

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication : **3 133 393**

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

②① N° d'enregistrement national : **22 02087**

⑤① Int Cl⁸ : **C 04 B 28/02 (2022.01), C 04 B 7/38, 40/00**

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 10.03.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.09.23 Bulletin 23/37.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *CHRYSO Société par actions simpli-
fiée (SAS) — FR.*

⑦② Inventeur(s) : Boustingorry Pascal, DAVID Marie et
Bonafous Laurent.

⑦③ Titulaire(s) : CHRYSO Société par actions simplifiée
(SAS).

⑦④ Mandataire(s) : Lavoix.

⑤④ Composition de liant hydraulique de laitiers de hauts fourneaux.

⑤⑦ Composition de liant hydraulique de laitiers de hauts
fourneaux

La présente invention concerne une composition de liant
hydraulique comprenant :

un liant hydraulique comprenant au moins un composé
alumino-siliceux, de préférence laitier de hauts-fourneaux,
et un activateur alcalin ou sulfate et un maximum de 10% en
poids de clinker, de préférence de 0 à 10% en poids de
clinker ; de l'acide nitrique ou l'un de ses sels à l'exception
du nitrate de zinc.

Figure pour l'abrégié: Néant

FR 3 133 393 - A1



Description

Titre de l'invention : Composition de liant hydraulique de laitiers de hauts fourneaux

- [0001] La présente invention concerne une composition de liant hydraulique comprenant au moins un composé alumino-siliceux et un activateur alcalin ou sulfate, et une quantité réduite de clinker et le maintien de l'ouvrabilité de composition hydraulique obtenue, notamment par ajout d'eau à la composition de liant hydraulique.
- [0002] Les compositions cimentaires usuelles comprennent une proportion variable, parfois importante de clinker. Par exemple, une composition cimentaire selon la norme NF EN 197-1 de 2012 comprend de 5 à 95% en poids de clinker.
- [0003] Cependant, la fabrication de clinker nécessite l'utilisation de fours puissants, engendrant l'émission d'importantes quantités de dioxyde de carbone. L'extraction des matières premières est également source de rejet de dioxyde de carbone.
- [0004] On recherche donc à abaisser la teneur en clinker des compositions cimentaires afin de réduire leur impact carbone, tout en maintenant leurs propriétés mécaniques et rhéologiques.
- [0005] Pour cela, des nouvelles compositions de liant hydraulique sont développées dans lesquelles la quantité de clinker est réduite.
- [0006] Des compositions cimentaires dans lesquelles le liant hydraulique est un composé alumino-siliceux, par exemple, un laitier de hauts fourneaux, ont été décrites, ces compositions sont généralement activées. Cependant, l'ouvrabilité de ces compositions chute très rapidement, ce qui signifie qu'elles passent d'un état fluide à presque solide en moins de 30 minutes. Du point de vue rhéologique, on observe typiquement des contraintes seuil de 1 à 10 Pa cinq minutes après le gâchage, qui augmentent jusqu'à 50 à 100 Pa entre 30 et 60 minutes après le gâchage.
- [0007] Il y a donc un intérêt à fournir une solution permettant d'améliorer la fluidité des compositions comprenant au moins un composé alumino-siliceux, de préférence laitiers de hauts fourneaux.
- [0008] Un objectif de la présente invention est de fournir une composition de liant hydraulique comprenant au moins un composé alumino-siliceux et un activateur alcalin ou sulfate permettant l'obtention de composition hydraulique présentant un maintien de fluidité amélioré.
- [0009] Un autre objectif de la présente invention est de fournir une composition de liant hydraulique comprenant au moins un composé alumino-siliceux et un activateur alcalin ou sulfate présentant de bonnes propriétés thixotropes et un bon compromis entre propriétés thixotropes et résistances mécaniques, notamment à 28 jours.

- [0010] Un autre objectif de la présente invention est de fournir une telle composition permettant un maintien de fluidité pendant 1h ou 1h30.
- [0011] D'autres objectifs encore apparaîtront à la lecture de la description de l'invention qui suit.
- [0012] Tous ces objectifs sont remplis par la présente demande qui concerne une composition de liant hydraulique (CLH) comprenant :
- [0013] – un liant hydraulique comprenant au moins un composé alumino-siliceux et un activateur alcalin ou sulfate et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence de 0 à 10% en poids de clinker ;
- [0014] – de l'acide nitrique ou l'un de ses sels, le sel d'acide nitrique n'étant pas un nitrate de zinc.
- [0015] Les inventeurs ont montré de manière avantageuse que l'ajout d'acide nitrique ou l'un de ses sels, à l'exception du nitrate de zinc, selon l'invention permettait l'amélioration du maintien de fluidité (également appelé maintien d'ouvrabilité) dans le temps d'une composition hydraulique préparée à partir de la composition de liant hydraulique (CLH), notamment par ajout d'au moins de l'eau, par rapport à une composition ne comprenant pas d'acide nitrique ou l'un de ses sels selon l'invention.
- [0016] Dans le cadre de la présente invention, l'amélioration du maintien d'ouvrabilité, mesuré par exemple par l'évolution de la contrainte seuil d'une composition hydraulique obtenue à partir de la composition CLH, notamment par ajout d'eau, au cours du temps, est de préférence à long terme, à savoir sur une durée supérieure ou égale à 45 minutes, notamment supérieure à 60 minutes, voire même supérieure à 90 minutes lorsque la composition est utilisée à 20°C. On souhaite donc des contraintes seuil de l'ordre de 1 à 10 Pa pendant les mêmes intervalles de temps, c'est-à-dire sur une durée supérieure ou égale à 45 minutes, notamment supérieure à 60 minutes, voire même supérieure à 90 minutes lorsque la composition est utilisée à 20°C.
- [0017] La contrainte seuil peut notamment être mesurée à l'aide d'un rhéomètre en effectuant plusieurs mesures de la contrainte appliquée pour obtenir chaque valeur de vitesse de déformation correspondante. La contrainte appliquée en-dessous de laquelle la vitesse de déformation devient très faible ou nulle peut être considérée comme la contrainte seuil.
- [0018] Ainsi, les inventeurs ont montré que l'utilisation d'acide nitrique ou l'un de ses sels, à l'exception du nitrate de zinc, permettait d'apporter des propriétés thixotropes à la composition hydraulique avantageusement sans modifier de façon importante les résistances mécaniques, notamment les résistances mécaniques à 28 jours.
- [0019] La composition de liant hydraulique (CLH) peut être exempte de clinker.
- [0020] Dans le cadre de la présente invention, le clinker peut être un clinker de ciment Portland, de ciment sulfo-alumineux ou sulfo-bélitique.

- [0021] Dans le cadre de la présente invention on entend par composé alumino-siliceux les laitiers de haut fourneau des matériaux pouzzolaniques (tels que définis dans la norme Ciment NF EN 197-1(2012) paragraphe 5.2.3), les cendres volantes (telles que définies dans la norme Ciment NF EN 197-1(2012) paragraphe 5.2.4), les schistes calcinés (tels que définis dans la norme Ciment NF EN 197-1 (2012) paragraphe 5.2.5), ou encore les fumées de silices (telles que définies dans la norme Ciment NF EN 197-1(2012) paragraphe 5.2.7) ou leurs mélanges. D'autres minéraux, non actuellement reconnus par la norme Ciment NF EN 197-1(2012), peuvent aussi être utilisés. Il s'agit notamment des métakaolins, tels que les métakaolins de type A conformes à la norme NF P 18-513 (août 2012) ou des argiles calcinées, des additions siliceuses, telles que les additions siliceuses de minéralogie Qz conformes à la norme NF P 18-509 (septembre 2012), des alumino-silicates notamment de type géopolymères inorganiques, des alumino-silicates contenant des oxydes de fer tels les résidus de bauxite, des norites ou des aplites provenant d'excavations.
- [0022] La composition de l'invention peut comprendre un mélange de composés alumino-siliceux.
- [0023] De préférence, la composition de liant hydraulique comprend de 75 à 99% en poids de composé alumino-siliceux, de préférence de 80 à 95% en poids, par exemple de 80 à 90% en poids, par rapport au poids total de liant hydraulique.
- [0024] Dans un mode de réalisation, le liant hydraulique consiste en un composé alumino-siliceux et un activateur alcalin ou sulfate.
- [0025] Le liant hydraulique peut également comprendre des additions minérales, de préférence de 0 à 10% en poids par rapport au poids de liant hydraulique.
- [0026] L'expression « additions minérales » désigne les matériaux pouzzolaniques (tels que définis dans la norme Ciment NF EN 197-1(2012) paragraphe 5.2.3), les schistes calcinés (tels que définis dans la norme Ciment NF EN 197-1 (2012) paragraphe 5.2.5), les calcaires (tels que définis dans la norme Ciment NF EN 197-1(2012) paragraphe 5.2.6) ou encore les fumées de silices (telles que définies dans la norme Ciment NF EN 197-1(2012) paragraphe 5.2.7) ou leurs mélanges. D'autres ajouts, non actuellement reconnus par la norme Ciment NF EN 197-1(2012), peuvent aussi être utilisés. Il s'agit notamment des additions siliceuses, telles que les additions siliceuses de minéralogie Qz conformes à la norme NF P 18-509 (septembre 2012). Les proportions d'ajouts et leur nature peuvent également être conformes à la norme prEN 197-5, qui définit les ciments CEM II/C-M comprenant entre 50 et 64% de clinker et de 36 à 50% de laitier de haut fourneau et les ciments CEM VI comprenant de 35 à 49% de clinker, de 31 à 59% de laitier de haut fourneau et de 6 à 20% d'additions minérales telles que définies ci-dessus.
- [0027] De préférence, le composé alumino-siliceux est un laitier de haut fourneau et le liant

hydraulique peut également comprendre des additions minérales.

- [0028] Le laitier de hauts fourneaux est défini notamment dans la partie 3.7 et 3.6 de la norme NF EN 15167-1. Les laitiers de haut-fourneaux sont des matériaux majoritairement vitreux et sont des sous-produits de fabrication de la fonte. Les laitiers de haut-fourneaux entrant dans les compositions de liant hydraulique sont broyés finement de préférence jusqu'à un diamètre maximal de 100 à 150µm, le diamètre étant mesuré par toute méthode connue de l'homme du métier, par exemple par granulométrie laser. Les laitiers de hauts fourneaux nécessitent généralement une activation calcique ou sulfo-calcique ou à l'aide d'une base forte.
- [0029] L'expression « additions minérales » désigne les matériaux pouzzolaniques (tels que définis dans la norme Ciment NF EN 197-1(2012) paragraphe 5.2.3), les cendres volantes (telles que définies dans la norme Ciment NF EN 197-1(2012) paragraphe 5.2.4), les schistes calcinés (tels que définis dans la norme Ciment NF EN 197-1 (2012) paragraphe 5.2.5), les calcaires (tels que définis dans la norme Ciment NF EN 197-1(2012) paragraphe 5.2.6) ou encore les fumées de silices (telles que définies dans la norme Ciment NF EN 197-1(2012) paragraphe 5.2.7) ou leurs mélanges. D'autres ajouts, non actuellement reconnus par la norme Ciment NF EN 197-1(2012), peuvent aussi être utilisés. Il s'agit notamment des métakaolins, tels que les métakaolins de type A conformes à la norme NF P 18-513 (août 2012) ou des argiles calcinées, des additions siliceuses, telles que les additions siliceuses de minéralogie Qz conformes à la norme NF P 18-509 (septembre 2012), des alumino-silicates notamment de type géopolymères inorganiques. Les proportions d'ajouts et leur nature peuvent également être conformes à la norme prEN 197-5, qui définit les ciments CEM II/C-M comprenant entre 50 et 64% de clinker et de 36 à 50% de laitier de haut fourneau et les ciments CEM VI comprenant de 35 à 49% de clinker, de 31 à 59% de laitier de haut fourneau et de 6 à 20% d'additions minérales telles que définies ci-dessus.
- [0030] La composition de liant hydraulique (CLH) de l'invention, comprend au moins un activateur alcalin ou sulfate des composés alumino-siliceux, notamment des laitiers de hauts-fourneaux. Ces activateurs sont connus et notamment décrits dans Alkaline activation of different aluminosilicates as an alternative to Portland cement: alkali activated cements or geopolymers. Revista Ingeniería de Construcción RIC Vol 32 N°22017. De préférence l'activateur est un activateur calcique ou sulfate, de préférence sulfo-calcique, ou un sel alcalin, de préférence carbonate, hydroxyde, silicate, de sodium ou de potassium, ou leurs mélanges ou un activateur sulfate de calcium. Cet activateur est utilisé de préférence dans des proportions de 0,1 à 20% en poids sec par rapport au poids de liant hydraulique, de préférence de 1% à 20% en poids sec par rapport au poids de liant hydraulique.
- [0031] Ainsi, la composition de liant hydraulique peut également comprendre du sulfate de

calcium, notamment dans une proportion de 5 à 20% en poids. De telles compositions de liant hydrauliques sont également appelées ciment sur-sulfaté (CSS) et sont notamment tels que définis dans la norme NF EN 15743+A1.

[0032] De préférence, le liant hydraulique comprend, de préférence, consiste en un laitier de haut-fourneaux, un activateur et de 0 à 10% en poids de clinker.

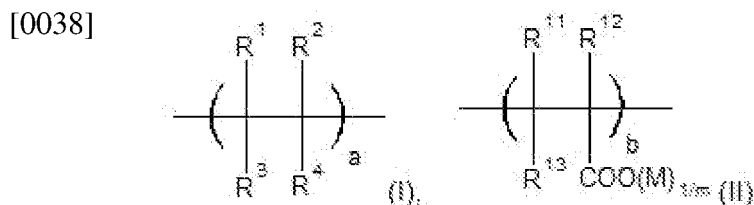
[0033] De préférence, le liant hydraulique consiste en un laitier de haut-fourneaux et un activateur tel que décrit ci-dessus.

[0034] De préférence, les sels d'acide nitrique sont des sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux. De préférence les sels d'acide nitrique sont des sels de calcium ou de sodium, de préférence sels de calcium.

[0035] Il est connu d'ajouter du nitrate de calcium dans les compositions de ciment Portland pour accélérer la prise de la composition hydraulique. Les inventeurs ont découvert de façon surprenante que l'ajout d'acide nitrique ou sels dans des systèmes à base de laitiers de hauts fourneaux et faible en clinker (notamment moins de 10% en poids de clinker) permettait de les fluidifier.

[0036] La quantité d'acide nitrique ou l'un de ses sels dans la composition de liant hydraulique (CLH) est comprise entre 0,1 et 5% en poids sec, de préférence entre 1,0 et 2,5% en poids sec, par rapport au poids total de liant hydraulique.

[0037] La composition de liant hydraulique peut également comprendre un polymère (P) comprenant des unités de formules (I) et (II) suivantes :



[0039] dans lesquelles :

[0040] - R¹ et R² représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,

[0041] - R³ représente un hydrogène ou un groupe de formule -COO(M)_{1/m}

[0042] - R⁴ représente un groupe de formule -(CH₂)_p-(OAlk)_q-R₅ dans lequel :

[0043] - p représente 1 ou 2,

[0044] - q représente un nombre entier de 3 à 300,

[0045] - le Alk de chaque unité OAlk du groupe -(OAlk)_q- représente indépendamment un alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 2 à 4 atomes de carbone,

[0046] - R⁵ représente -OH ou un alkoxyline linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone,

[0047] - R¹¹ et R¹² représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,

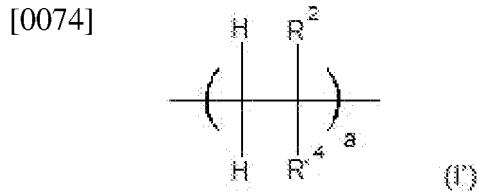
[0048] - R¹³ représente un hydrogène ou un groupe de formule -COO(M)_{1/m},

[0049] - M représente H ou un cation de valence m,

- [0050] - lorsque M représente H, m représente 1 et lorsque M représente un cation, m est la valence du cation M,
- [0051] - a est un nombre de 0,05 à 0,25, tel que (100 x a) représente le pourcentage molaire d'unités de formule (I) au sein du polymère, et
- [0052] - b est un nombre de 0,75 à 0,95, tel que (100 x b) représente le pourcentage molaire d'unités de formule (II) au sein du polymère.
- [0053] De préférence, la composition CLH comprend de 0,1 à 3,0 % en poids sec de polymère (P), de préférence de 0,3 à 1,0% en poids sec de polymère (P), par rapport au poids total de liant hydraulique.
- [0054] Dans le cadre de la présente invention on entend par « poids total de liant hydraulique », le poids des composés alumino-siliceux, de l'activateur, du clinker s'il est présent, et des additions minérales si elles sont présentes.
- [0055] Les modes de réalisations suivants pour les formules (I) et (II) des unités du polymère (P) peuvent être considérés indépendamment ou combinés entre eux :
- [0056] - R¹ représente H,
- [0057] - R³ représente H,
- [0058] - R¹ et R³ représentent H,
- [0059] - R² représente un méthyle,
- [0060] - p représente 1,
- [0061] - Alk représente -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CHMe-, -CHMe-CH₂-,
- [0062] - au moins 80 % des Alk du groupe -(OAlk)_q- représentent -CH₂-CH₂-, voire tous les Alk du groupe -(OAlk)_q- représentent -CH₂-CH₂-,
- [0063] - q représente un nombre entier de 5 à 200, notamment de 10 à 100, de préférence de 25 à 75,
- [0064] - R⁵ représente -OH ou -OMe, de préférence R⁵ représente -OH,
- [0065] - la somme de a et de b vaut 1,
- [0066] - R¹¹ représente H,
- [0067] - R¹³ représente H,
- [0068] - R¹¹ et R¹³ représentent H,
- [0069] - R¹² représente H, et/ou
- [0070] - M représente H ou un cation monovalent ou bivalent, m représentant alors 1 ou 2, le cation monovalent étant de préférence choisi parmi un sel d'ammonium NH₄⁺, un cation ammonium primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire et un cation d'un métal alcalin, tels qu'un ion sodium, lithium ou potassium, et le cation bivalent étant de préférence un cation d'un métal alcalinoterreux, tel qu'un ion magnésium ou calcium,
- [0071] - a est un nombre de 0,05 à 0,20, de préférence a représente un nombre entre 0,10 et 0,20,

[0072] - b est un nombre de 0,80 à 0,95, de préférence b représente un nombre entre 0,80 et 0,90.

[0073] De préférence, les unités de formule (I) du polymère (P) ont la formule (I') suivante :



[0075] dans laquelle :

[0076] - R² représente indépendamment un hydrogène ou un méthyle, de préférence un méthyle,

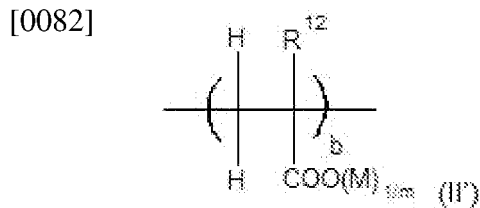
[0077] - R⁴ représente un groupe de formule -CH₂-(O-CH₂-CH₂)_q-R₅ dans lequel :

[0078] - q représente un nombre entier de 3 à 500,

[0079] - R₅ représente -OH ou -OMe, de préférence -OH,

[0080] - a est un nombre de 0,05 à 0,25, tel que (100 x a) représente le pourcentage molaire d'unités de formule (I') au sein du polymère (P).

[0081] De préférence, les unités de formule (II) du polymère (P) ont la formule (II') suivante :



[0083] dans laquelle :

[0084] - R¹² représente un hydrogène ou un méthyle, de préférence un hydrogène,

[0085] - M représente H ou un cation de valence m,

[0086] - lorsque M représente H, m représente 1 et lorsque M représente un cation, m est la valence du cation M,

[0087] - b est un nombre de 0,75 à 0,95, tel que (100 x b) représente le pourcentage molaire d'unités de formule (II') au sein du polymère.

[0088] De préférence, le polymère (P) comprend des unités de formules (I') et (II').

[0089] Les modes de réalisations suivants pour les formules (I') et (II') du polymère (P) peuvent être considérés indépendamment ou combinés entre eux :

[0090] - q représente un nombre entier de 5 à 200, notamment de 10 à 100, de préférence de 25 à 75,

[0091] - R₅ représente -OH ou -OMe, de préférence R₅ représente -OH,

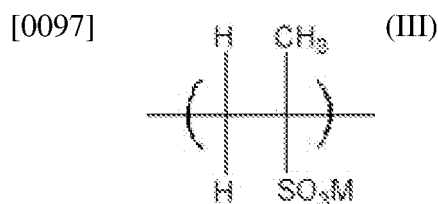
[0092] - a est un nombre de 0,05 à 0,20, de préférence a représente un nombre entre 0,10 et 0,20,

[0093] - b est un nombre de 0,80 à 0,95, de préférence b représente un nombre entre 0,80 et 0,90,

[0094] - la somme de a et de b vaut 1 (ce qui implique que le polymère est constitué des unités de formules (I) et (II)), et/ou

[0095] - M représente H ou un cation monovalent ou bivalent, m représentant alors 1 ou 2, le cation monovalent étant de préférence choisi parmi un sel d'ammonium NH_4^+ , un cation ammonium primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire et un cation d'un métal alcalin, tel qu'un ion sodium, lithium ou potassium, et le cation bivalent étant de préférence un cation d'un métal alcalinoterreux, tel qu'un ion magnésium ou calcium.

[0096] Le polymère (P) peut comprendre une ou plusieurs unité(s) supplémentaire(s) en plus de celles de formule (I) et (II). De préférence, le polymère (P) est exempt d'unité de formule (III) suivante :



[0098] dans laquelle M représente H ou un cation, tel que le sodium. De manière particulièrement préférée, le polymère (P) est exempt de groupes acide sulfonique et sulfonate.

[0099] De préférence, le polymère (P) est constitué des unités de formules (I) et (II). Il ne comprend pas d'unité supplémentaire en plus de celles de formule (I) et (II). La somme de a et de b vaut alors 1.

[0100] La masse molaire moyenne en poids du polymère est généralement de 10 000 à 200 000 g/mol, notamment de 10 000 à 100 000 g/mol.

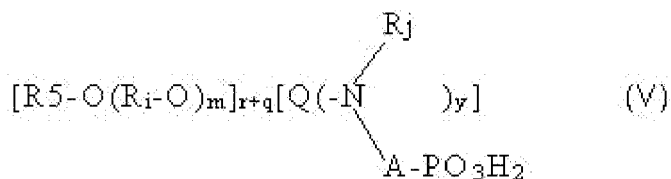
[0101] Généralement, le polymère (P) est obtenu par polymérisation radicalaire libre.

[0102] Le polymère (P) est donc un polymère peigne dont les groupes pendants sont liés à la chaîne principale carbonée par des groupes éther.

[0103] La composition de liant hydraulique (CLH) peut également comprendre des polymères à base de polyphosphonate polyalkoxylés, de préférence dans une proportion comprise entre 0,1 et 3,0% en poids sec par rapport au poids total de liant hydraulique comprenant éventuellement des additions minérales, de préférence de 0,3 à 1,0% en poids sec, notamment décrits dans le brevet EP0663892 (par exemple CHRYSO®Fluid Optima 100).

[0104] Dans le cadre de la présente invention le phosphonate polyalkoxylé est de préférence un polymère phosphonate polyalkoxylé de formule (V) ou un de ses sels, seul ou en mélange :

[0105]



[0106] dans laquelle :

[0107] R⁵ est un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent comportant de 1 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;[0108] les R_i sont semblables ou différents entre eux et représentent un alkylène comme l'éthylène, le propylène, le butylène, l'amylène, l'octylène ou le cyclohexène, ou un arylène comme le styrène ou le méthylstyrène, les R_i renferment éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;

[0109] Q est un groupe hydrocarboné comportant de 2 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;

[0110] A est un groupe alkylidène comportant de 1 à 5 atomes de carbone ;

[0111] les R_j sont semblables ou différents entre eux et peuvent être choisis parmi :[0112] - le groupe A-PO₃H₂, A ayant la signification précitée,[0113] - le groupe alkyle comportant de 1 à 18 atomes de carbone et pouvant porter des groupements [R⁵-O(R_i-O)_m], R⁵ et R_i ayant les significations précitées,

[0114] "m" est un nombre supérieur ou égal à 0,

[0115] "r" est le nombre des groupes [R⁵-O(R_i-O)_m] portés par l'ensemble des R_j,[0116] "q" est le nombre des groupes [R⁵-O(R_i-O)_m] portés par Q, la somme

[0117] "r+q" est comprise entre 1 et 10,

[0118] "y" est un nombre entier compris entre 1 et 3,

[0119] Q, N et les R_j peuvent former ensemble un ou plusieurs cycles, ce ou ces cycles pouvant en outre contenir un ou plusieurs autres hétéroatomes.

[0120] De façon particulièrement préférée le phosphonate polyalcoylé est constitué d'un composé organique hydrosoluble ou hydrodispersible comportant au moins un groupement amino-di-(alkylène-phosphonique) et au moins une chaîne polyoxyalkylée ou au moins un de ses sels.

[0121] De préférence, le phosphonate polyalcoylé est un composé de formule (V) dans laquelle :

[0122] R⁵ est un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent, saturé ou non, comportant de 1 à 8 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;[0123] les R_i représentent l'éthylène ou le propylène ou un mélange d'éthylène ou de propylène, de préférence 60 à 100% des R_i sont des groupes éthylène ;

- [0124] Q est un groupe hydrocarboné comportant de 2 à 8 atomes de carbone et, éventuellement, un ou plusieurs hétéroatomes ;
- [0125] A est le groupe méthylène ;
- [0126] chacun des R_j représente le groupe $\text{CH}_2\text{-PO}_3\text{H}_2$;
- [0127] m est un nombre entier compris entre 10 et 250 ;
- [0128] q est un nombre entier égal à 1 ou 2 ;
- [0129] y est un nombre entier égal à 1 ou 2.
- [0130] En particulier, le phosphonate polyalcoylé peut être un phosphonate polyalcoylé de formule (V) dans laquelle R_5 est un groupe méthyle, les R_i sont des groupements éthylène et propylène, m étant compris entre 30 et 50, $r+q$ vaut 1, Q est un groupe éthylène, A est un groupe méthylène, y vaut 1 et R_j correspond au groupe $\text{CH}_2\text{-PO}_3\text{H}_2$.
- [0131] De préférence la composition de liant hydraulique (CLH) selon l'invention comprend de 0 à 3,0 % en poids sec de polymère (P), de préférence de 0 à 1% en poids sec de polymère (P), par rapport au poids total de liant hydraulique.
- [0132] La présente demande concerne également l'utilisation d'acide nitrique ou l'un de ses sels, à l'exception du nitrate de zinc, tel que défini ci-dessus, pour la préparation d'une composition de liant hydraulique telle que définie ci-dessus ou pour la préparation d'une composition hydraulique telle que définie ci-dessus par ajout de l'acide nitrique ou l'un de ses sels à une composition de liant hydraulique comprenant un liant hydraulique tel que défini ci-dessus ou à une composition comprenant un liant hydraulique tel que défini ci-dessus, de l'eau et éventuellement au moins un granulats.
- [0133] L'utilisation selon l'invention permet d'améliorer le maintien de fluidité des compositions hydrauliques comparativement à la même composition hydraulique ne comprenant pas l'acide nitrique ou l'un de ses sels.
- [0134] La présente invention concerne également l'utilisation de la composition de liant hydraulique (CLH) définie ci-dessus pour la préparation d'une composition hydraulique (CH).
- [0135] L'invention concerne également une composition hydraulique (CH) comprenant (voire étant constituée de) la composition de liant hydraulique (CLH) définie ci-dessus, de l'eau, éventuellement au moins un granulats.
- [0136] La présente invention concerne une composition hydraulique (CH) comprenant :
- [0137] – un liant hydraulique comprenant au moins un composé alumino-siliceux, de préférence laitier de hauts-fourneaux, et un activateur alcalin ou sulfate et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence entre 0 et 10% en poids de clinker, et éventuellement des additions minérales tel que décrites ci-dessus;
- de l'eau ;
- éventuellement au moins un granulats ;

- [0138] de l'acide nitrique ou l'un de ses sels à l'exception du nitrate de zinc.
- [0139] Le composé alumino-siliceux, l'activateur et les additions minérales étant tel que défini ci-dessus.
- [0140] La composition hydraulique peut en outre comprendre un polymère (P) tel que défini ci-dessus.
- [0141] Le liant hydraulique, l'acide nitrique et ses sels, l'activateur, les additions minérales, ainsi que le polymère (P) sont tels que définis ci-dessus.
- [0142] La composition hydraulique peut en outre comprendre un polymère à base de polyphosphonate polyalkoxylés, de préférence dans une proportion comprise entre 0,1 et 3,0% en poids sec par rapport au poids de liant hydraulique, de préférence de 0,3 à 1,0% en poids sec. Ce polymère est tel que décrit ci-dessus.
- [0143] La quantité d'acide nitrique ou l'un de ses sels dans la composition hydraulique est comprise entre 0,1 et 5% en poids sec, de préférence entre 1,0 et 2,5% en poids sec, par rapport au poids total de liant hydraulique.
- [0144] De préférence, la composition hydraulique comprend de 0 à 3,0 % en poids sec de polymère (P), de préférence de 0 à 1,0% en poids sec de polymère (P), par rapport au poids total de liant hydraulique.
- [0145] La composition hydraulique est de préférence une composition de béton, mortier ou chape.
- [0146] Par « granulats », on entend un ensemble de grains minéraux de diamètre moyen compris entre 0 et 125 mm. Selon leur diamètre, les granulats sont classés dans l'une des six familles suivantes : fillers, sablons, sables, graves, gravillons et ballast (norme XP P 18-545). Les granulats les plus utilisés sont les suivants :
- [0147] - les fillers, qui ont un diamètre inférieur à 2 mm et pour lesquels au moins 85 % des granulats ont un diamètre inférieur à 1,25 mm et au moins 70 % des granulats ont un diamètre inférieur à 0,063 mm,
- [0148] - les sables de diamètre compris entre 0 et 4 mm (dans la norme 13-242, le diamètre pouvant aller jusqu'à 6 mm),
- [0149] - les graves de diamètre supérieur à 6,3 mm,
- [0150] - les gravillons de diamètre compris entre 2 mm et 63 mm.
- [0151] Les sables sont donc compris dans la définition de granulats selon l'invention.
- [0152] Les fillers peuvent notamment être d'origine calcaire ou dolomitique.
- [0153] D'autres additifs encore peuvent être ajoutés à la composition hydraulique (CH) selon l'invention, tels que des additifs anti-entraînement d'air, des agents antimousse, un accélérateur ou retardateur de prise, un agent modificateur de rhéologie, un autre fluidifiant (plastifiant ou superplastifiant).
- [0154] La présente demande concerne également un procédé de préparation d'une composition hydraulique selon l'invention dans laquelle de l'acide nitrique ou l'un de ses

sels, à l'exception du nitrate de zinc, l'éventuel polymère (P) et l'éventuel polymère à base de polyphosphonate polyalkoxylé, sont ajoutés au liant hydraulique.

- [0155] La présente demande concerne également un procédé de préparation d'une composition hydraulique selon l'invention dans laquelle l'acide nitrique ou l'un de ses sels, à l'exception du nitrate de zinc, l'éventuel polymère (P) et l'éventuel polymère à base de polyphosphonate polyalkoxylé, est ajouté avec l'eau, par exemple à l'eau de gâchage.
- [0156] Les compositions hydrauliques sont préparées de façon classique par mélange des constituants susmentionnés. Le polymère (P) selon l'invention, et le cas échéant le polymère à base de polyphosphonate polyalkoxylé, peut être ajouté aux composants de la composition hydraulique à sec (généralement en poudre) ou en solution, de préférence en solution aqueuse. L'eau de ladite solution aqueuse peut être l'eau de gâchage ou l'eau de prémouillage (partie de l'eau totale qui sert à humidifier les granulats avant le gâchage permettant de simuler l'état hygrométrique des granulats, souvent humides, dans une usine à béton ou sur le chantier.
- [0157] La présente invention concerne également l'utilisation d'acide nitrique ou l'un de ses sels, à l'exception du nitrate de zinc, pour la préparation d'une composition hydraulique comprenant un liant hydraulique comprenant au moins un composé alumino-siliceux, de préférence laitiers de haut fourneaux, et un activateur alcalin ou sulfate et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence entre 0 et 10,0% en poids de clinker, et éventuellement des additions minérales tel que décrit ci-dessus, de l'eau, éventuellement au moins un granulats.
- [0158] Le liant hydraulique, l'acide nitrique et ses sels, l'activateur, les additions minérales, sont tels que définis ci-dessus.
- [0159] La présente invention concerne également l'utilisation l'acide nitrique ou l'un de ses sels, à l'exception du nitrate de zinc, pour améliorer la fluidité, notamment le maintien d'ouvrabilité, d'une composition hydraulique comprenant au moins un composé alumino-siliceux, de préférence laitier de hauts-fourneaux, et un activateur alcalin ou sulfate et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence entre 0 et 10,0% en poids de clinker, et éventuellement des additions minérales tel que décrit ci-dessus, de l'eau, éventuellement au moins un granulats.
- [0160] Le liant hydraulique, l'acide nitrique et ses sels, l'activateur, les additions minérales, sont tels que définis ci-dessus.
- [0161] La quantité d'acide nitrique ou de ses sels ajoutée dans la composition hydraulique est comprise entre 0,1 et 5% en poids sec, de préférence entre 0,5 et 1,5% en poids sec, par rapport au poids total de liant hydraulique.
- [0162] De préférence, la quantité de polymère (P) ajouté le cas échéant dans la composition hydraulique est compris entre 0,1 et 3,0 % en poids sec de polymère (P), de préférence

de 0,3 à 1,0% en poids sec de polymère (P), par rapport au poids total de liant hydraulique.

- [0163] De façon avantageuse, l'utilisation selon l'invention permet l'amélioration du maintien de fluidité (également appelé maintien d'ouvrabilité) dans le temps de la composition hydraulique par rapport à la même composition hydraulique ne comprenant pas l'acide nitrique ou ses sels. Cette amélioration du maintien de fluidité est telle que décrite ci-dessus et permet d'obtenir des résistances mécaniques à 24h du même ordre de grandeur qu'un témoin n'utilisant pas la solution.
- [0164] De façon avantageuse, un polymère à base de polyphosphonate polyalkoxylé tel que décrit ci-dessus, peut également être ajouté notamment dans les proportions mentionnées ci-dessus.
- [0165] La présente invention concerne également un procédé d'amélioration du maintien de fluidité (également appelé maintien d'ouvrabilité) dans le temps d'une composition hydraulique comprenant un liant hydraulique comprenant au moins un composé alumino-siliceux, de préférence laitier de hauts-fourneaux, et un activateur alcalin ou sulfate et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence entre 0 et 10% en poids de clinker, et éventuellement des additions minérales tel que décrit ci-dessus, de l'eau, éventuellement au moins un granulats, comprenant l'ajout d'acide nitrique ou un de ses sels, à l'exception du nitrate de zinc tels que définis ci-dessus.
- [0166] Cette amélioration du maintien de fluidité est telle que décrite ci-dessus.
- [0167] Le liant hydraulique est tel que défini ci-dessus.
- [0168] De préférence, le procédé selon l'invention comprend l'ajout de 0,1 à 5% en poids sec, de préférence de 1,0% à 2,5% en poids sec, par rapport au poids total de liant hydraulique, d'acide nitrique ou un de ses sels.
- [0169] Le procédé de l'invention peut également comprendre l'ajout d'un polymère (P) tel que défini ci-dessus.
- [0170] De préférence, le procédé selon l'invention le cas échéant comprend l'ajout de 0,1% à 3,0 % en poids sec de polymère (P), de préférence de 0,3 à 1,0% en poids sec de polymère (P), par rapport au poids de liant hydraulique.
- [0171] L'acide nitrique et ses sels, et le polymère (P) sont tels que décrits ci-dessus.
- [0172] L'activateur et les additions minérales sont tels que décrits ci-dessus.
- [0173] Le procédé de l'invention peut en outre comprendre l'ajout de polymères à base de polyphosphonate polyalkoxylés, de préférence dans une proportion comprise entre 0,1 et 3,0% en poids par rapport au poids de liant hydraulique, de préférence de 0,3 à 1,0% en poids. Ces polymères sont tels que décrits ci-dessus.
- [0174] L'acide nitrique ou ses sels peuvent être ajoutés au liant hydraulique, et éventuellement le polymère (P) et l'éventuel polymère à base de polyphosphonate polyalkoxylés est ajouté dans l'eau, appelée eau de gâchage. Le polymère (P) selon

l'invention, et le cas échéant le polymère à base de polyphosphonate polyalkoxylé, peut être ajouté aux composants de la composition hydraulique à sec (généralement en poudre) ou en solution, de préférence en solution aqueuse. L'eau de ladite solution aqueuse peut être l'eau de gâchage ou l'eau de prémouillage (partie de l'eau totale qui sert à humidifier les granulats avant le gâchage permettant de simuler l'état hygrométrique des granulats, souvent humides, dans une usine à béton ou sur le chantier.

[0175] L'acide nitrique ou ses sels ainsi que le cas échéant le polymère (P) et l'éventuel polymère à base de polyphosphonate polyalkoxylés peuvent être ajoutés au liant hydraulique.

[0176] La présente invention va maintenant être décrite à l'aide des exemples ci-dessous.

[0177] **Essais de suivi de thixotropie et de fluidité sur mortier**

[0178] La composition de tous les mortiers est la suivante, seule change la composition du liant en fonction du cas :

[0179] [Tableaux1]

Liant (g)	658,5
Sable de Bernières 0/4 mm (g)	1265,6
Eau (g)	263,4

[0180] Le mortier est conservé dans un malaxeur de type Perrier tournant de manière permanente à 43 tours/min. Les mesures d'affaissement au cône de 700 cm³ sont effectuées à 5 min et 25 min après début du malaxage : pour ce faire, le malaxeur est arrêté le temps de remplir le cône, puis il est remis en route.

[0181] Après 25 min de malaxage et la mesure d'affaissement, une quantité de mortier est placée dans plusieurs sections de tuyau en PVC de diamètre 44 mm et de hauteur 99 mm. Le mortier est arasé puis un couvercle surmonté d'une masse est ajouté pour éviter toute évaporation et fuite de mortier par le bas du tuyau.

[0182] A intervalles de temps précis après la mise en place, un tuyau est soulevé et l'étalement du mortier en résultant est mesuré. Il arrive un moment où le mortier ne s'écoule plus et on obtient un cylindre reproduisant la forme du tuyau. Ce moment est noté et les résultats sont alors exprimés en durée avant l'obtention de cet état.

[0183] **Exemple 1 – mortiers de laitier de haut fourneau activé**

[0184] La composition du liant est donnée dans le tableau suivant :

[0185] [Tableaux2]

Laitier de haut fourneau granulé broyé	89,33%
Métasilicate de sodium	8,00%
Carbonate de sodium	2,67%

[0186] Les résultats obtenus sont les suivants :

[0187] [Tableaux3]

	Témoin	0,72% nitrate de calcium
Etalement 5 min (mm)	250	275
Etalement 25 min (mm)	225	270
Temps avant thixotropie (min)	50	65
Résistance à la compression 24h, 20°C (MPa)	23,5	21,4
Résistance à la compression 24h, 30°C (MPa)	34,1	29,8

[0188] On remarque bien que la version adjuvantée présente des étalements supérieurs à 5 et 25 min, un temps de fluidité avant la consolidation thixotrope plus long de 15 min, tout en préservant l'essentiel des résistances mécaniques, qui diminuent de 2 à 4 MPa selon la température.

Exemple 2 – mortiers de ciment sur-sulfaté

[0189] La composition du liant est ici la suivante :

[0190] [Tableaux4]

Laitier de haut fourneau granulé broyé	93%
Gypse	7%

[0191] Les résultats obtenus sont les suivants :

[0192] [Tableaux5]

	Témoin	0,72% nitrate de calcium
Etalement 5 min (mm)	215	280
Etalement 25 min (mm)	190	240
Temps avant thixotropie (min)	35	65
Résistance à la compression 24h, 20°C (MPa)	9	8,4
Résistance à la compression 24h, 30°C (MPa)	14,1	13,7

[0193] Les étalements à 5 et 25 min sont très nettement augmentés par la mise en œuvre de l'invention. Le temps avant rigidification thixotrope est aussi nettement augmenté de

35 à 65 min. Le tout est obtenu avec un effet très faible sur les résistances mécaniques aux deux températures.

[0194] **Exemple 3 – mortiers de ciment de type CEM III/C activé par un composé alcalin**

[0195] Le liant est composé de la manière suivante :

[0196] [Tableaux6]

Ciment Portland	5%
Laitier de haut fourneau granulé broyé	83%
Métasilicate de sodium	12%

[0197] Les performances obtenues sont les suivantes :

[0198] [Tableaux7]

	Témoin	0,72% nitrate de calcium	0,72% acide nitrique
Étalement 5 min (mm)	250	260	260
Étalement 25 min (mm)	240	250	255
Temps avant thixotropie (min)	20	35	65
Résistance à la compression 24h, 20°C (MPa)	26,8	20,9	18,7
Résistance à la compression 24h, 30°C (MPa)	31,1	24,7	30,8

[0199] La fluidité est légèrement améliorée par l'invention avec des étalements légèrement supérieurs au témoin et un temps avant rigidification thixotrope un peu plus long de 15 min. Les résistances sont diminuées de 5 à 7 MPa, mais restent dans une gamme acceptable.

Revendications

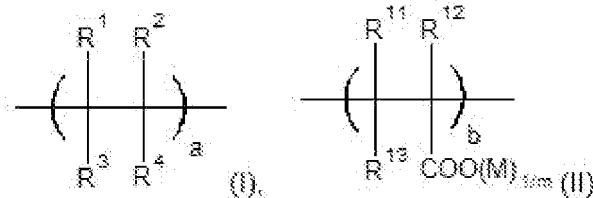
- [Revendication 1] Composition de liant hydraulique comprenant :
- un liant hydraulique comprenant au moins un composé alumino-siliceux, de préférence laitier de hauts-fourneaux, et un activateur alcalin ou sulfate et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence de 0 à 10% en poids de clinker ;
 - de l'acide nitrique ou l'un de ses sels, le sel d'acide nitrique n'étant pas un nitrate de zinc.
- [Revendication 2] Composition hydraulique (CH) comprenant :
- un liant hydraulique comprenant au moins un composé alumino-siliceux, de préférence laitier de hauts-fourneaux, et un activateur alcalin ou sulfate et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence entre 0 et 10% en poids de clinker, et éventuellement des additions minérales ;
 - de l'eau ;
 - éventuellement au moins un granulats ;
 - de l'acide nitrique ou l'un de ses sels, le sel d'acide nitrique n'étant pas un nitrate de zinc.
- [Revendication 3] Utilisation d'acide nitrique ou l'un de ses sels, à l'exception du nitrate de zinc, pour améliorer la fluidité, notamment le maintien d'ouvrabilité, d'une composition hydraulique comprenant un liant hydraulique comprenant au moins un composé alumino-siliceux, de préférence laitier de hauts-fourneaux, et un activateur alcalin ou sulfate et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence entre 0 et 10,0% en poids de clinker, et éventuellement des additions minérales, de l'eau, éventuellement au moins un granulats.
- [Revendication 4] Procédé d'amélioration du maintien de fluidité dans le temps d'une composition hydraulique comprenant un liant hydraulique comprenant au moins un composé alumino-siliceux, de préférence laitier de hauts-fourneaux, et un activateur alcalin ou sulfate, et un maximum de 10% en poids de clinker, de préférence entre 0 et 10% en poids de clinker, de l'eau, éventuellement au moins un granulats, comprenant l'ajout à ladite composition hydraulique d'acide nitrique ou l'un de ses sels, à l'exception du nitrate de zinc.
- [Revendication 5] Composition de liant hydraulique selon la revendication 1, composition hydraulique selon la revendication 2, utilisation selon la revendication 3 ou procédé selon la revendication 4, dans lequel le sel d'acide nitrique

est choisi parmi les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, de préférence les sels d'acide nitrique sont des sels de calcium ou de sodium, de préférence sels de calcium.

- [Revendication 6] Composition de liant hydraulique selon la revendication 1, 5, composition hydraulique selon la revendication 2, 5, utilisation selon la revendication 3, 5, ou procédé selon la revendication 4, 5, dans lequel la quantité d'acide nitrique ou un de ses sels est comprise entre 0,1 et 5% en poids sec, de préférence entre 1,0 et 2,5% en poids sec, par rapport au poids total de liant hydraulique.
- [Revendication 7] Composition de liant hydraulique selon la revendication 1, 5 et 6, composition hydraulique selon la revendication 2, 5 et 6, utilisation selon la revendication 3, 5 et 6, ou procédé selon la revendication 4, 5 et 6, dans lequel l'activateur est choisi parmi un activateur calcique ou sulfo-calcique ou un sel alcalin, de préférence carbonate, hydroxyde, silicate de sodium, ou de potassium, sulfate de calcium.
- [Revendication 8] Composition de liant hydraulique selon la revendication 1, 5, 6 et 7, composition hydraulique selon la revendication 2, 5, 6 et 7, utilisation selon la revendication 3, 5 et 6, ou procédé selon la revendication 4, 5, 6 et 7, dans lequel le composé alumino-siliceux est choisi parmi les laitiers de hauts-fourneaux, des matériaux pouzzolaniques (tels que définis dans la norme Ciment NF EN 197-1(2012) paragraphe 5.2.3), les cendres volantes (telles que définies dans la norme Ciment NF EN 197-1(2012) paragraphe 5.2.4), les schistes calcinés (tels que définis dans la norme Ciment NF EN 197-1 (2012) paragraphe 5.2.5), ou encore les fumées de silices (telles que définies dans la norme Ciment NF EN 197-1(2012) paragraphe 5.2.7) ou leurs mélanges, des métakaolins, tels que les métakaolins de type A conformes à la norme NF P 18-513 (août 2012) ou des argiles calcinées, des additions siliceuses, telles que les additions siliceuses de minéralogie Qz conformes à la norme NF P 18-509 (septembre 2012), des alumino-silicates notamment de type géopolymères inorganiques, des alumino-silicates contenant des oxydes de fer tels les résidus de bauxite, des norites ou des aplites provenant d'excavations.
- [Revendication 9] Composition de liant hydraulique selon la revendication 1, 5, 6 à 8, composition hydraulique selon la revendication 2, 5, 6 à 8, utilisation selon la revendication 3, 5 et 6, ou procédé selon la revendication 4, 5, 6 à 8, dans lequel le composé alumino-siliceux est du laitier de hauts-fourneaux.

[Revendication 10] Composition de liant hydraulique selon la revendication 1, 5, 6 à 9, composition hydraulique selon la revendication 2, 5, 6 à 9, ou procédé selon la revendication 4, 5, 6 à 9, dans lequel la composition de liant hydraulique ou la composition hydraulique comprend en outre :

- un polymère (P) comprenant des unités de formules (I) et (II) suivantes :



dans lesquelles :

R^1 et R^2 représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,

R^3 représente un hydrogène ou un groupe de formule $-\text{COO}(M)_{1/m}$

R^4 représente un groupe de formule $-(\text{CH}_2)_p-(\text{OAlk})_q-R_5$ dans lequel :

p représente 1 ou 2,

q représente un nombre entier de 3 à 300,

le Alk de chaque unité OAlk du groupe $-(\text{OAlk})_q-$ représente indépendamment un alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 2 à 4 atomes de carbone,

R^5 représente $-\text{OH}$ ou un alkoxy linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone,

R^{11} et R^{12} représentent indépendamment un hydrogène ou un méthyle,

R^{13} représente un hydrogène ou un groupe de formule $-\text{COO}(M)_{1/m}$,

M représente H ou un cation de valence m ,

lorsque M représente H, m représente 1 et lorsque M représente un cation, m est la valence du cation M ,

a est un nombre de 0,05 à 0,25, tel que $(100 \times a)$ représente le pourcentage molaire d'unités de formule (I) au sein du polymère, et

b est un nombre de 0,75 à 0,95, tel que $(100 \times b)$ représente le

pourcentage molaire d'unités de formule (II) au sein du polymère ; et/ou

- des polymères à base de polyphosphonate polyalkoxylés ; et/ou

- des additifs anti-entraînement d'air, des agents antimousse, un accélérateur ou retardateur de prise, un agent modificateur de rhéologie, un fluidifiant.

[Revendication 11] Procédé de préparation d'une composition hydraulique selon l'une des revendications 4 à 10, dans lequel l'acide citrique ou l'un de ses sels, à l'exception du nitrate de zinc, est ajouté au liant hydraulique.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

**FA 903890
FR 2202087**

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	FR 2 883 281 A1 (COMRIE DOUGLAS C [US]) 22 septembre 2006 (2006-09-22)	1, 2, 4-8	C04B28/02 C04B7/38 C04B40/00
Y	* page 4, lignes 2-9 * * page 9, lignes 17-29; revendications 1, 2, 4; exemples 11-13 * -----	10	
X	WO 2019/116124 A1 (UNIV AMERICA CATHOLIC [US]) 20 juin 2019 (2019-06-20)	1, 2, 4-9, 11	
Y	* alinéas [0042], [0043], [0067], [0068]; revendications 1-10 * -----	10	
X	US 5 732 363 A (SUZUKI KAZUNORI [JP] ET AL) 24 mars 1998 (1998-03-24)	1-9	
	* exemples 48-54 * -----		
Y	WO 2010/103253 A1 (CHRYSO [FR]; SEURRE JEROME [FR] ET AL.) 16 septembre 2010 (2010-09-16)	10	
	* revendications 1-4 * -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C04B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 octobre 2022		Theodoridou, K	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		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.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
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 2202087 FA 903890**

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 **25-10-2022**
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
FR 2883281	A1	22-09-2006	BE 1017180 A3	01-04-2008
			DE 202005017398 U1	05-01-2006
			FR 2883281 A1	22-09-2006
			US 2005160946 A1	28-07-2005
			US 2006272551 A1	07-12-2006

WO 2019116124	A1	20-06-2019	AU 2018383125 A1	18-06-2020
			BR 112020011832 A2	24-11-2020
			CA 3084903 A1	20-06-2019
			CN 111511699 A	07-08-2020
			EP 3724145 A1	21-10-2020
			JP 2021506708 A	22-02-2021
			KR 20200089335 A	24-07-2020
			RU 2020122769 A	17-01-2022
WO 2019116124 A1	20-06-2019			

US 5732363	A	24-03-1998	AUCUN	

WO 2010103253	A1	16-09-2010	CA 2754726 A1	16-09-2010
			EG 26815 A	29-09-2014
			EP 2406199 A1	18-01-2012
			FR 2943053 A1	17-09-2010
			MA 33108 B1	01-03-2012
			TN 2011000448 A1	27-03-2013
			US 2012059090 A1	08-03-2012
			WO 2010103253 A1	16-09-2010
ZA 201106600 B	30-05-2012			
