

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication : 2 949 112

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 09 03985

51 Int Cl⁸ : C 04 B 24/04 (2006.01), C 04 B 7/32, 28/06, 103/10

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 17.08.09.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 18.02.11 Bulletin 11/07.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : LAFARGE Société anonyme — FR.

72 Inventeur(s) : WALENTA GUNTER, GARTNER
ELLIS et MORIN VINCENT.

73 Titulaire(s) : LAFARGE Société anonyme.

74 Mandataire(s) : LAFARGE.

54 ADDITIFS POUR LIANT HYDRAULIQUE A BASE DE CLINKER BELITE - CALCIUM - SULPHOALUMINEUX -
FERRITE (BCSAF).

57 La présente invention a pour objet une composition
comprenant au moins, en % exprimé en masse par rapport
à la masse totale de composition,
- de 0,01 à 3 % d'acide polycarboxylique ou un de ses
sels ledit acide polycarboxylique comprenant de 2 à 4 grou-
pes carboxyle par molécule; et
- de 97 à 99,99 % d'un clinker Belite-Calcium-Sulphoa-
lumineux-Ferrite (BCSAF).

FR 2 949 112 - A1



ADDITIFS POUR LIANT HYDRAULIQUE A BASE DE CLINKER BELITE-CALCIUM-SULPHOALUMINEUX-FERRITE (BCSAF)

La présente invention se rapporte à une composition comprenant un clinker Belite-Calcium-Sulphoalumineux-Ferrite (BCSAF) avec au moins un acide polycarboxylique ou un de ses sels, à son utilisation pour la préparation de liants hydrauliques, à un ciment comprenant ledit clinker, ainsi qu'à l'utilisation d'acide polycarboxylique ou un de ses sels pour augmenter les résistances mécaniques de liants hydrauliques.

Les clinkers BCSAF sont des clinkers à faible teneur en alite ou absence d'alite, qui est une des phases minéralogiques des clinkers traditionnels du type Portland. L'alite est une forme impure de trisilicate de calcium, Ca_3SiO_5 , que l'on écrit sous la forme conventionnelle C_3S .

Pour la suite de l'exposé de l'invention, les notations abrégées suivantes seront utilisées, sauf indication contraire explicite, pour désigner les composants minéralogiques du ciment :

- 15 - C représente CaO (chaux),
- A représente Al_2O_3 (alumine),
- F représente Fe_2O_3 ,
- S représente SiO_2 (silice),
- \$ représente SO_3 ,
- 20 - H représente H_2O (eau).

Ces clinkers BCSAF présentent en outre comme avantage de réduire significativement les émissions de CO_2 comparativement à la fabrication des clinkers du type Portland. Des ciments ont été développés par les industriels, à partir de ces clinkers BCSAF, ce sont des ciments BCSAF.

25 Cependant il est devenu nécessaire de produire des ciments BCSAF à base de clinkers BCSAF dont les résistances mécaniques sont augmentées à quantité de clinker identique.

De plus, il est usuel au cours de la production de ciments BCSAF d'ajouter au clinker BCSAF du calcaire communément appelé filler calcaire (CaCO_3). Ce calcaire permet de réduire la quantité de clinker dans le ciment, et donc de diminuer les émissions de CO_2 .

Or le calcaire a pour inconvénient de présenter de faibles propriétés hydrauliques et aussi de freiner l'acquisition de la résistance mécanique du ciment BCSAF après sa prise.

35 Aussi le problème que se propose de résoudre l'invention est de trouver un moyen pour améliorer l'acquisition des résistances mécaniques après la prise des ciments BCSAF contenant ou non du calcaire.

De manière inattendue, les inventeurs ont mis en évidence qu'il est possible de mélanger au moins un acide polycarboxylique ou un de ses sels avec un clinker BCSAF, tout en conservant et / ou en augmentant les résistances mécaniques, notamment à long terme (28 jours).

5 Dans ce but la présente invention propose une composition comprenant au moins, en % exprimé en masse par rapport à la masse totale de composition,

- de 0,01 à 3 % d'acide polycarboxylique ou un de ses sels ledit acide polycarboxylique comprenant de 2 à 4 groupes carboxyle par molécule; et
- de 97 à 99,99 % d'un clinker Belite-Calcium-Sulphoalumineux-Ferrite (BCSAF) comprenant au moins en % exprimé en masse par rapport à la masse totale de clinker BCSAF

- 10
 - de 5 à 30 %, de phase aluminoferrite calcique d'une composition correspondant à la formule générale $C_2A_xF_{(1-x)}$, avec X compris de 0,2 à 0,8 ;
 - 15
 - de 10 à 35 %, de phase sulfoaluminate de calcium « ye'elinite » C_4A_3S ,
 - de 40 à 75 % de bélite (C_2S),
 - de 0,01 à 10 % d'une ou plusieurs phases mineures choisies parmi les sulfates de calcium, les sulfates alcalins, la perovskite, la géhlénite, la chaux libre et la périclase, et/ou une phase vitreuse,
- 20 et dont le total des pourcentages de ces phases est supérieur ou égal à 97%.
- et en ce qu'il contient un ou plusieurs éléments secondaires choisis parmi le soufre, le magnésium, le sodium, le potassium, le bore, le phosphore, le zinc, le manganèse, le titane, le fluor, le chlore, l'aluminium.

- L'invention a également pour objet un ciment comprenant au moins
- 25 - de 30 à 99,9 % d'une composition telle que décrite ci-dessus; et
 - de 0,1 à 40 % de sulfate de calcium, % en masse par rapport à la masse totale de ciment;
 - de 0,1 à 70 % d'additions minérales, % en masse par rapport à la masse totale de ciment.

30 L'invention concerne également un béton ou un mortier comprenant au moins un ciment BCSAF et au moins un acide polycarboxylique ou un de ses sels ledit acide polycarboxylique comprenant de 2 à 4 groupes carboxyle par molécule.

L'invention concerne aussi l'utilisation d'au moins un acide polycarboxylique ou un de ses sels ledit acide polycarboxylique comprenant de 2 à 4 groupes carboxyle par

35 molécule pour augmenter la résistance mécanique des ciments BCSAF après leur prise.

Enfin l'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un béton ou d'un mortier comprenant une étape de mélange d'un ciment BCSAF avec des granulats, de l'eau, au moins un acide polycarboxylique ou un de ses sels ledit acide

polycarboxylique comprenant de 2 à 4 groupes carboxyle par molécule, et éventuellement des additifs.

L'invention offre au moins un des avantages déterminants décrits ci-après.

Avantageusement, les ciments selon l'invention présentent des résistances
5 mécaniques élevée à long terme, en particulier après 28 jours.

L'invention offre comme avantage que le clinker BC SAF peut être mélangé avec du calcaire afin de réduire la quantité de clinker dans le ciment, sans freiner l'acquisition des résistances mécaniques, ou sans perdre les résistances mécaniques du ciment après sa prise.

10 L'invention offre comme autre avantage que l'acide polycarboxylique utilisé selon l'invention permet en outre de fluidifier la pâte de ciment BC SAF.

L'invention offre comme autre avantage que les compositions selon l'invention satisfont ou surpassent les performances requises dans les applications des bétons modernes actuels.

15 Enfin l'invention a pour avantage de pouvoir être mise en œuvre dans toutes industries, notamment l'industrie du bâtiment, l'industrie cimentière, et dans l'ensemble des marchés de la construction (bâtiment, génie civil ou usine de préfabrication).

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront clairement à la lecture de la description et des exemples donnés à titre purement illustratifs et non
20 limitatifs qui vont suivre.

Par l'expression « liant hydraulique », on entend selon la présente invention tout composé ayant la propriété de s'hydrater en présence d'eau et dont l'hydratation permet d'obtenir un solide ayant des caractéristiques mécaniques. Le liant hydraulique selon l'invention peut en particulier être un ciment.

25 Par le terme « béton », on entend un mélange de liants hydrauliques, de granulats, d'eau, éventuellement d'additifs, et éventuellement d'additions minérales comme par exemple le béton hautes performances, le béton très hautes performances, le béton autoplaçant, le béton autonivelant, le béton autocompactant, le béton fibré, le béton prêt à l'emploi ou le béton coloré. Par le terme « béton », on entend également
30 les bétons ayant subi une opération de finition telle que le béton bouchardé, le béton désactivé ou lavé, ou le béton poli. On entend également selon cette définition le béton précontraint. Le terme « béton » comprend les mortiers, dans ce cas précis le béton comprend un mélange de liant hydraulique, de sable, d'eau et éventuellement d'additifs et éventuellement d'additions minérales. Le terme « béton » selon l'invention désigne
35 indistinctement le béton frais ou le béton durci.

Par le terme « granulats », on entend selon l'invention des graviers, des gravillons du sable, des granulats légers et / ou des granulats artificiels.

Par l'expression « additions minérales », on entend selon l'invention les laitiers (tels que définis dans la norme « Ciment » NF EN 197-1 paragraphe 5.2.2), les laitiers d'aciérie, les matériaux pouzzolaniques (tels que définis dans la norme « Ciment » NF EN 197-1 paragraphe 5.2.3), les cendres volantes (telles que définies dans la norme « Ciment » NF EN 197-1 paragraphe 5.2.4), les schistes calcinés (tels que définis dans la norme « Ciment » NF EN 197-1 paragraphe 5.2.5), les calcaires (tels que définis dans la norme « Ciment » NF EN 197-1 paragraphe 5.2.6) ou encore les fumées de silices (telles que définies dans la norme « Ciment » NF EN 197-1 paragraphe 5.2.7) ou leurs mélanges.

10 Par le terme « clinker », on entend selon l'invention le produit obtenu après cuisson (la clinkerisation) d'un mélange (le cru) composé, entre autres par exemple de calcaire et par exemple d'argile.

Par l'expression « ciment Portland », on entend selon l'invention un ciment de type CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV ou CEM V selon la la norme « Ciment » NF EN 197-1.

15 Par l'expression « clinker Portland », on entend selon l'invention un clinker tel que défini dans la norme « Ciment » NF EN 197-1.

Par l'expression « ciment BCSAF », on entend selon l'invention un ciment comprenant au moins un clinker BCSAF et au moins une source de sulfate de calcium.

20 Par le terme « clinker BCASF », on entend selon l'invention un clinker qui peut être obtenu selon le procédé décrit dans la demande WO 2006/018569 ou encore un clinker comprenant au moins en % exprimé en masse par rapport à la masse totale de clinker BCSAF

- 25
 - de 5 à 30 %, de phase aluminoferrite calcique d'une composition correspondant à la formule générale $C_2A_xF_{(1-x)}$, avec X compris de 0,2 à 0,8 ;
 - de 10 à 35 %, de phase sulfoaluminate de calcium « ye'elinite » C_4A_3S ,
 - de 40 à 75 % de bélite (C_2S),
 - de 0,01 à 10 % d'une ou plusieurs phases mineures choisies parmi les sulfates de calcium, les sulfates alcalins, la perovskite, la géhlénite, la chaux libre et la périclase, et/ou une phase vitreuse,
- 30 et dont le total des pourcentages de ces phases est supérieur ou égal à 97%.
- et en ce qu'il contient un ou plusieurs éléments secondaires choisis parmi le soufre, le magnésium, le sodium, le potassium, le bore, le phosphore, le zinc, le manganèse, le titane, le fluor, le chlore, l'aluminium.

35 Par le terme « phase », on entend selon l'invention une phase minéralogique.

Par le terme « élément », on entend selon l'invention un élément chimique selon la classification périodique des éléments.

Par les termes suivants, on entend selon la présente invention :

- C₃S: Silicate tricalcique impur (Ca₃SiO₅) : (Alite) 3(CaO)•(SiO₂)
- C₂S: Silicate bicalcique impur (Ca₂SiO₄) : (Belite) 2(CaO)•(SiO₂)
- C₃A: Aluminate tricalcique (Ca₃Al₂O₆) : (Aluminate) 3(CaO)•(Al₂O₃)
- C₄AF: Ferro-aluminate tétracalcique (Ca₄Al₂Fe₂O₁₀) : (Ferrite ou aluminoferrite ou brownmillerite) 4(CaO)•(Al₂O₃)•(Fe₂O₃), ou plus généralement un composé de formule générale 2(CaO)•x(Al₂O₃)•(1-x)(Fe₂O₃) avec X de 0,2 à 0,8
- C₄A₃\$, : sulfoaluminate de calcium « ye'elinite » 4(CaO)•3(Al₂O₃) •(SO₃)
- Calcaire (limestone) : CaCO₃
- Gypse : CaSO₄•2(H₂O) ;
- Sulfate de calcium semihydrate (plâtre) : CaSO₄•0.5H₂O ;
- Sulfate de calcium anhydre (anhydrite) : CaSO₄;
- Périclase : MgO ;
- Silice ou quartz : SiO₂.

Par le terme « argile », on entend selon la présente invention une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, qui présentent une structure feuilletée (phyllosilicates), ou bien une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite).

Par le terme « prise », on entend selon la présente invention le passage à l'état solide par réaction chimique d'hydratation du liant hydraulique. La prise est généralement suivi par la période de durcissement.

Par le terme « durcissement », on entend selon la présente invention l'acquisition des propriétés mécaniques d'un liant hydraulique, après la fin de la prise.

Par l'expression « éléments pour le domaine de la construction », on entend selon la présente invention tout élément constitutif d'une construction comme par exemple un sol, une chape, une fondation, un mur, une cloison, un plafond, une poutre, un plan de travail, un pilier, une pile de pont, un parpaing, un tuyau, un poteau, une corniche, un élément de voirie (par exemple une bordure de trottoir), une tuile, un élément d'assainissement.

Tout d'abord la présente invention a pour objet une composition comprenant au moins, en % exprimé en masse par rapport à la masse totale de composition,

- de 0,01 à 3 % d'acide polycarboxylique ou un de ses sels ledit acide polycarboxylique comprenant de 2 à 4 groupes carboxyle par molécule; et
- de 97 à 99,99 % d'un clinker Belite-Calcium-Sulphoalumineux-Ferrite (BCSAF) comprenant au moins en % exprimé en masse par rapport à la masse totale de clinker BCSAF
 - de 5 à 30 %, de phase aluminoferrite calcique d'une composition correspondant à la formule générale C₂A_xF_(1-x), avec X compris de 0,2 à 0,8 ;

- de 10 à 35 %, de phase sulfoaluminate de calcium « ye'elinite » C_4A_3S ,
 - de 40 à 75 % de bélite (C_2S),
 - de 0,01 à 10 % d'une ou plusieurs phases mineures choisies parmi les sulfates de calcium, les sulfates alcalins, la perovskite, la géhlénite, la chaux libre et la périclase, et/ou une phase vitreuse,
- 5 et dont le total des pourcentages de ces phases est supérieur ou égal à 97%, de préférence supérieur ou égal à 98 %, plus préférentiellement supérieur ou égal à 99 %, encore plus préférentiellement égal à 100%,
- et en ce qu'il contient un ou plusieurs éléments secondaires choisis parmi
- 10 le soufre, le magnésium, le sodium, le potassium, le bore, le phosphore, le zinc, le manganèse, le titane, le fluor, le chlore, l'aluminium.

De préférence, la composition selon l'invention comprend de 0,01 à 3 % d'acide polycarboxylique, plus préférentiellement de 0,03 à 1 %, encore plus préférentiellement

15 de 0,1 à 0,5 %, % en masse par rapport à la masse totale de composition.

Avantageusement, la composition selon l'invention comprend au moins un acide polycarboxylique ou un de ses sels choisi parmi l'acide citrique, l'acide malonique, l'acide malique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide oxalique, l'acide maléique, l'acide tartrique, l'acide succinique, l'acide ascorbique, l'acide glutamique ou leurs

20 mélanges.

De préférence, la composition selon l'invention comprend au moins un acide polycarboxylique ou un de ses sels choisi parmi l'acide citrique, l'acide malique, l'acide ascorbique, l'acide oxalique, l'acide succinique ou leurs mélanges.

Encore plus préférentiellement, la composition selon l'invention comprend au

25 moins un acide citrique ou un de ses sels.

Avantageusement, la composition selon l'invention comprend en outre une alkanolamine.

De préférence, la composition selon l'invention comprend en outre une alkanolamine choisi parmi la triethanolamine (TEA), la diethanolamine (DEA), la

30 tetrakis-hydroxy-ethyl-ethylene-diamine (THEED), ou la methyl-diethanolamine (MDEA).

Encore plus préférentiellement, la composition selon l'invention comprend en outre la diethanolamine ou la methyl-diethanolamine.

De préférence, la composition selon l'invention comprend de 97 à 99,99 % d'un

35 clinker BCSAF, plus préférentiellement de 99 à 99,97 %, encore plus préférentiellement 99,5 à 99,9 %, % en masse par rapport à la masse totale de composition.

De préférence, la composition selon l'invention comprend un clinker Belite-Calcium-Sulphoalumineux-Ferrite (BCSAF) comprenant au moins en % exprimé en masse par rapport à la masse totale de clinker BCSAF dans la composition

- 5 • de 10 à 25 %, de phase aluminoferrite calcique d'une composition correspondant à la formule générale $C_2A_xF_{(1-x)}$, avec X compris de 0,2 à 0,8 ;
- de 15 à 30%, de phase sulfoaluminate de calcium « ye'elinite » C_4A_3S ,
- de 45 à 70 % de bélite (C_2S),
- 10 • de 0,01 à 10 % d'une ou plusieurs phases mineures choisies parmi les sulfates de calcium, les sulfates alcalins, la perovskite, la géhlénite, la chaux libre et la périclase, et/ou une phase vitreuse, et dont le total des pourcentages de ces phases est supérieur ou égal à 97%, de préférence supérieur ou égal à 98 %, plus préférentiellement supérieur ou égal à 99 %, encore plus préférentiellement égal à 100%,
- 15 ▪ et en ce qu'il contient un ou plusieurs éléments secondaires choisis parmi le soufre, le magnésium, le sodium, le potassium, le bore, le phosphore, le zinc, le manganèse, le titane, le fluor, le chlore, l'aluminium.

20

Plus préférentiellement, la composition selon l'invention comprend un clinker Belite-Calcium-Sulphoalumineux-Ferrite (BCSAF) comprenant, en % exprimé en masse par rapport à la masse totale de clinker BCSAF dans la composition, au moins

- 25 • de 15 à 25 %, de phase aluminoferrite calcique d'une composition correspondant à la formule générale $C_2A_xF_{(1-x)}$, avec X compris de 0,2 à 0,8 ;
- de 20 à 30 %, de phase sulfoaluminate de calcium « ye'elinite » C_4A_3S ,
- de 45 à 60 % de bélite (C_2S),
- 30 • de 0,01 à 10 % d'une ou plusieurs phases mineures choisies parmi les sulfates de calcium, les sulfates alcalins, la perovskite, la géhlénite, la chaux libre et la périclase, et/ou une phase vitreuse, et dont le total des pourcentages de ces phases est supérieur ou égal à 97%, de préférence supérieur ou égal à 98 %, plus préférentiellement supérieur ou égal à 99 %, encore plus préférentiellement égal à 100%,
- 35 • et en ce qu'il contient un ou plusieurs éléments secondaires choisis parmi le soufre, le magnésium, le sodium, le potassium, le bore, le

phosphore, le zinc, le manganèse, le titane, le fluor, le chlore, l'aluminium.

- La composition selon l'invention comprend selon sa composition chimique de un à plusieurs éléments secondaires, en % exprimé en masse par rapport à la masse totale de clinker BCSAF dans la composition, choisis parmi le soufre, le magnésium, le sodium, le potassium, le bore, le phosphore, le zinc, le manganèse, le titane, le fluore, le chlore, l'aluminium présents préférentiellement dans les quantités suivantes:
- de 3 à 10 % de soufre exprimé en anhydride sulfurique,
 - de 0 à 5 % de magnésium exprimé en oxyde de magnésium,
 - 10 - de 0 à 5 % de sodium exprimé en oxyde de sodium,
 - de 0 à 5 % de potassium exprimé en oxyde de potassium,
 - de 0 à 3 % de bore exprimé en oxyde de bore,
 - de 0 à 7 % de phosphore exprimé en anhydride phosphorique,
 - de 0 à 5 % de zinc, manganèse, titane ou leur mélange, exprimé en oxydes de ces
 - 15 éléments,
 - de 0 à 3 % de fluorure, de chlorure, ou leur mélange, exprimé en fluorure de calcium et chlorure de calcium,
 - de 0 à 5 % d'aluminium exprimé en oxyde d'aluminium,
 - 20 la teneur totale desdits éléments secondaires étant inférieure ou égale à 20 %.

- La composition selon l'invention peut comprendre selon sa composition chimique, en % exprimé en masse par rapport à la masse totale de clinker BCSAF dans la composition, de manière préférentielle les éléments secondaires suivants :
- de 4 à 8 % de soufre exprimé en anhydride sulfurique,
 - 25 - de 1 à 4 % de magnésium exprimé en oxyde de magnésium,
 - de 0,1 à 2 % de sodium exprimé en oxyde de sodium,
 - de 0,1 à 2 % de potassium exprimé en oxyde de potassium,
 - de 0 à 2 % de bore exprimé en oxyde de bore,
 - de 0 à 4 % de phosphore exprimé en anhydride phosphorique,
 - 30 - de 0 à 3 % de zinc, manganèse, titane ou leur mélange, exprimé en oxydes de ces éléments,
 - de 0 à 1 % de fluorure, de chlorure, ou leur mélange, exprimé en fluorure de calcium et chlorure de calcium
 - de 0,1 à 2 % d'aluminium exprimé en oxyde d'aluminium.

- La composition selon l'invention peut comprendre selon sa composition chimique, en % exprimé en masse par rapport à la masse totale de clinker BCSAF dans la composition, de manière préférentielle les éléments secondaires suivants :
- de 0,2 à 1,5 % de sodium exprimé en oxyde de sodium,

- de 0,2 à 1,5 % de potassium exprimé en oxyde de potassium,
- de 0,2 à 2 % de bore exprimé en oxyde de bore,
- de 0 à 1 % de fluorure plus chlorure, ou leur mélange, exprimé en fluorure de calcium et chlorure de calcium

5 - de 0,2 à 1,5 % d'aluminium exprimé en oxyde d'aluminium.

De manière préférentielle, la composition selon l'invention peut comprendre selon sa composition chimique, en % exprimé en masse par rapport à la masse totale de clinker BC SAF dans la composition, les éléments secondaires suivants :

- de 0,2 à 2 % de bore exprimé en oxyde de bore ;
- 10 - de 0,1 à 2 % de potassium exprimé en oxyde de potassium.

D'une autre manière préférentielle, la composition selon l'invention peut comprendre selon sa composition chimique, en % exprimé en masse par rapport à la masse totale de clinker BC SAF dans la composition, les éléments secondaires suivants :

- 15 - de 0,2 à 2 % de bore exprimé en oxyde de bore ;
- de 0,1 à 2 % de sodium exprimé en oxyde de sodium.

D'une autre manière préférentielle, la composition selon l'invention peut comprendre selon sa composition chimique, en % exprimé en masse par rapport à la masse totale de clinker BC SAF dans la composition, l'élément secondaire suivant :

- 20 - de 0,2 à 2 % de bore exprimé en oxyde de bore.

D'une autre manière préférentielle, la composition selon l'invention peut comprendre selon sa composition chimique, en % exprimé en masse par rapport à la masse totale de clinker BC SAF dans la composition, les éléments secondaires suivants :

- 25 - de 0,2 à 2 % de potassium exprimé en oxyde de potassium;
- de 0,5 à 4 % de phosphore exprimé en oxyde de phosphore (P_2O_5).

D'une autre manière préférentielle, la composition selon l'invention peut comprendre selon sa composition chimique, en % exprimé en masse par rapport à la masse totale de clinker BC SAF dans la composition, les éléments secondaires

30 suivants :

- de 0,2 à 2 % de potassium exprimé en oxyde de potassium;
- de 0,5 à 4 % de phosphore exprimé en oxyde de phosphore (P_2O_5) ;
- moins de 0,1 % de bore exprimé en oxyde de bore.

35 Une source de bore convenant selon l'invention est par exemple le borax, l'acide borique ou tout autres composé contenant du bore; la source de bore peut provenir de carrières ou résulter d'un procédé industriel.

Selon une variante de l'invention, le clinker BC SAF ne comprend pas de borax, ou de bore ou de composé comprenant du bore.

De préférence la composition selon l'invention comprend, le sodium et le potassium en tant qu'éléments secondaires.

De préférence le clinker BCSAF de la composition selon l'invention ne comprend pas de phase minéralogique C_3S .

5 Un autre objet de l'invention est de proposer un procédé de fabrication d'une composition selon l'invention comprenant une étape de mise en contact d'au moins un acide polycarboxylique ou un de ses sels avec du clinker BCSAF. Ce procédé de fabrication d'une composition selon l'invention peut comprendre éventuellement une étape de broyage et/ou d'homogénéisation.

10 Le clinker Belite-Calcium-Sulphoalumineux-Ferrite (BCSAF) de la composition selon l'invention peut être obtenu selon le procédé décrit dans la demande WO 2006/018569 ou encore le clinker BCSAF peut être le même que celui décrit dans la demande WO 2006/018569.

15 Le clinker BCSAF de la composition selon l'invention peut être réalisé selon d'autres procédés et notamment de la manière suivante :

a) préparer un cru comprenant une matière première ou un mélange de matières premières capable par clinkérisation de fournir les phases $C_2A_xF_{(1-x)}$, avec X compris entre 0,2 et 0,8, phase C_4A_3F , et phase C_2S dans les proportions requises;

20 b) ajouter et mélanger au cru obtenu à l'étape a) au moins un additif d'apport d'élément secondaire choisi parmi le soufre, le magnésium, le sodium, le potassium, le bore, le phosphore, le zinc, le manganèse, le titane, le fluor, le chlore, l'aluminium ou leurs mélanges, en une quantité calculée pour que, après clinkérisation, la quantité correspondante d'éléments secondaires, exprimée comme indiquée ci-dessus, soit inférieure ou égale à 20 % en poids par rapport au poids total du clinker ; et

25 c) calciner le mélange obtenu à l'étape b) à une température comprise de 1150°C à 1400°C, de préférence de 1200°C à 1325°C, pendant au minimum 15 minutes en atmosphère suffisamment oxydante pour éviter la réduction du sulfate de calcium en dioxyde de soufre.

De préférence, les matière premières pouvant convenir pour réaliser l'étape a) sont :

30 - une source de silice comme par exemple un sable, une argile, une marne, les cendres volantes, les cendres de combustion du charbon, une pouzzolane, une fumée de silice ; la source de silice peut provenir de carrières ou résulter d'un procédé industriel ;

35 - une source de calcium comme par exemple le calcaire, la marne, les cendres volantes, les cendres de combustion du charbon, les laitiers, les pouzzolanes, les résidus de calcination des ordures ménagères ; la source de calcium peut provenir de carrières ou résulter d'un procédé industriel ;

- 5 - une source d'alumine comme par exemple une argile, une marne, les cendres volantes, les cendres de combustion du charbon, une pouzolane, une bauxite, une boue rouge d'alumine notamment une boue d'alumine provenant de déchets industriels au cours de l'extraction de l'alumine, les latérites, les anorthosites, les albites, les feldspaths ; la source d'alumine peut provenir de carrières ou résulter d'un procédé industriel ;
- une source de fer comme par exemple l'oxyde de fer, les latérites, les laitiers d'aciéries, le minerai de fer ; la source de fer peut provenir de carrières ou résulter d'un procédé industriel ;
- 10 - une source de sulfate de calcium comme par exemple du gypse, du sulfate de calcium hémihydraté (α ou β), ou encore du sulfate de calcium anhydre ; les sources de sulfate de calcium convenant selon l'invention peuvent provenir de carrière, ou résultant d'un procédé industriel.

15 La préparation du cru à l'étape a) peut être réalisée par mélange des matières premières. Les matières premières peuvent être mélangées à l'étape a) par mise en contact, comprenant éventuellement une étape de broyage et/ou d'homogénéisation. De préférence, les matières premières de l'étape a) sont éventuellement séchées avant l'étape a) ou encore éventuellement calcinées avant l'étape a).

20 Les matières premières peuvent être ajoutées séquentiellement, soit dans l'entrée principale du four, et/ou soit dans d'autres entrées du four.

De plus les résidus de combustion peuvent aussi être intégrés dans le four

Les matières premières pouvant convenir pour réaliser l'étape b) sont :

- 25 - une source de bore comme par exemple le borax, l'acide borique, le colémanite ou tout autres composé contenant du bore; la source de bore peut provenir de carrières ou résulter d'un procédé industriel ;
- une source de soufre comme par exemple un sel de sulfate ou encore le soufre présent dans le combustible utilisé pour chauffer le four, qui réagit avec les autres matières premières pendant le processus de clinkerisation et devient un composant dans le clinker final ;
- 30 - une source de magnésium comme par exemple un sel de magnésium ;
- une source de sodium comme par exemple un sel de sodium ;
- une source de potassium comme par exemple un sel de potassium ;
- une source de phosphore comme par exemple un sel de phosphore ;
- une source de zinc comme par exemple l'oxyde de zinc ;
- 35 - une source de manganèse comme par exemple l'oxyde de manganèse ;
- une source de titane comme par exemple l'oxyde de titane ;
- une source de fluor comme par exemple les sels de fluor ;
- une source de chlore comme par exemple les sels de chlore ;

- une source d'aluminium comme par exemple un sel d'aluminium; ou leurs mélanges.

Les matières premières pouvant convenir pour réaliser l'étape b) sont sous forme soit de poudre, soit de semi-solide, soit de liquide, ou soit de solide.

5 L'étape c) est une étape de calcination (clinkerisation), ce qui signifie au sens de l'invention une étape de cuisson. Par calcination, on entend au sens de l'invention la réaction entre les éléments chimique de l'étape b) qui conduit à la formation des phases minéralogiques du clinker BCSAF. Cette étape peut se réaliser dans un four de cimenterie conventionnel (par exemple un four rotatif) ou dans un autre type de four (par
10 exemple un four à passage).

De préférence, la calcination a lieu pendant au minimum 20 minutes, plus préférentiellement pendant au minimum 30 minutes, encore plus préférentiellement pendant au minimum 45 minutes.

Par atmosphère suffisamment oxydante, on entend par exemple l'air atmosphérique,
15 mais d'autres atmosphères suffisamment oxydante peuvent convenir.

L'invention a également pour objet un ciment comprenant au moins

- de 30 à 99,9 % d'une composition selon l'invention; et
- de 0,1 à 40 % de sulfate de calcium, % en masse par rapport à la masse totale de ciment;
- 20 - de 0,1 à 70 % d'additions minérales, % en masse par rapport à la masse totale de ciment.

De préférence le ciment selon l'invention comprend de 0,1 à 40 %, plus préférentiellement de 0,1 à 20 %, encore plus préférentiellement de 0,1 à 10 % de sulfate de calcium, % en masse par rapport à la masse totale de ciment.

25 Le sulfate de calcium convenant selon l'invention est de préférence du gypse naturelle ou synthétique, du sulfate de calcium semihydraté (α ou β), ou encore du sulfate de calcium anhydre. Les sulfates de calcium convenant selon l'invention peuvent provenir de carrière, ou résultant d'un procédé industriel.

De préférence le ciment selon l'invention comprend de 0,1 à 70 % d'additions
30 minérales, plus préférentiellement de 0,1 à 50 % d'additions minérales, encore plus préférentiellement de 0,1 à 30 % d'additions minérales, % en masse par rapport à la masse totale de ciment.

Selon un mode préférentiel, le ciment selon l'invention comprend au moins des additions minérales choisies parmi les laitiers (tels que définis dans la norme « Ciment »
35 NF EN 197-1 paragraphe 5.2.2), les laitiers d'aciérie, les matériaux pouzzolaniques (tels que définis dans la norme « Ciment » NF EN 197-1 paragraphe 5.2.3), les cendres volantes (telles que définies dans la norme « Ciment » NF EN 197-1 paragraphe 5.2.4)

ou les calcaires (tels que définis dans la norme « Ciment » NF EN 197-1 paragraphe 5.2.6), ou leurs mélanges.

Selon une variante de l'invention, les additions minérales préférées sont les calcaires.

5 L'ajout d'additions minérales peut se faire par homogénéisation ou par co-broyage.

Selon une variante, le ciment selon l'invention peut comprendre au moins un clinker Portland ou un ciment Portland du type CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV ou CEM V.

10 Selon une variante, le ciment selon l'invention peut comprendre des agents retardant ou accélérant la prise.

Selon une variante, le ciment selon de l'invention peut être obtenu par co-broyage de la composition selon l'invention avec la quantité adéquate de gypse ou d'autres formes de sulfate de calcium déterminées par essais ou calcul et avec éventuellement la quantité adéquate d'additions minérales, notamment du calcaire.

15 L'invention a également pour objet un béton ou un mortier comprenant au moins un ciment BC SAF et au moins un acide polycarboxylique ou un de ses sels ledit acide polycarboxylique comprenant de 2 à 4 groupes carboxyle par molécule. Ce béton selon une variante de l'invention peut être obtenu par mise en contact du ciment BC SAF avec des granulats, de l'eau, et éventuellement des additifs et/ou des additions minérales, l'eau pouvant contenir l'acide carboxylique ou ses sels. Selon ce béton, l'acide carboxylique est présent dans l'eau de gâchage ou peut être présent avec les granulats ou encore peut être présent avec les additions minérales, notamment avec le calcaire.

20 L'invention a également pour objet un béton ou un mortier comprenant au moins un ciment selon l'invention. Selon ce béton, l'acide polycarboxylique est présent avec le ciment selon l'invention.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'au moins un acide polycarboxylique ou un de ses sels ledit acide polycarboxylique comprenant de 2 à 4 groupes carboxyle par molécule pour augmenter la résistance mécanique des ciments BC SAF après leur prise.

30 L'acide polycarboxylique ou un de ses sels utilisé selon l'invention peut être mis en contact directement avec l'eau de gâchage, avec les granulats, ou les additions minérales ou le ciment.

Selon une variante de l'utilisation selon l'invention, ledit acide est présent dans l'eau de gâchage du ciment BC SAF.

35 Selon une variante de l'utilisation selon l'invention, ledit acide est présent avec les granulats ou les sables.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un béton ou d'un mortier selon l'invention comprenant une étape de mélange d'un ciment selon l'invention avec des granulats, de l'eau et éventuellement des additifs.

5 L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un béton ou d'un mortier selon comprenant une étape de mélange d'un ciment BCSAF avec des granulats, de l'eau, au moins un acide polycarboxylique ou un de ses sels ledit acide polycarboxylique comprenant de 2 à 4 groupes carboxyle par molécule, et éventuellement des additifs et/ou des addition minérales.

10 L'invention a également pour objet des éléments pour le domaine de la construction réalisés en utilisant le béton ou le mortier selon l'invention ou le ciment selon l'invention.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

15 EXEMPLES

Matériaux :

Le Clinker BCSAF est obtenu à partir de calcaire, d'argile kaolinite, de sulfate de calcium, d'oxyde de fer, dont les compositions chimiques sont indiquées dans le tableau 20 I ci-dessous et exprimées en % en masse par rapport à la masse totale :

Composition en (%)	Calcaire	Argile kaolinite	Bauxite	Anhydrite (sulfate de calcium anhydre)	Oxyde de fer
SiO ₂ tot.	0.12	47.76	6.88	0.36	1.89
Al ₂ O ₃	0.14	35.36	85.11	0.18	0.00
Fe ₂ O ₃	0.09	1.34	1.85	0.12	95.30
CaO	55.34	0.73	0.46	40.80	0.00
MgO	0.19	0.27	0.18	0.00	0.03
SO ₃	0.03	0.05	0.00	56.84	0.00
Perte au feu	44.06	12.04	0.46	1.70	2.00
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.01	0.00	0.06
TiO ₂	0.00	0.05	4.13	0.00	0.05
Mn ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.67
K ₂ O tot.	0.02	2.21	0.79	0.00	0.00
Na ₂ O tot.	0.01	0.19	0.13	0.00	0.00

Tableau I

Réalisation d'un clinker BCSAF :

25

Préparation des matières premières : Les matières premières sont préalablement broyées individuellement de façon à vérifier les caractéristiques suivantes :

- 0 % de refus à 200µm
- 10 % de refus maximum à 100µm.

5 Pesées, mélanges et homogénéisation des matières premières : Préparation du cru selon l'étape a) du procédé selon l'invention. Les pesées sont réalisées selon les proportions définies ci-après dans le tableau II et exprimées en % en masse par rapport à la masse totale du cru :

%	Calcaire	Argile kaolinite	Bauxite	Anhydrite	Oxyde de fer
Cru BCSAF	61.36	24.80	3.35	5.47	5.02

Tableau II

10

Le mélange de ces constituants est effectué après pesée des différents produits selon la séquence suivante :

- mélange manuel grossier en agitant le sac plastique contenant l'ensemble des constituants ;
- 15 - passage au tourne-jarre durant 4 h avec un mélange : 2Kg de matière + 2 Kg d'eau déminéralisée
- séchage à l'étuve pendant une nuit à 110°C
- introduction de 26,59g de Borax pour 1000g de cru obtenu à l'étape a) et homogénéisation par passage au mélangeur de type Eirich pendant 3 minutes.

20

Granulation : Après obtention du cru conforme à l'étape a) du procédé selon l'invention, celui-ci subit une opération de granulation afin d'obtenir des tailles de granules d'environ 1cm de diamètre.

25

Cuisson : Détail de la procédure suivie pour les cuissons de clinkers BCSAF :

- remplissage de 4 creusets avec 1kg de cru conforme à l'étape a) du procédé selon l'invention ;
- introduction des 4 creusets pleins (soit environ 4x250 g de cru) dans le four, sans couvercle ;
- 30 - Montée en température selon une rampe de température n°1 : 1000°C/h jusqu'à 975°C
- palier à 975°C pendant 1H ;
- mise en place des couvercles sur les creusets ;
- rampe de température n°2 : 300°C/h jusqu'à 1350°C ;

- palier à 1350°C pendant 30 minutes puis vidage des creusets et trempe à l'air dans des bacs en acier.

Un clinker BCSAF est obtenu dont la surface spécifique Blaine est de 4000 cm²/g.

5 **Réalisation d'un liant selon l'invention :**

Les proportions définies ci-après dans les tableaux III et IV ci-dessous indique les proportions des constituants des liants réalisés selon l'invention.

Le sulfate de calcium est un sulfate de calcium anhydrite (AH) broyé provenant de l'usine Le Pin (France) de granulométrie inférieur ou égale à 100 µm. Le pourcentage de sulfate de calcium, est exprimé en masse par rapport à la masse totale du clinker BCSAF.

	Sulfate de calcium	Filler calcaire	Additif
Témoin 1	3.5 % AH le Pin	0%	0%
Liant 1	3.5 % AH le Pin	0%	0.3% acide succinique / ciment
Liant 2	3.5 % AH le Pin	0%	0.3% acide ascorbique / ciment
Liant 3	3.5 % AH le Pin	0%	0.3% acide oxalique / ciment
Liant 4	3.5 % AH le Pin	0%	0.3% acide citrique / ciment
Liant 5	3.5 % AH le Pin	0%	0.3% acide malique / ciment

Le pourcentage des additifs (acides) sont exprimés en masse par rapport à la masse totale du ciment.

Tableaux III

15

	Sulfate de calcium	Filler calcaire	Additif N°1	Additif N°2
Témoin 2	3.5 % AH le Pin	25% en substitution au ciment	0%	0%
Liant 6	3.5 % AH le Pin	25% en substitution au ciment	0.225% acide oxalique	0%
Liant 7	3.5 % AH le Pin	25% en substitution au ciment	0.225% acide succinique	0%
Liant 8	3.5 % AH le Pin	25% en substitution au ciment	0.225% acide malique	0%
Liant 9	3.5 % AH le Pin	25% en substitution au ciment	0.225% acide ascorbique	0%
Liant 10	3.5 % AH le Pin	25% en substitution au ciment	0.225% acide citrique	0%
Liant 11	3.5 % AH le Pin	25% en substitution au ciment	0.225% acide citrique	0.1 % DEA
Liant 12	3.5 % AH le Pin	25% en substitution au ciment	0.225% acide citrique	0.1 % MDEA

Le pourcentage de filler calcaire, est exprimé en masse par rapport à la masse totale de ciment BCSAF + Filler calcaire. Le pourcentage des additifs (acides et alkanolamines) sont exprimés en masse par rapport à la masse totale du liant.

Tableaux IV

20

Réalisation d'un mortier selon l'invention :

Le mortier est été réalisé selon la norme EN 196-1.

Quantités de matières utilisées pour réaliser un mortier :

- 450 g de liant
- 1350 g de sable normalisé
- 225 g d'eau.

5 Pour la préparation du liant, toutes les matières sont mélangées à l'aide d'un mélangeur Turbula pendant 30 minutes puis le protocole de gâchage respecte la norme EN196-1.

10 Le mortier est ensuite coulé dans des moules aciers puis ces moules sont placés dans une armoire à hygrométrie contrôlée (> 97 %). Après 1 jour d'hydratation du mortier, les prismes de mortier sont démoulés et immergés dans l'eau à 20 °C jusqu'à l'échéance de casse.

Les résistances mécaniques en compression mesurées à 28 jours selon la norme EN 196-1 sont indiqués dans les tableaux V et VI ci-dessous. Pour chaque mortier, un mortier témoin ne comprenant pas d'acide polycarboxylique est réalisé.

15

	Rc à 28 jours
Témoin 1	50 MPa
Liant 1	56.8 MPa
Liant 2	59,3 MPa
Liant 3	59,9 MPa
Liant 4	62.3 MPa
Liant 5	63.5 MPa

Tableau V

	Rc à 28 jours
Témoin 2	21 MPa
Liant 6	23.7 MPa
Liant 7	26.1 MPa
Liant 8	28.6 MPa
Liant 9	28.8 MPa
Liant 10	35.7 MPa
Liant 11	43.2 MPa
Liant 12	44.7 MPa

Tableau VI

REVENDEICATIONS

1. Composition comprenant au moins, en % exprimé en masse par rapport à la masse totale de composition,
 - 5 - de 0,01 à 3 % d'acide polycarboxylique ou un de ses sels ledit acide polycarboxylique comprenant de 2 à 4 groupes carboxyle par molécule; et
 - de 97 à 99,99 % d'un clinker Belite-Calcium-Sulphoalumineux-Ferrite (BCSAF) comprenant au moins en % exprimé en masse par rapport à la masse totale de clinker BCSAF
 - 10 ▪ de 5 à 30 %, de phase aluminoferrite calcique d'une composition correspondant à la formule générale $C_2A_xF_{(1-x)}$, avec X compris de 0,2 à 0,8 ;
 - de 10 à 35 %, de phase sulfoaluminate de calcium « ye'elimité » C_4A_3S ,
 - de 40 à 75 % de bélite (C_2S),
 - 15 ▪ de 0,01 à 10 % d'une ou plusieurs phases mineures choisies parmi les sulfates de calcium, les sulfates alcalins, la perovskite, la géhlénite, la chaux libre et la périclase, et/ou une phase vitreuse, et dont le total des pourcentages de ces phases est supérieur ou égal à 97%.
 - et en ce qu'il contient un ou plusieurs éléments secondaires choisis parmi
 - 20 le soufre, le magnésium, le sodium, le potassium, le bore, le phosphore, le zinc, le manganèse, le titane, le fluor, le chlore, l'aluminium.
 2. Composition selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'elle comprend de 0,01 à 3 % d'acide polycarboxylique, plus préférentiellement de 0,03 à 1 %, encore plus préférentiellement de 0,1 à 0,5 %, % en masse par rapport à la masse totale de composition.
 - 25
 3. Composition selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'elle comprend au moins un acide polycarboxylique ou un de ses sels choisi parmi l'acide citrique, l'acide malonique, l'acide malique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide oxalique, l'acide maléique, l'acide tartrique, l'acide succinique, l'acide ascorbique, l'acide glutamique ou leurs mélanges.
 - 30
 4. Composition selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'elle comprend au moins un acide citrique ou un de ses sels.
 - 35
 5. Composition selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'elle comprend en outre une alkanolamine.

- 5 6. Composition selon la revendication 1 caractérisé en ce que le clinker Belite-Calcium-Sulphoalumineux-Ferrite (BCSAF) ne comprend pas de phase minéralogique C_3S .
7. Ciment comprenant au moins
- de 30 à 99,9 % d'une composition selon l'une des revendications 1 à 6; et
 - de 0,1 à 40 % de sulfate de calcium, % en masse par rapport à la masse totale de ciment;
 - 10 - de 0,1 à 70 % d'additions minérales, % en masse par rapport à la masse totale de ciment.
- 15 8. Ciment selon la revendication 7 caractérisé en ce les additions minérales sont choisies parmi les laitiers (tels que définis dans la norme « Ciment » NF EN 197-1 paragraphe 5.2.2), les laitiers d'aciérie, les matériaux pouzzolaniques (tels que définis dans la norme « Ciment » NF EN 197-1 paragraphe 5.2.3), les cendres volantes (telles que définies dans la norme « Ciment » NF EN 197-1 paragraphe 5.2.4) ou les calcaires (tels que définis dans la norme « Ciment » NF EN 197-1 paragraphe 5.2.6), ou leurs mélanges.
- 20 9. Béton ou mortier comprenant au moins un ciment BCSAF et au moins un acide polycarboxylique ou un de ses sels ledit acide polycarboxylique comprenant de 2 à 4 groupes carboxyle par molécule.
- 25 10. Utilisation d'au moins un acide polycarboxylique ou un de ses sels ledit acide polycarboxylique comprenant de 2 à 4 groupes carboxyle par molécule pour augmenter la résistance mécanique des ciments BCSAF après leur prise.
- 30 11. Utilisation selon la revendication 10 caractérisé en ce que ledit acide est présent dans l'eau de gâchage du ciment BCSAF.
- 35 12. Procédé de préparation d'un béton ou d'un mortier selon la revendication 9 comprenant une étape de mélange d'un ciment BCSAF avec des granulats, de l'eau, au moins un acide polycarboxylique ou un de ses sels ledit acide polycarboxylique comprenant de 2 à 4 groupes carboxyle par molécule, et éventuellement des additifs.

13. Eléments pour le domaine de la construction réalisés en utilisant le béton ou le mortier selon la revendication 9 ou le ciment selon l'une des revendications 7 ou 8.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 726326
FR 0903985

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	EP 1 392 616 A1 (BPB PLC [GB]) 3 mars 2004 (2004-03-03) * alinéas [0007] - [0012], [0016] - [0021], [0041] - [0059]; revendications 7-9; exemples 1,10; tableaux I,II *	1-9, 12-13	C04B24/04 C04B7/32 C04B28/06 C04B103/10
X	FR 2 873 366 A1 (LAFARGE SA [FR]) 27 janvier 2006 (2006-01-27)	9,12-13	
Y	* le document en entier *	1-5, 10-11	
Y	DE 195 01 074 A1 (ANNELIESE ZEMENTWERKE AG [DE]) 18 juillet 1996 (1996-07-18) * page 2, ligne 22-59 *	1-4, 10-11	
Y	EP 0 415 799 A2 (GRACE W R & CO [US]) 6 mars 1991 (1991-03-06) * page 3, ligne 24 - page 7, ligne 13; exemple 6 *	5	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, 15 août 1985 (1985-08-15), XP000184295 ISSN: 0009-2258 * abrégé *	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C04B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 mars 2010		Büscher, Olaf	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		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.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0903985 FA 726326**

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 26-03-2010
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
EP 1392616	A1	03-03-2004	AT	320409 T	15-04-2006
			CA	2449266 A1	12-12-2002
			CZ	20040008 A3	13-10-2004
			DE	60209911 T2	30-11-2006
			DK	1392616 T3	24-07-2006
			ES	2260453 T3	01-11-2006
			FR	2825698 A1	13-12-2002
			WO	02098815 A1	12-12-2002
			HU	0400136 A2	28-09-2004
			NZ	530076 A	27-05-2005
			PL	364363 A1	13-12-2004
			PT	1392616 E	31-08-2006
			RO	121522 B1	30-10-2007
			SK	16412003 A3	03-08-2004
			US	2005014034 A1	20-01-2005
			ZA	200309594 A	10-12-2004

FR 2873366	A1	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

DE 19501074	A1	18-07-1996	AT	180243 T	15-06-1999
			CZ	9600109 A3	17-07-1996
			EP	0722915 A2	24-07-1996
			ES	2134518 T3	01-10-1999
			PL	312288 A1	22-07-1996
			ZA	9600312 A	07-08-1996

EP 0415799	A2	06-03-1991	AR	243487 A1	31-08-1993
			AT	115102 T	15-12-1994
			AU	624735 B2	18-06-1992
			AU	6326790 A	11-04-1991
			DE	69014778 D1	19-01-1995
			DE	69014778 T2	27-04-1995
			DE	415799 T1	13-06-1991

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0903985 FA 726326**

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 **26-03-2010**
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
EP 0415799	A2	DK 0415799 T3	29-05-1995
		ES 2039334 T1	01-10-1993
		FR 2653114 A1	19-04-1991
		GR 93300060 T1	30-06-1993
		HK 101595 A	30-06-1995
		JP 2865149 B2	08-03-1999
		JP 3183647 A	09-08-1991
		MX 166092 B	17-12-1992
		NZ 235347 A	25-09-1991
		SG 9590960 A2	22-12-1995
