,57
Rc (MPa) 28 jours :	40,69	32,30	45,20	42,64
Température 35°C				
Rc (MPa) 3 heures :	8,41	5,42	7,19	11,06
Rc (MPa) 7 jours :	44,68	52,12	50,30	58,09
Rc (MPa) 28 jours :	55,84		50,58	

Tableau 4

Les compositions d'accélérateur utilisés dans les formulations 1 (comparatif), 2, 3 et 11 (comparatif) (tableau 4) comportent une teneur constante en anhydrite micronisée (20 %), mais varient en teneur de clinker sulfoalumineux (entre 25 et 65 %) et donc en sulfate d'aluminium (entre 15 et 55 %).

Ces quatre formules permettent de voir qu'à basse température (5°C) une augmentation de la proportion en clinker sulfoalumineux dans la composition de l'accélérateur est défavorable à la résistance mécanique à 3 heures. A contrario, la

résistance mécanique à 3 heures et à 5°C est améliorée avec une augmentation de la teneur en sulfate d'aluminium dans la composition de l'accélérateur.

Exemple 2 : Différentes sources de Granulats et de ciment Portland

Formulation n°	3	4	5
Ciment CEM I 52.5 N PM ES "HRC" (Gaurain)	260	260	
Ciment CEM I 52.5 N PM ES "HRC" (St Vigor)			260
Sable Wasselone	698		
Sable Cormeilles		698	698
Eau/Ciment :	0,45	0,45	0,45
Rapport Accélérateur/Ciment:	0,16	0,16	0,16
Clinker sulfo-alumineux (%)	35	35	35
Sulfate d'aluminium (%)	45	45	45
Anhydrite (%)	20	20	20
C ₃ S/C ₄ A ₃ S (molaire)	3,70	3,70	3,70
A ₃ S ₃ /C ₄ A ₃ S (molaire)	2,14	2,14	2,14
Température 5°C			
Rc (MPa) 3 heures :	1,46	1,79	2,35
Rc (MPa) 7 jours :	35,58	31,83	33,58
Rc (MPa) 28 jours :	45,20		
Température 20°C			
Rc (MPa) 3 heures :		2,45	3,12
Rc (MPa) 7 jours :		34,19	34,48
Rc (MPa) 28 jours :			
Température 35°C			
Rc (MPa) 3 heures :	7,19	7,57	8,73
Rc (MPa) 7 jours :	50,30	47,88	35,76
Rc (MPa) 28 jours :	50,58		

L'accélérateur utilisé dans les formulations 3, 4 et 5 (tableau 5) a une composition constante ; il comprend 35 % de clinker sulfo-alumineux, 45 % de sulfate d'aluminium, et 20 % d'anhydrite micronisée (pourcentages massiques).

- 5 Ces formulations ont été testées pour évaluer d'une part l'influence de l'origine de la provenance des granulats (formulations 3 et 4), et d'autre part l'influence de l'origine de la provenance du ciment (formulations 4 et 5) sur les performances mécaniques. On peut observer que l'effet de l'accélérateur utilisé dans ces trois formulations n'est pas modifié par le changement de la provenance du ciment ou des granulats.

10

Exemple 3 : Variation de la teneur en sulfate d'aluminium

Formulation n°	7 (comp.)	10
Ciment CEM I 52.5 N PM ES "HRC"	260	
Ciment CEM I 52.5 N PM ES "HRC" (Gaurain)		260
Sable Wasselone	698	698
Eau/Ciment	0,45	0,45
Rapport Accélérateur/Ciment	0,16	0,16
Clinker sulfo-alumineux (%)	55	35
Sulfate d'aluminium (%)	25	53
Anhydrite (%)	20	12
C_3S/C_4A_3S (molaire)	2,36	2,22
A_3S_3/C_4A_3S (molaire)	0,76	2,52
Température 5°C		
Rc (MPa) 3 heures	0,49	2,00
Rc (MPa) 7 jours	41,90	34,32
Rc (MPa) 28 jours	46,21	35,82
Température 35°C		
Rc (MPa) 3 heures	2,74	8,19
Rc (MPa) 7 jours	45,06	29,02
Rc (MPa) 28 jours	52,15	33,80

Tableau 6

Les formulations 7 (comparatif) et 10 (tableau 6) ont un rapport massique de clinker sulfo-alumineux par rapport à la somme clinker sulfo-alumineux et anhydrite constant (0,73). Ces deux formulations diffèrent par la teneur en sulfate d'aluminium dans la composition de l'accélérateur.

On constate qu'une augmentation en quantité de sulfate d'aluminium améliore la résistance mécanique à 3 heures mais est défavorable aux performances à plus longues échéances (7 jours et 28 jours).

10

Exemple 4 : Différentes proportions Clinker sulfo alumineux / sulfate d'aluminium

Formulation n°	8 (comp.)	10
Ciment CEM I 52.5 N PM ES "HRC" (Gaurain)	260	260
Sable Wasselone	698	698
Eau/Ciment	0,45	0,45
Rapport Accélérateur/Ciment	0,16	0,16
Clinker sulfo-alumineux (%)	45	35
Sulfate d'aluminium (%)	38	53
Anhydrite (%)	17	12
C\$/C₄A₃\$ (molaire)	2,45	2,22
A\$₃/C₄A₃\$ (molaire)	1,40	2,52
Température 5°C		
Rc (MPa) 3 heures	0,75	2,00
Rc (MPa) 7 jours	38,36	34,32
Rc (MPa) 28 jours	38,12	35,82
Température 35°C		
Rc (MPa) 3 heures	5,62	8,19
Rc (MPa) 7 jours	41,21	29,02
Rc (MPa) 28 jours	42,20	33,80

Tableau 7

Les compositions d'accélérateurs utilisés dans les formulations 8 (**comparatif**) et 10 (tableau 7) ont un rapport $C\$/C_4A_3\%$ proche (environ 2,3), mais se distinguent par leur rapport $A\$/C_4A_3\%$ très différents.

- 5 On constate qu'un rapport $A\$/C_4A_3\%$ élevé favorise les résistances mécaniques à court terme et défavorise les résistances mécaniques à long terme (notamment à température élevée). Ces observations correspondent à celles tirées de l'exemple 1.

Exemple 5 : Présence d'un superplastifiant (Melflux 2651 F)

Formulation n°	12 (comp.)	13	14
Ciment CEM I 52.5 N PM ES "HRC"	260	260	260
Sable Corneilles	698	698	698
Eau/Ciment	0,385	0,385	0,385
Rapport Accélérateur/Ciment	0,16	0,16	0,16
Clinker sulfo-alumineux (%)	55	25	35
Sulfate d'aluminium (%)	25	55	45
Anhydrite (%)	20	20	20
$C\$/C_4A_3\%$ (molaire)	2,36	5,18	3,70
$A\$/C_4A_3\%$ (molaire)	0,76	3,66	2,14
Température 5°C			
Rc (MPa) 3 heures	1,14	3,65	4,41
Rc (MPa) 7 jours	69,8	33,66	42,07
Rc (MPa) 28 jours	81,64		58,23
Température 20°C			
Rc (MPa) 3 heures	7,73	6,11	9,2
Rc (MPa) 7 jours	81,08	43,52	73,35
Rc (MPa) 28 jours	82,38		86,92
Température 35°C			
Rc (MPa) 3 heures	18,89	8,19	10,92

Rc (MPa) 7 jours	78,24	69,01	35,74
Rc (MPa) 28 jours	85,3		36,02

Tableau 8

Toutes ces formulations ont données des échantillons fonctionnels (éprouvettes 4 x 4 x 16), c'est-à-dire présentant des résistances à la compression supérieures à 0,4 MPa, à 3 heures ; et supérieures à 30 MPa, à 28 jours, pour des températures de mise en œuvre allant de +5°C à +35°C.

Les formulations 12 (comparatif), 13 et 14 (tableau 8) sont respectivement de même composition que les formulations 1 (comparatif), 2 et 3 (tableau 2), avec en plus un superplastifiant dosé à 0,9 % en masse par rapport au ciment.

On observe globalement que la présence du superplastifiant améliore les performances mécaniques des bétons, en particulier celles mesurées à 7 jours et 28 jours.

Exemple 6 : Béton projeté réalisation sur site dans une galerie

Formulation n°	17	18
Rapport (Accélérateur + Superplastifiant)/Ciment	0,165	0,165
Clinker sulfo-alumineux (%)	35	35
Sulfate d'aluminium (%)	45	45
Anhydrite (%)	20	20
Température 14°C		
Rc (MPa) 3 heures	7,3	13,4
Rc (MPa) 24 heures	39,6	22,3
Rc (MPa) 7 jours	53,5	34,6
Mc (MPa) 28 jours	63,4	43,1

Tableau 9

Le tableau 9 présente les caractéristiques de bétons projetés, selon la présente invention, réalisés sur des échantillons de 3 tonnes de béton mis en œuvre avec des granulats de Corneilles (formulation 17) et de Wasselonne (formulation 18). Dans les deux formulations du ciment de Gaurain (CEM I 52.5 N PM ES "HRC") a été utilisé.

5 Les essais ont eu lieu dans une galerie à 14°C et 95 % d'humidité relative.

Le superplastifiant (Melflux 2651F) est dosé à 0,5 % par rapport au ciment (rapport massique). Le rapport E/C est de 0,38. La somme de la masse de l'accélérateur selon la présente invention et de la masse du superplastifiant, représente 4,3 % de la masse totale du béton obtenu (sec).

Les mesures de résistances ont été réalisées sur des éprouvettes cubiques (10 x 10 x 10 cm). La mesure à 24 heures pour la formulation 18 est une moyenne de deux résultats.

15

Exemple 7 (comparatif)

Les formulations présentées dans le tableau 10 sont des formulations dites "non-fonctionnelles", c'est-à-dire qu'elles ne permettent pas d'obtenir les résistances souhaitées (résistances à la compression supérieures à 0,4 MPa, à 3 heures ; et supérieures à 30 MPa, à 28 jours, pour des températures de mise en œuvre allant de +5°C à +35°C) dans le cadre de la présente invention.

25 Trois formulations ont été réalisées afin de démontrer que la source de sulfates ayant une solubilité inférieure à 4 g.L⁻¹ présente dans le ciment de type Portland (tableau n°2) n'est pas suffisante pour permettre d'obtenir une accélération du durcissement et de la prise (formulations sans ajout d'anhydrite).

Une dernière formulation (22) permet de comparer l'accélérateur selon la présente invention avec un accélérateur de l'art antérieur, Sigunit 49 AF (Sika).

30

Formulation n°	19 (comp.)	20 (comp.)	21 (comp.)	22 (comp.)
Ciment CEM I 52.5 N PM ES "HRC" (Beaucaire)	240			
Ciment CEM I 52.5 N PM ES "HRC" (Gaurain)		240	240	240
Sable Wasselone	722	726	722	726
Eau/Ciment	0,45	0,45	0,45	0,45
Rapport Accélérateur/Ciment	0,16	0,14	0,16	0,14
Clinker sulfo-alumineux (%)	30	30	30	
Sulfate d'aluminium (%)	70	70	70	
Anhydrite (%)	0	0	0	
C\$/C₄A₃\$ (molaire)	0	0	0	-
A\$/C₄A₃\$ (molaire)	3,88	3,88	3,88	-
Sigunit 49 AF	-	-	-	100
Température 5°C				
Rc (MPa) 3 heures	0,60	1,81	-	1,02
Rc (MPa) 7 jours	11,69	-	-	15,01
Rc (MPa) 28 jours	15,61	37,70	-	19,54
Température 20°C				
Rc (MPa) 3 heures	-	-	4,11	-
Rc (MPa) 7 jours	-	-	12,45	-
Rc (MPa) 28 jours	-	-	12,62	-
Température 35°C				
Rc (MPa) 3 heures	1,72	3,49	-	3,18
Rc (MPa) 7 jours	13,46	-	-	4,02
Rc (MPa) 28 jours	14,09	8,12	-	5,62

Tableau 10

Formulation 19 (comparatif)

L'accélérateur utilisé dans la formulation 19 comprend 30 % de clinker sulfo-alumineux, 70 % de sulfate d'aluminium, et pas d'anhydrite micronisée (pourcentages massiques).

La formulation 19 utilise un ciment Portland provenant de Beaucaire.

On observe que les valeurs de résistances à 28 jours sont la moitié de celles qui étaient attendues. Cette formulation est considérée comme "non fonctionnelle" car les résistances mécaniques obtenues à 5°C ou 35°C sont inférieures à 30 MPa.

Formulation 20 (comparatif)

L'accélérateur utilisé dans la formulation 20 comprend 30 % de clinker sulfo-alumineux, 70 % de sulfate d'aluminium, et pas d'anhydrite micronisée (pourcentages massiques).

La formulation 20 utilise un ciment Portland provenant de Gaurain et une proportion d'accélérateur par rapport au ciment Portland de 0,14.

20

On observe que les résistances à 28 jours sont acceptables à basse température, mais beaucoup trop faibles à 35°C. Elles sont inférieures aux 30 MPa requis.

Formulation 21 (comparatif)

L'accélérateur utilisé dans la formulation 21 comprend 30 % de clinker sulfo-alumineux, 70 % de sulfate d'aluminium, et pas d'anhydrite micronisée (pourcentages massiques).

La formulation 21 est comparable à la formulation 19, à l'exception du ciment utilisé dont la nature varie. La formulation 21 utilise un ciment Portland provenant de Gaurain.

- 5 On observe que les résistances à 28 jours sont trop faibles à 20°C et inférieures aux 30 MPa requis. Le changement de la nature du CEM I ne permet pas d'obtenir les performances requises de 30 MPa en résistance à la compression à 28 jours.

Formulation 22 (comparatif)

- 10 La formulation 22 comprend un accélérateur de durcissement commercialisé sous le nom Sigunit 49 AF par la société SIKA, à la place de l'accélérateur selon la présente invention.

- 15 La formulation 22 utilise une proportion d'accélérateur par rapport au ciment Portland de 0,14.

- On observe que les résistances à 28 jours sont faibles à basse température. Les résistances sont également beaucoup trop faibles à 28 jours à haute température. A 35°C, elles se stabilisent très rapidement à des valeurs très faibles : de l'ordre de 5
20 MPa à partir de 7 jours.

REVENDECATIONS

1. Accélérateur de prise et de durcissement de liants hydrauliques comprenant les proportions massiques suivantes :
 - 5 - de 25 à 35 % d'au moins un clinker sulfoalumineux,
 - de 45 à 55 % d'au moins une source de sulfates ayant une solubilité supérieure à 4 g.L^{-1} dans l'eau à 20°C , et
 - de 10 à 20 % d'au moins une source de sulfates ayant une solubilité inférieure à 4 g.L^{-1} dans l'eau à 20°C ,
- 10 ledit clinker contenant des composés minéralogiques de type aluminates de calcium.

2. Accélérateur de prise et de durcissement selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits composés minéralogiques de type aluminates de calcium contenus dans ledit clinker, sont sélectionnés parmi la Yeelimite (C4A3\$), la Mayenite
15 (C12A7), le mono aluminat de calcium (CA), l'aluminoferrite tétracalcique (C4AF), l'aluminat tricalcique (C3A), ou une combinaison de plusieurs de ces composés ; de préférence une combinaison de Yeelimite et de un ou plusieurs autres composés minéralogiques de type aluminates de calcium.

- 20 3. Accélérateur de prise et de durcissement selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ladite au moins une source de sulfates ayant une solubilité inférieure à 4 g.L^{-1} est choisie parmi le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), l'anhydrite (CaSO_4), ou un mélange de ceux-ci.

- 25 4. Accélérateur de prise et de durcissement selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite au moins une source de sulfates ayant une solubilité supérieure à 4 g.L^{-1} est choisie parmi le sulfate d'aluminium dodéca à octadéca

hydraté ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 12 à 18 H_2O), du sulfate de fer tétra à hepta hydraté ($\text{Fe}(\text{SO}_4)$, 4 à 7 H_2O), du plâtre ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) ou un mélange de ceux-ci.

- 5 5. Accélérateur de prise et de durcissement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,

caractérisé en ce que le rapport molaire entre ladite source de sulfates ayant une solubilité inférieure à 4 g.L^{-1} , et lesdits composés minéralogiques de type aluminates de calcium, est compris entre 0,3 et 55, de préférence entre 0,4 et 12.

- 10 6. Accélérateur de prise et de durcissement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,

caractérisé en ce que le rapport molaire entre ladite source de sulfates ayant une solubilité supérieure à 4 g.L^{-1} , et lesdits composés minéralogiques de type aluminates de calcium, est compris entre 0,15 et 27, de préférence entre 0,3 et 10.

15

7. Accélérateur de prise et de durcissement selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que

-le clinker est un clinker sulfoalumineux contenant plus de 30 % massique de Yeelimite ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$), de préférence 50 à 70 % massique de Yeelimite, et

- 20 -ladite source de sulfates ayant une solubilité supérieure à 4 g.L^{-1} est du sulfate d'aluminium, et

-ladite source de sulfates ayant une solubilité inférieure à 4 g.L^{-1} est du gypse ou de l'anhydrite.

- 25 8. Composition cimentaire renfermant un liant hydraulique, un accélérateur de prise et de durcissement selon l'une quelconque des revendications précédentes, et éventuellement de l'eau.

9. Composition cimentaire selon la revendication 8,

caractérisé en ce que ledit liant hydraulique est un liant de type Portland, choisi parmi les CEM I, II, III, IV ou V, préférentiellement un CEM I, plus particulièrement un CEM I PMES.

- 5 10. Composition cimentaire selon les revendications 8 et 9,
caractérisée en ce que le rapport massique entre ledit accélérateur de prise et de durcissement et ledit liant hydraulique est de 0,1 à 0,2 ; de préférence de 0,14 à 0,18, de préférence encore 0,15 à 0,17.
- 10 11. Composition cimentaire selon l'une quelconque des revendications 8 à 10,
caractérisée en ce que ladite composition cimentaire contient, en plus dudit accélérateur de prise et de durcissement et dudit liant hydraulique, un ou plusieurs adjuvants, choisi parmi les superplastifiants, et/ou les retardateurs de prise.
- 15 12. Utilisation d'une composition cimentaire tel que définie dans l'une quelconque des revendications 8 à 11, en mélange avec des granulats fins, des gros granulats d'un diamètre maximal inférieur à 12 mm, éventuellement des granulats très fins, de l'eau, et éventuellement des adjuvants, pour obtenir un béton projeté.
- 20 13. Utilisation d'une composition cimentaire selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, en mélange avec des granulats fins, de l'eau, éventuellement des granulats très fins, et éventuellement des adjuvants, pour obtenir un mortier de scellement ou de calage.
- 25 14. Utilisation d'une composition cimentaire selon l'une quelconque des revendications 8 à 11,
caractérisée en ce qu'elle est mise en œuvre dans une gamme de température comprise entre 5°C et 35°C environ.

15. Béton ou mortier renfermant une composition cimentaire selon l'une quelconque des revendications 8 à 11 et mis en œuvre à des températures comprises entre 5 et 35°C,

caractérisé en ce qu'il présente une résistance mécanique à la compression à 3
5 heures supérieure à 0,4 MPa, notamment 1 MPa, préférentiellement 2 MPa, et une résistance mécanique à la compression à 28 jours supérieure à 30 MPa.

Abrégé

5 **ACCELERATEUR DE PRISE ET DE DURCISSEMENT DE LIANTS HYDRAULIQUES
ET COMPOSITION CIMENTAIRE RENFERMANT LEDIT ACCELERATEUR**

Accélérateur de prise et de durcissement de liants hydrauliques comprenant les proportions massiques suivantes :

- de 25 à 35 % d'au moins un clinker sulfoalumineux,
- 10 - de 45 à 55 % d'au moins une source de sulfates ayant une solubilité supérieure à 4 g.L^{-1} dans l'eau à 20°C , et
- de 10 à 20 % d'au moins une source de sulfates ayant une solubilité inférieure à 4 g.L^{-1} dans l'eau à 20°C ,

ledit clinker contenant des composés minéralogiques de type aluminates de calcium.

- 15 La composition cimentaire renfermant ledit accélérateur de prise et de durcissement peut être mise en œuvre à des températures allant de 5°C à 35°C , et utilisée pour obtenir un béton projeté, ou un mortier de scellement ou de calage ayant des résistances mécaniques à la compression améliorées.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 775251
FR 1262227

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DE 42 13 401 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KK [JP]) 28 octobre 1993 (1993-10-28)	1-4, 8-12, 15, 16	C04B22/00 C04B28/04 C04B40/0039 C04B40/0039 C04B40/0039 C04B28/16 C04B28/04 C04B28/16 C04B40/0039 C04B2103/12 C04B2103/14 C04B2111/00155 C04B2111/70
A	* page 3, ligne 14-39 * * page 4, ligne 10-28 * * page 8; exemple 2; tableau 3 *	5-7	
X	DE 195 01 100 A1 (PRO MINERAL GES [DE]; READYMIX ZEMENTWERKE [DE]; SICOWA VERFAHRENSTECH) 18 juillet 1996 (1996-07-18) * colonne 3, ligne 5-10, 45-46, 47-62 * * colonne 4, ligne 32-54 *	9-16	
X	DATABASE WPI Week 200849 Thomson Scientific, London, GB; AN 2008-H67536 XP002712395, -& JP 2008 162837 A (UBE IND LTD) 17 juillet 2008 (2008-07-17) * abrégé * * alinéas [0009] - [0013], [0018], [0044] *	9-12, 15, 16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C04B
X	EP 0 211 194 A1 (ISPO GMBH [DE] SICOWA VERFAHRENSTECH [DE]) 25 février 1987 (1987-02-25) * pages 3-5; revendications; exemple *	9-12	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 septembre 2013		Theodoridou, K	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 775251
FR 1262227

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118 22 février 1993 (1993-02-22), Columbus, Ohio, US; abstract no.: 65671u, Y. Tanaka et al: "Temperature change-insensitive rapid-setting compositions", page 373, XP000353396 * abrégé * & JP H04 305043 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 28 octobre 1992 (1992-10-28) -----	1,3-5,9, 10,12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	JP H10 330140 A (CHICHIBU ONODA CEMENT CORP; ONODA CO) 15 décembre 1998 (1998-12-15) * alinéas [0005], [0006], [0010], [0016], [0021] - [0023] * -----	1-14	
A	EP 0 657 398 A1 (SIKA AG [CH]) 14 juin 1995 (1995-06-14) * page 4, ligne 50-53; revendications * * page 5, ligne 19-24 * * page 6, ligne 29-34 * -----	1-16	
A	FR 2 792 629 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 27 octobre 2000 (2000-10-27) * revendications * -----	1-16	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 septembre 2013		Theodoridou, K	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

3

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1262227 FA 775251**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 09-09-2013
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 4213401	A1	28-10-1993	DE 4213401 A1	28-10-1993
			JP 2631764 B2	16-07-1997
			JP H04160042 A	03-06-1992
DE 19501100	A1	18-07-1996	AUCUN	
JP 2008162837	A	17-07-2008	JP 4816449 B2	16-11-2011
			JP 2008162837 A	17-07-2008
EP 0211194	A1	25-02-1987	DE 3527979 A1	12-02-1987
			EP 0211194 A1	25-02-1987
JP H10330140	A	15-12-1998	AUCUN	
EP 0657398	A1	14-06-1995	AT 153010 T	15-05-1997
			CA 2137309 A1	07-06-1995
			CH 686513 A5	15-04-1996
			DE 69403183 D1	19-06-1997
			DE 69403183 T2	09-10-1997
			DK 657398 T3	15-12-1997
			EP 0657398 A1	14-06-1995
			ES 2102757 T3	01-08-1997
			GR 3024213 T3	31-10-1997
			JP 2930529 B2	03-08-1999
			JP H0848553 A	20-02-1996
			NO 944681 A	07-06-1995
			US 5560774 A	01-10-1996
FR 2792629	A1	27-10-2000	AU 4409900 A	10-11-2000
			FR 2792629 A1	27-10-2000
			WO 0064833 A1	02-11-2000



OPINION ÉCRITE SUR LA BREVETABILITÉ DE L'INVENTION

FA775251	Date de dépôt (jour/mois/année) 18.12.2012	Date de priorité (jour/mois/année)	N° d'enregistrement national FR1262227
Classification internationale des brevets (CIB) C04B22/00 C04B28/04			
Déposant CIMENTS FRANCAIS			
La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants : ☒ Point I Base de l'opinion ☐ Point II Priorité ☐ Point III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle ☐ Point IV Absence d'unité de l'invention (Article L. 612-4 du Code de la Propriété Intellectuelle) ☒ Point V Opinion motivée (Article R. 612-57 du Code de la Propriété Intellectuelle) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration ☐ Point VI Certains documents cités ☐ Point VII Irrégularités dans la demande ☐ Point VIII Observations relatives à la demande			
		Examineur Theodoridou, K	

OPINION ÉCRITE

N° d'enregistrement
national

FR1262227

Point I Base de l'opinion

Cette opinion a été établie sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche.

Point V Opinion motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications	7
	Non : Revendications	1-6, 8-16
Activité inventive	Oui : Revendications	
	Non : Revendications	1-16
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications	1-16
	Non : Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Ad point V

Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Il est fait référence aux documents suivants :

- D1 DE 42 13 401 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KK [JP]) 28 octobre 1993
- D2 DE 195 01 100 A1 (PRO MINERAL GES [DE]; READYMIX ZEMENTWERKE [DE]; SICOWA VERFAHRENSTECH) 18 juillet 1996
- D3 DATABASE WPI
Week 200849
Thomson Scientific, London, GB;
AN 2008-H67536
& JP 2008 162837 A (UBE IND LTD) 17 juillet 2008 (2008-07-17)
- D4 EP 0 211 194 A1 (ISPO GMBH [DE] SICOWA VERFAHRENSTECH [DE])
25 février 1987 (1987-02-25)
- D5 CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118 22 février 1993 (1993-02-22),
Columbus, Ohio, US;
abstract no.: 65671u,
Y.Tanaka et al: "Temperature change-insensitive rapid-setting compositions",
page 373, XP353396 ;
& JP H04 305043 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 28 octobre 1992
- D6 JP H10 330140 A (CHICHIBU ONODA CEMENT CORP) 15 décembre
1998 (1998-12-15)

1 Nouveauté

La présente demande ne remplit pas les conditions de brevetabilité, l'objet des revendications 1-6,8-16 n'étant pas nouveau.

- 1.1 Le document D1 divulgue un additif pour liants hydrauliques pour accélérer la prise et le durcissement et augmenter la résistance mécanique qui comprend un aluminat de calcium (page 4, lignes 10-24; page 8, exemple 2, tableau 3), un mélange de sources de sulfates: sulfate de calcium anhydrite insoluble qui est le choix préféré (page 3, lignes 14-21; additif A1) et un sulfate d'aluminium (page 3, lignes 26-39).

Le matériau montre des propriétés de résistance à courte terme améliorées.

Par conséquent le document D1 divulgue toutes les caractéristiques des revendications 1-4, 8-12, 15, 16, dont le sujet n'est pas nouveau.

- 1.2 Le document D2 divulgue (colonne 3, ligne 5-10, 45-46, 47-62; colonne 4, ligne 32-54) une composition cimentaire comprenant
- un liant hydraulique (ciment Portland et préféremment du ciment Portland riche en aluminates- colonne 3, lignes 45, 46),
 - un aluminat (colonne 3, ligne 18),
 - un mélange de sources de sulfates : un sulfate de calcium dihydrate (gypse) peu soluble et un sulfate d'aluminium avec une solubilité plus haute (colonne 3, lignes 47-61).

La composition montre une prise accélérée et de haute résistance à courte terme et peut être utilisée pour obtenir un béton projeté. La prise accélérée prend lieu même à températures basses (colonne 4, lignes 15-36).

Par conséquent le document D2 divulgue toutes les caractéristiques des revendications 9-16 dont le sujet n'est pas nouveau.

- 1.3 Le document D3 divulgue une composition cimentaire comprenant
- un liant hydraulique (ciment Portland),
 - un ciment aluminat (l'exemple [0044] de la traduction anglaise utilise de ciment Fondu de Lafarge dont la phase principale est le mono aluminat de calcium)
 - un mélange de sources de sulfates:
 - un sulfate de calcium (choisi parmi le hemihydrate, anhydrite, dihydrate; l'exemple [0044] utilise de sulfate de calcium anhydrite),
 - comme accélérateur le sulfate d'aluminium.

Bien que aucune référence est faite aux solubilités des composés sulfates, celles-ci sont bien connues, ce qui fait évident que le document D3 utilise deux sources de sulfates de solubilités différentes.

Par conséquent le document D3 divulgue toutes les caractéristiques des revendications 9-12, 15, 16 dont le sujet n'est pas nouveau.

- 1.4 Le document D4 divulgue également une composition cimentaire comprenant un liant hydraulique, notamment du ciment Portland, un ciment aluminé, un mélange de sources de sulfates: un sulfate de calcium anhydrite II et un sulfate de calcium hemihydrate (voir revendications, exemple, pages 3-5). Par conséquent le document D4 divulgue toutes les caractéristiques des revendications 9-12, dont le sujet n'est pas nouveau.
- 1.5 Le document D5 divulgue un accélérateur de prise pour compositions hydrauliques comprenant un aluminé de calcium, un anhydrite II, un carbonate et un sulfate d'aluminium. Le document D5 divulgue alors toutes les caractéristiques des revendications 1,3-5,9,10,12 dont le sujet n'est pas nouveau.
- 1.6 Le document D6 divulgue un accélérateur de pour compositions cimentaires comprenant un aluminé d'aluminium, un clinker sulfoaluminé de calcium, de l'anhydrite ([005],[006],[0010],[0016],[0021]-[0023] de la traduction automatique en anglais issue de l'office japonais). Le document D6 divulgue alors toutes les caractéristiques des revendications 1-6,8,9-14 dont le sujet n'est pas nouveau.
- 2 La revendication dépendante 7 ne semble pas contenir de caractéristiques qui satisfassent aux exigences de nouveauté et/ou d'activité inventive en étant combinée aux caractéristiques de l'une quelconque des revendications auxquelles ladite revendication dépendante est liée.

Veillez noter que les ouvrages de la littérature non-brevets qui sont cités, par exemple les documents scientifiques ou techniques, etc., peuvent être protégés par des droits d'auteur et/ou toute autre protection des écrits prévue par les législations applicables. Les textes ainsi protégés ne peuvent être reproduits ni utilisés dans d'autres publications électroniques ou imprimées, ni rediffusés sans l'autorisation expresse du titulaire du droit d'auteur.

XS

CPRTFR