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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
6 mai 2010 (06.05.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/049479 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C04B 2/06 (2006.01) *C01F 11/02* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2009/064268

(22) Date de dépôt international :
29 octobre 2009 (29.10.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
BE 2008/0584 30 octobre 2008 (30.10.2008) BE

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **S.A. LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT** [BE/BE]; Rue Charles Dubois 28, B-1342 Ottignies-Louvain-La-Neuve (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **GROSS-LORGOUILLOUX, Marion** [BE/BE]; rue des Combattants 75 A, B-1310 La Hulpe (BE). **BLANDIN, Gaétan** [FR/FR]; Rue de la Vendée 15, F-49360 Maulevrier (FR). **CHOPIN, Thierry** [FR/FR]; Rue Diderot 6, F-95320 St Leu-la-Forêt (FR).

(74) Mandataires : **CLAEYS, Pierre** et al.; Gevers & Vander Haeghen, Holidaystraat 5, B-1831 Diegem (BE).

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

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : SLAKED LIME COMPOSITION AND ITS MANUFACTURING PROCESS

(54) Titre : COMPOSITIONS DE CHAUX ETEINTE ET LEUR PROCEDE DE FABRICATION

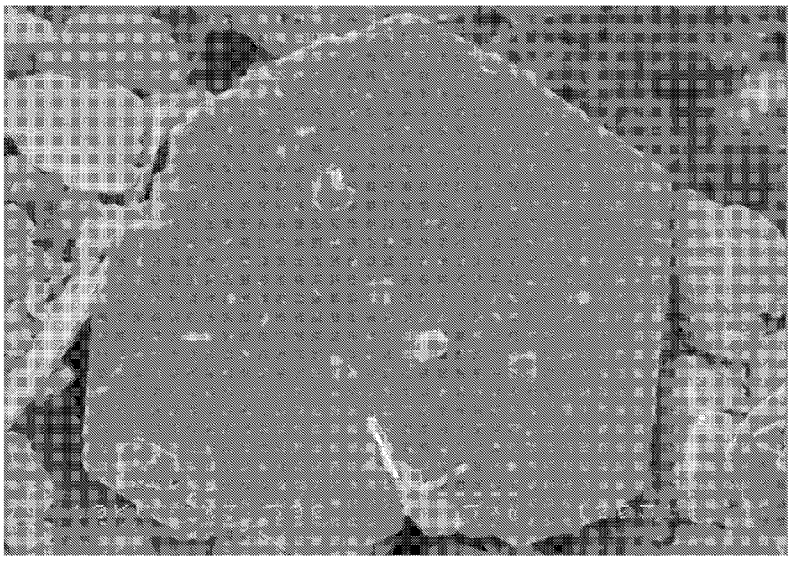


Fig. 1

(57) Abstract : The invention relates to a slaked lime composition containing $Ca(OH)_2$ particles of platelet crystalline morphology, called platelets, said platelets having a diameter D, this being the diameter of the circle circumscribing the platelet, a thickness e and an aspect ratio given by the ratio of said diameter of the platelet-circumscribing circle to said thickness, said composition having a platelet content of between 50 and 100% relative to the sum of the $Ca(OH)_2$ particles and said aspect ratio being between 10 and 300, and to its manufacturing process.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2010/049479 A1

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))*

Composition de chaux éteinte ayant une teneur en particules de $Ca(OH)_2$ de morphologie cristalline plaquettaire, nommées plaquettes, lesdites plaquettes présentant un diamètre D de cercle circonscrit à la plaquette et une épaisseur e, ainsi qu'un facteur de forme constitué du rapport entre ledit diamètre de cercle circonscrit à la plaquette et ladite épaisseur, présentant une teneur en plaquettes comprise entre 50 et 100 % par rapport au total des particules de $Ca(OH)_2$, et en ce que ledit facteur de forme est compris entre 10 et 300 et son procédé de fabrication.

"COMPOSITIONS DE CHAUX ETEINTE ET LEUR PROCÉDÉ DE FABRICATION."

La présente invention se rapporte à des compositions de chaux éteinte comprenant des particules de $Ca(OH)_2$ de morphologie cristalline plaquettaire, nommées plaquettes, lesdites plaquettes présentant un diamètre de cercle circonscrit à la plaquette et une épaisseur, ainsi qu'un facteur de forme constitué du rapport entre ledit diamètre de cercle circonscrit à la plaquette et ladite épaisseur.

La chaux éteinte est constituée d'un ensemble de particules solides, principalement de dihydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$, qui est le résultat industriel de l'hydratation ou de l'extinction de la chaux vive avec de l'eau. On l'appelle également la chaux hydratée. Par la suite, le dihydroxyde de calcium sera nommé simplement « hydroxyde de calcium ».

On entend par chaux vive, une matière solide minérale, dont la composition chimique est principalement de l'oxyde de calcium CaO. La chaux vive est communément obtenue par cuisson de calcaire, principalement constitué de $CaCO_3$. La chaux vive contient des impuretés, à savoir, des composés tels de l'oxyde de magnésium MgO, de la silice SiO_2 ou encore de l'alumine Al_2O_3, etc., à hauteur de quelques pour-cents. Il est entendu que ces impuretés sont exprimées sous les formes précitées mais peuvent en réalité apparaître sous des phases différentes. Par ailleurs, la chaux vive contient également des composés soufrés ; le soufre est habituellement présent dans la chaux vive à hauteur de 0,01% à 0,2% en poids.

Dans un mode d'extinction « par voie sèche », la quantité d'eau ajoutée est limitée à celle qui est nécessaire à la réaction d'extinction, augmentée de celle perdue en vapeur d'eau en raison du caractère exothermique de la réaction ; le produit obtenu est pulvérulent.

Dans un mode d'extinction « par voie humide », la quantité d'eau ajoutée est en excès important par rapport à la quantité strictement nécessaire pour la réaction d'extinction. On obtient alors un « lait de chaux », à savoir une suspension aqueuse de particules de chaux éteinte.

Dans un cas intermédiaire aux deux précédents, le produit obtenu est pâteux et on parle d'extinction « par voie pâteuse » (*Lime putty,* en anglais).

De façon générale, la chaux éteinte obtenue peut évidemment contenir les impuretés, issues de la chaux vive, évoquées ci-dessus.

Il est généralement admis que la réaction d'hydratation est contrôlée par un mécanisme de dissolution de CaO – reprécipitation du $Ca(OH)_2$, limité par la diffusion de l'eau au sein de la matière solide CaO. Au premier contact entre la chaux vive et l'eau, les particules de chaux se dissolvent en surface, au niveau des sites les plus actifs entrainant la formation de $Ca(OH)_2$. Cette réaction s'accompagne d'une augmentation de volume et d'un dégagement de chaleur. Les particules de chaux vive sont alors placées sous contrainte, se fissurent, laissant de larges accès à l'eau d'hydratation pour poursuivre la réaction. La réaction s'arrête lorsque toute la chaux a été convertie en hydroxyde de calcium ou lorsque toute l'eau du système a été consommée.

La cinétique de la réaction d'hydratation de chaux vive est nettement dépendante de la réactivité de la chaux vive. Une chaux vive issue d'une cuisson douce aura une porosité élevée et présentera une grande surface de contact à l'eau d'extinction. Dans ce cas, la réaction d'hydratation est très rapide, souvent dite explosive. Localement, la

température peut s'élever au-delà de 100 °C et conduire à une réaction en phase vapeur. Pour des chaux plus cuites, voire surcuites, la surface de contact entre la chaux et l'eau est limitée, car la porosité de ces chaux est plus fermée et par conséquent, la réaction d'hydratation est plus lente. Dans tous les cas, la chaux éteinte se présente comme un ensemble d'agglomérats désordonnés de cristaux de $Ca(OH)_2$ de très petite taille, présentant une morphologie quelconque et aléatoire, parfois qualifiée d'amorphe.

Plusieurs phénomènes sont ainsi mis en jeu : la diffusion de l'eau, l'explosion des grains et une réaction au cœur des grains. L'observation, notamment au Microscope Electronique à Balayage (MEB), des chaux éteintes montre

- très majoritairement des agglomérats de morphologie quelconque, non uniformes ;
- quelques cristaux hexagonaux témoignant d'un mécanisme secondaire et minoritaire de dissolution de $Ca(OH)_2$-recristallisation de $Ca(OH)_2$.

Afin de prodiguer des propriétés particulières ou d'améliorer les propriétés existantes des hydroxydes de calcium, il existe un besoin de disposer d'hydroxydes de calcium, composés majoritairement de particules de morphologie définie, en particulier sous la forme de plaquettes, au lieu des agglomérats de $Ca(OH)_2$ de morphologie aléatoire, rencontrés habituellement.

On connait des hydroxydes de calcium de synthèse (portlandite) obtenus à partir de soude et de chlorure de calcium dont les cristaux sont sous forme de plaquettes (voir par exemple Yasue et al. (Gypsum and lime, 1984) et Yilmaz et al. (Journal of Materials Science Letters, 1991)). Ces cristaux d'hydroxyde de calcium de synthèse conduisent à des produits spécifiques qui ne sont pas des cristaux de chaux éteinte. Entre autres, Yilmaz et al se rapporte à une composition

de ciment et à l'effet du superplastifiant SMF sur la morphologie et la cristallisation de la portlandite.

Il est également connu de favoriser l'obtention de cristaux hexagonaux soit en modifiant les mécanismes d'hydratation de la chaux vive, soit par maturation de pâtes ou suspensions aqueuses déjà formées, via la dissolution de $Ca(OH)_2$-recristallisation de $Ca(OH)_2$. La maturation apparait cependant comme un phénomène très lent et très limité.

L'homme de l'art pourrait prévoir de modifier les mécanismes d'hydratation en ralentissant la réaction d'extinction dans le but de contrôler ou modifier la morphologie des particules de $Ca(OH)_2$. Un moyen bien connu pour obtenir une extinction plus lente est de recourir à des chaux vives surcuites. L'observation au MEB montre cependant qu'une telle extinction ne conduit pas à la formation de plaquettes ou d'autres morphologies particulières.

Par ailleurs, il est possible de modifier les mécanismes de la réaction d'extinction de chaux vive par l'utilisation d'additifs, de façon notamment à favoriser le mécanisme de dissolution de CaO/reprécipitation de $Ca(OH)_2$ par un ralentissement de la cinétique d'hydratation.

Par exemple, le brevet EP 0152008 divulgue une suspension aqueuse d'extinction dans laquelle se trouve du sulfate de calcium ainsi qu'une substance organique, en particulier un acide oxycarbonique pour retarder l'extinction de la chaux vive. Dans ce document il n'est pas fait mention de cristaux sous forme de plaquettes.

De même, le document US 5.332.436 divulgue des agents chimiques modifiant la réaction d'extinction tels que l'éthanolamine, l'éthylèneglycol et leurs dérivés (voir colonne 2, ligne 54 à colonne 3 ligne 5). Il est également fait mention de l'utilisation de diéthylèneglycol (DEG). Ces agents chimiques retardent la réaction d'extinction. Aucun additif minéral n'est ajouté. En outre, la cristallisation sous forme de plaquettes

est divulguée dans le but d'augmenter la surface spécifique de la chaux éteinte ainsi obtenue. Le taux de plaquettes par rapport aux agglomérats de morphologie quelconque n'est pas spécifié ; leur épaisseur n'est pas divulguée.

BE 1017305 a pour objet des particules d'hydroxyde de calcium et /ou de magnésium à très haute réactivité, caractérisées en ce qu'elles présentent une raie de diffraction aux rayons X typique de la chaux éteinte, d'intensité inférieure à 50%, de préférence inférieure à 20% (réduction d'au moins 75%) de l'intensité d'une chaux hydratée traditionnelle, signe d'une faible cristallisation, une raie de diffraction aux rayons X étant d'autant plus intense que la cristallisation est élevée. En effet, de préférence, au moins 50% en poids, avantageusement au moins 75% ou 85% en poids des particules se présente sous forme de micelles très faiblement cristallisés. Selon le document BE1017305, cette chaux éteinte est préparée par simple réaction d'une chaux vive moulue avec une quantité d'eau correspondant à un rapport en poids eau/chaux bien spécifique de 0,60/1 et comprend éventuellement des additifs de la famille des siloxanes ou des polymères organiques comportant un ou plusieurs groupes fonctionnels éther et alcool et leurs mélanges. Selon un détail avantageux, ce document mentionne qu'au moins 50% en poids des particules est formée par des plaquettes présentant une épaisseur de moins de 150 µm, en particulier de moins de 75 µm (voir p.12, l. 24 à 26).

Le document KR 2002 0004916 divulgue une extinction lors de laquelle des additifs sont ajoutés progressivement et à une température contrôlée, en présence d'un co-solvant. Les additifs sont des retardateurs d'extinction et des tensioactifs ou dispersants, ajoutés en quantité importante, 1 à 3% par rapport à l'eau d'extinction, soit 3% à 15% par rapport à la masse de chaux vive.

Le document BE 1006655 au nom de la demanderesse concerne un procédé de production d'un lait de chaux très concentré en

matière solide (jusqu'à 60 %) et de faible viscosité. Ce lait de chaux est préparé en présence d'un anion minéral (sulfate, sulfite ou chlorure) et d'un polyanion (polyacrylate, polyméthacrylate, acide méthacrylique...). L'anion minéral est ajouté indépendamment du polyanion organique, le composé minéral étant ajouté dès le début de la réaction tandis que le polyanion est ajouté au début, en cours ou à la fin de la réaction et de préférence en cours ou à la fin de la réaction, ce qui est clairement lié à leur rôle respectif. L'anion minéral a pour but de ralentir l'hydratation de chaux vive et de conduire à la formation de cristaux de $Ca(OH)_2$ plus gros, le polyanion jouant quant à lui un rôle de dispersant. Le lait obtenu par cette méthode contient des microfeuilles de $Ca(OH)_2$. Ces microfeuilles ont une épaisseur inférieure à 0,5 µm, de préférence à 0,3 µm, et peuvent présenter une face inférieure et une face supérieure parallèles entre elles, la surface desdites faces étant inférieure à 200 μm^2, de préférence à 100 μm^2.

Le document JP 60086066 divulgue une utilisation de sel métallique d'acide fort, seul ou combiné avec un alcool polyhydrique dans le but d'obtenir des cristaux de chaux éteinte sous forme de plaquettes. Il n'est pas fait état du taux de ces cristaux de morphologie spécifique par rapport aux particules de $Ca(OH)_2$ non uniformes. La température de la réaction d'hydratation est maintenue en dessous de 50°C, afin de limiter la vitesse de la réaction d'hydratation.

Différents mécanismes sont mentionnés dans la littérature pour expliquer l'effet retard qu'ont les additifs sur la réaction d'hydratation de la chaux vive :

- le blocage des sites les plus actifs de la chaux vive, notamment par adsorption des additifs en surface des particules de chaux vive;
- la formation autour des particules de chaux vive d'une couche peu soluble qui retarde la réaction d'extinction ;

- l'adsorption des additifs à la surface des germes de $Ca(OH)_2$, empêchant la croissance des cristaux ;

- la formation de complexes entre les additifs et les ions Ca^{++} en solution.

L'utilisation de sulfates (sulfites et bisulfites également) est notamment envisagée, de façon à ralentir la cinétique d'hydratation de la chaux vive. Il a notamment été démontré que l'utilisation de sulfate contribue à la formation de cristaux hexagonaux plaquettaires d'hydroxyde de calcium. Cependant, le taux de cristaux hexagonaux reste réduit et la largeur des plaquettes reste généralement faible en comparaison de leur épaisseur.

L'ajout de sulfate comme seul additif lors de l'extinction, par exemple selon JP 60086066, permet d'observer des plaquettes au MEB mais de petite taille (diamètre < 5 µm) et épaisses par rapport à leur taille (épaisseur : 1 – 5 µm).

L'utilisation de DEG comme seul additif lors de l'extinction, par exemple selon US 5.332.436 ou JP 60086066, ne permet pas d'observer au MEB une proportion significative de plaquettes ou analogues, qui restent marginales par rapport à l'ensemble des particules.

Comme signalé plus haut, il existe pourtant un besoin de disposer de compositions d'hydroxyde de calcium, dont la majorité des particules possède une morphologie spécifique.

L'invention a pour but de pallier les inconvénients de l'état de la technique en procurant des compositions de chaux éteinte qui présentent un taux important de particules de $Ca(OH)_2$ possédant une morphologie définie, contrairement aux documents de l'art antérieur pour lesquels la présence de plaquettes est fortuite et/ou non contrôlée et dans tous les cas, la morphologie plaquettaire est minoritaire.

Pour résoudre ce problème, il est prévu suivant l'invention, une composition de chaux éteinte présentant une teneur en plaquettes

comprise entre 50 et 100 % par rapport au total des particules de $Ca(OH)_2$, et dont ledit facteur de forme est compris entre 10 et 300

En effet, la composition selon l'invention présente donc une majorité de particules de $Ca(OH)_2$ qui sont sous la forme de plaquettes et la formation de ces plaquettes est contrôlée et reproductible, à savoir que le taux de ces particules de $Ca(OH)_2$ de morphologie définie soit supérieur à 50%, par rapport au total des particules de $Ca(OH)_2$, incluant celles de morphologie aléatoire, rencontrées habituellement.

En outre, dans la composition selon l'invention, lesdites plaquettes ont une face de dimension caractéristique D, supérieure à l'épaisseur e. La dimension caractéristique D est le diamètre du cercle circonscrit à une face de la plaquette.

En effet, il convient que ces cristaux tridimensionnels de $Ca(OH)_2$ de morphologie définie (particules de morphologie cristalline plaquettaire) présentent un rapport D/e supérieur ou égal à 10.

Ce rapport est appelé dans le cadre de la présente invention « facteur de forme ». Dans les documents précités, des chaux éteintes présentant de telles particules d'hydroxyde de calcium ne sont pas décrites.

Plus particulièrement, les particules présentant une morphologie cristalline plaquettaire ont un facteur de forme D/e compris entre 10 et 300, de préférence entre 20 et 200, plus préférentiellement entre 30 et 100, avantageusement entre 45 et 80.

Avantageusement, les particules de la composition de chaux éteinte selon l'invention présentent une morphologie cristalline plaquettaire sensiblement hexagonale.

Par les termes "morphologie cristalline plaquettaire sensiblement hexagonale", on entend des particules cristallisées de chaux éteinte en trois dimensions, dont une des faces présente, lorsque la cristallisation est complète, une section hexagonale irrégulière, régulière ou encore tronquée.

Avantageusement, la composition de chaux éteinte présente une teneur en plaquettes supérieure à 70 %, plus particulièrement supérieure à 80 % et avantageusement supérieure à 90 %, par rapport au total des particules de $Ca(OH)_2$, incluant celles de morphologie aléatoire, rencontrées habituellement.

Avantageusement, la dimension D est comprise entre 1 µm et 80 µm. La majorité des particules présentant une morphologie cristalline plaquettaire aura, plus particulièrement une dimension D comprise entre 2 et 40 µm et de préférence entre 3 µm et 30 µm.

De préférence, l'épaisseur e est comprise entre 0,05 µm et 1 µm et de préférence entre 0,1 et 0,5 µm.

Avantageusement, la composition selon l'invention est obtenue par l'ajout d'un composé minéral au moins, présentant une teneur en soufre et d'un composé organique, à savoir du diéthylène glycol (DEG). En conséquence, la composition selon l'invention présente une teneur en soufre, de préférence entre 0,01 % à 1,5 % par rapport au poids de la composition. En outre, la composition selon l'invention présente, dans une forme préférée, une teneur en DEG, de préférence comprise entre 0,1% et 2% par rapport au poids de la composition.

De cette façon, la composition de chaux éteinte selon l'invention permet de maintenir une concentration en $Ca(OH)_2$ relativement élevée et donc de procurer une composition de pureté élevée.

De préférence, l'hydroxyde de calcium est présent en une quantité allant de 80 % à 98 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence en une quantité comprise entre 85 % et 97 %, plus particulièrement entre 90 % et 96 % et de manière très avantageuse entre 92 % et 95 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Il est en effet particulièrement avantageux que la composition de chaux éteinte selon l'invention soit de pureté élevée , toutes morphologies confondues.

De préférence, la teneur en métal alcalin (sodium ou potassium notamment) de la composition selon l'invention est inférieure à 3 % en poids, plus particulièrement inférieure à 2 % et même inférieure à 1 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

D'autres formes de réalisation de la composition suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

L'invention a aussi pour objet un procédé de fabrication d'une chaux éteinte à partir d'une chaux vive.

Ce procédé est caractérisé en ce qu'il comprend :

- un mélange de chaux vive, d'eau d'extinction, d'un additif minéral soufré et de DEG,
- une extinction de ladite chaux vive par ladite eau d'extinction, en présence dudit additif minéral soufré et du DEG,
- une formation de plaquettes de $Ca(OH)_2$ présentant un diamètre de cercle circonscrit à la plaquette et une épaisseur, ainsi qu'un facteur de forme constitué d'un rapport dudit diamètre de cercle circonscrit à la plaquette à l'épaisseur compris entre 10 et 300, à une teneur en plaquettes comprise entre 50 et 100 % par rapport au total des particules de $Ca(OH)_2$ formées.

Une composition de chaux éteinte selon l'invention peut être préparée suivant un procédé d'extinction de chaux vive en utilisant un couple d'additifs, l'un étant d'origine minérale (additif minéral soufré), l'autre organique (DEG).

Ledit additif minéral soufré et le DEG peuvent être ajoutés soit à la chaux vive soit à l'eau d'extinction, ensemble ou séparément (l'un dans la chaux vive, l'autre dans l'eau). Dans tous les cas, ces deux additifs doivent être présents au moment de la mise en contact de l'eau avec la chaux vive.

Dans une forme de réalisation avantageuse, ledit additif minéral soufré est ajouté à la chaux vive et le DEG est ajouté à l'eau d'extinction.

Dans une forme de réalisation préférée, ledit additif minéral soufré et le DEG sont ajoutés à l'eau d'extinction.

Comme on peut le constater, le procédé suivant l'invention ne demande pas plus d'infrastructure qu'une infrastructure dans laquelle une extinction par voie courante est effectuée. Le procédé est en effet particulièrement flexible puisque les additifs sont ajoutés soit à la chaux vive soit à l'eau d'extinction. Il est toutefois avantageux que la combinaison d'additif soit ajoutée à l'eau d'extinction.

De préférence, l'additif minéral soufré est choisi dans le groupe des composés soufrés, de préférence parmi les sulfates, sulfites, bisulfates et bisulfites de solubilité (à 20°C) ≥ 1g/dm³, de leurs dérivés et de leurs mélanges. Ledit additif minéral est plus particulièrement choisi dans le groupe constitué du $CaSO_4$ (sous la forme de gypse $CaSO_4.2H_2O$ par exemple), $MgSO_4$, Na_2SO_4, Na_2SO_3, $NaHSO_4$ et $NaHSO_3$, de leurs dérivés et de leurs mélanges

L'additif minéral soufré est, selon l'invention, un sel, ou l'acide correspondant, choisi de telle sorte qu'il soit susceptible de former un composé peu soluble avec les ions calcium en solution au moment de la réaction d'hydratation de chaux vive. Ce composé peu soluble présente de préférence une solubilité dans l'eau comprise entre 0,05 et 3 g/dm³ à 20°C.

De manière particulièrement avantageuse, ledit additif minéral soufré est ajouté en une quantité comprise entre 0,1 % et 5 %, en particulier entre 0,3 % et 2,5 % et de préférence entre 0,5 % et 1,5 % en poids d'additif anhydre par rapport au poids de chaux vive.

De cette façon, la quantité totale de soufre, provenant de la chaux vive et dudit additif minéral soufré, présente dans le milieu avant l'extinction, est comprise entre 0,03 % et 1,75 %.

Une partie du soufre présent dans le milieu avant extinction peut bien entendu être éliminée par l'eau excédentaire et on estime que la fraction de soufre restant dans la composition selon l'invention varie entre 50% et 100% du soufre initialement présent dans le milieu avant extinction.

En outre, de manière avantageuse, le DEG est ajouté en une quantité allant de 0,1 % à 2,5 % en poids par rapport au poids de chaux vive, plus particulièrement de 0,2 % à 1 %, et de manière particulièrement préférentielle de 0,3 % à 0,6 % en poids par rapport au poids de chaux vive.

Avantageusement, ladite eau est ajoutée pour l'extinction dans un rapport pondéral chaux vive/eau compris entre 1/1,5 et 1/12. De préférence, la chaux vive est ajoutée à l'eau. Le produit est alors obtenu sous la forme d'une pâte ou d'un lait de chaux.

Dans certains modes de réalisation, le temps de réaction est de 1 à 5 heures, en particulier 2 heures. De façon particulièrement avantageuse, le milieu est agité, durant une partie ou la totalité du temps de réaction.

Le procédé ne requiert aucun contrôle de la température.

Un temps de maturation du mélange susdit, avec ou sans agitation, de plusieurs heures, en particulier de 12 h à 24 h peut également être appliqué au milieu. Une étape ultérieure d'élimination de l'eau, éventuellement combinée à une désagglomération ou un broyage, permet de récolter un produit pulvérulent.

Ce procédé permet un contrôle de la morphologie, grâce à la combinaison d'additifs précitée.

D'autres formes de réalisation du procédé suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après, à titre non limitatif et en faisant référence aux exemples et aux figures.

La figure 1 est une vue au microscope électronique à balayage focalisée sur une plaquette de $Ca(OH)_2$ obtenue selon l'invention.

La figure 2 est une vue au microscope électronique à balayage d'un ensemble de plaquettes de $Ca(OH)_2$ de la composition selon l'invention.

La figure 3 est une autre vue au microscope électronique à balayage focalisée sur une plaquette de $Ca(OH)_2$ de la composition selon l'invention.

La figure 4 est une illustration graphique de l'incidence de l'additif minéral soufré (gypse) et du DEG sur la cinétique de la réaction d'extinction de chaux vive selon l'invention.

Comme on peut le voir à la figure 1 et à la figure 3, la composition selon l'invention présente des particules de $Ca(OH)_2$ sous forme de plaquettes sensiblement hexagonales ayant un haut facteur de forme (faible épaisseur e et diamètre D élevé du cercle circonscrit). La figure 2 illustre un ensemble de particules obtenues où le nombre de plaquettes est élevé.

Comme on peut le constater, les particules ont une morphologie cristalline plaquettaire (faible épaisseur e et diamètre D élevé) sensiblement hexagonale. Ceci signifie que la cristallisation tend à former des cristaux hexagonaux réguliers ou irréguliers et que ceci comprend toutes les formes intermédiaires illustrées à la figure 2.

La figure 4 représente l'évolution de la température en fonction du temps d'extinction lorsque 150 g de chaux vive industrielle sont hydratés dans 600 ml d'eau, initialement à 20°C. Quatre situations sont illustrées : 1. une solution témoin sans additif ; 2. une extinction de chaux vive avec de l'eau contenant 0,5% de DEG ; 3. une extinction de chaux vive avec de l'eau contenant 1% de gypse et 4. une extinction de chaux vive avec de l'eau contenant 1% de gypse et 0,5 % de DEG. Les

pourcentages d'additifs précités sont exprimés par rapport au poids de la chaux vive.

Comme on peut le constater de la figure 4, le DEG seul ne modifie pratiquement pas la courbe par rapport à la solution témoin. Par ailleurs, aucune formation de plaquette n'est observée (voir notamment exemple comparatif n°2). Par contre, le gypse seul permet de retarder la réaction. Le retard à l'hydratation est représenté par la valeur du t_{60}, à savoir le temps nécessaire pour atteindre 60°C dans la suspension de chaux éteinte, à partir d'une eau à 20°C. Une morphologie plaquettaire est observée mais le facteur de forme est peu élevé (voir notamment exemple comparatif n°1).

Lors de l'utilisation couplée du gypse et du DEG, on observe sur la figure 4 une synergie entre les 2 additifs, l'ajout de DEG conduisant à un effet de retard supplémentaire significatif par rapport à l'ajout de gypse seul. Une morphologie plaquettaire est observée qui présente un facteur de forme élevé (voir notamment exemple n°1).

Ces résultats laissent supposer que l'additif minéral ayant une teneur en soufre semble avoir un effet sur le contrôle de la morphologie tandis que le DEG semble avoir un effet sur le contrôle de l'épaisseur des plaquettes.

L'invention va maintenant être décrite plus en détail au moyen d'exemples non limitatifs.

EXEMPLES

Exemples 1 à 10

Tous les essais sont réalisés en utilisant 150 g de chaux vive industrielle de même origine, sauf pour l'exemple 7. La masse d'eau mise en œuvre pour une réaction d'hydratation est calculée selon le rapport massique CaO/H_2O choisi pour cette réaction, comme indiqué dans le tableau 1 ci-dessous. Pour chaque réaction, la masse calculée d'eau, préalablement chauffée à 20°C, est introduite dans un récipient

muni d'un système d'agitation. Le système d'agitation est choisi de telle sorte que le diamètre des pales d'agitation corresponde à environ 50 % du diamètre interne du récipient isotherme.

Les additifs sont ajoutés à l'eau, d'abord le minéral puis l'organique (du DEG); les différents additifs utilisés ainsi que les proportions dans lesquelles ils ont été ajoutés, sont notés dans le tableau 1 ci-dessous. Les proportions d'additif sont exprimées par rapport à la masse de chaux vive.

L'agitation est maintenue pendant quelques minutes afin d'assurer une bonne homogénéité du système. A l'issue de ce délai, les 150 g de chaux vive sont introduits dans le mélange eau/additifs. Ce milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 2 heures, puis le lait de chaux obtenu par cette méthode est laissé au repos pendant 1 nuit avant d'être filtré sur papier et séché à 105 °C. La caractérisation des produits hydratés se fait par microscopie électronique à balayage (MEB).

Tableau 1

Exemple	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Additif minéral	$CaSO_4.2H_2O$	$MgSO_4.7H_2O$	$ZnSO_4.7H_2O$	Na_2SO_4	Na_2SO_3	$CaSO_4.2H_2O$	$CaSO_4.2H_2O$	$NaHSO_3$	$NaHSO_4.H_2O$	$CaSO_4.2H_2O$
Rapport[1]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Masse de S apportée par l'additif (g)	0,353	0,399	0,297	0,338	0,381	0,353	0,353	0,462	0,400	0,353
% S apporté par la chaux vive	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Masse de S apportée par la chaux vive (g)	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
Masse totale initiale de S(g)	0,368	0,414	0,312	0,353	0,396	0,368	0,38	0,477	0,415	0,368
Masse initiale chaux vive + additif minéral (g)	151,5	151,5	151,5	151,5	151,5	151,5	151,5	151,5	151,5	151,5
% de S dans le mélange initial de chaux vive + additif minéral	0,24	0,27	0,21	0,23	0,26	0,24	0,24	0,31	0,27	0,24
DEG Rapport[2]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0.5	1
CaO/H_2O[3]	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/12	1/4	1/4	1/4	1/4
P %[6]	90	90	90	90	70	90	90	90	90	80
D en µm[4]	3-40	5-25	5-40	5-50	5-30	5-30	2-30	2-30	2-30	2-30
e en µm[5]	0,2-0,3	0,3-0,4	0,5-0,7	0,2-0,5	0,6-0,7	0,2-0,5	0,1-0,5	0,1-0,5	0,1-0,5	0,2-0,5
D/e[7]	10-200	12-85	7-80	10-250	7-50	10-250	4-300	4-300	4-300	4-150

Rapport[1] = % en poids du composé minéral soufré anhydre par rapport à la masse de CaO.

Rapport[2] = % en poids de DEG par rapport à la masse de CaO.

Rapport[3] = rapport pondéral de la quantité de chaux vive à la quantité d'eau

D en µm[4] = diamètre des plaquettes en µm = diamètre du cercle circonscrit à la plaquette en µm (si la face n'est pas un polygone régulier, le cercle circonscrit est le plus petit qui puisse inclure toute la face de plaquette).

e en µm[5] = épaisseur des plaquettes en µm

P %[6] = proportion de particules présentant une morphologie de plaquettes par rapport au nombre total de particules de $Ca(OH)_2$.

D/e[7] = facteur de forme = rapport du diamètre (µm) à l'épaisseur (µm) des plaquettes

Exemple 11

On a répété l'exemple 1 avec 20 kg de chaux vive. Le produit obtenu dans les conditions données avec 20 kg de chaux vive est similaire à celui obtenu dans les mêmes conditions expérimentales avec 150 g de chaux vive. La proportion de plaquettes obtenues était supérieure à 90%, le diamètre D des plaquettes était compris entre 3 et 45 µm tandis que l'épaisseur e atteignait de 0,2 à 0,3 µm. Le facteur de forme était compris entre 10 et 225.

EXEMPLES COMPARATIFS

Exemple comparatif 1

On a répété l'exemple 1 mais sans ajouter de composé organique. La masse de soufre dans la chaux vive est de 0,015 g tandis que la masse de soufre apporté par l'additif minéral est de 0,353 g. La masse du mélange solide initial est de 151,5 g et le pourcentage de soufre dans le mélange initial vaut donc 0,24. Les résultats sont illustrés au tableau 2. Comme on peut le constater, de nombreuses particules de

chaux éteinte $Ca(OH)_2$ de morphologie cristalline plaquettaire sont synthétisées, mais les plaquettes sont très petites et le facteur de forme peu élevé.

Exemple comparatif 2

On a répété l'exemple 1 mais sans ajouter d'additif minéral. Les résultats sont illustrés au tableau 2. Comme on peut le constater, la formation de plaquettes n'a pas été observée.

Exemple comparatif 3

On a répété l'exemple 1 mais l'additif minéral est du sulfate de sodium et la proportion de chaux vive par rapport à la quantité d'eau valait 1/0,6. Les résultats sont illustrés au tableau 2. Comme on peut le constater, la formation de plaquettes n'a pas été observée, ce qui peut vraisemblablement être attribué au fait que la proportion de chaux vive par rapport à la quantité d'eau est trop élevée.

Exemple comparatif 4

On a répété l'exemple 2 mais l'additif minéral est du nitrate de magnésium hydraté six fois. Les résultats sont illustrés au tableau 2. Comme on peut le constater, la formation de plaquettes n'a pas été observée.

Exemple comparatif 5

On a répété l'exemple 2 mais l'additif minéral est de l'iodate de magnésium hydraté quatre fois. Les résultats sont illustrés au tableau 2. Comme on peut le constater, les plaquettes sont en trop faible proportion, elles sont trop petites et le facteur de forme trop faible.

Exemple comparatif 6

On a répété l'exemple 1, mais l'additif minéral ajouté à hauteur de 1 % d'additif minéral anhydre par rapport au poids de chaux vive est du $SrSO_4$, un porteur de soufre peu soluble (solubilité dans l'eau à 20 °C = 0,14 g/dm^3). La masse de soufre dans la chaux vive est de 0,015 g tandis que la masse de soufre apporté par l'additif minéral est de 0,261 g. La masse du mélange solide initial est de 151,5 g et le

pourcentage de soufre dans le mélange initial vaut donc 0,18. Les résultats sont illustrés au tableau 2. Comme on peut le constater, la formation de particules de chaux éteinte $Ca(OH)_2$ de morphologie cristalline plaquettaire est très limitée.

Exemple comparatif 7

On a répété l'exemple 1, mais l'additif minéral ajouté à hauteur de 1 % d'additif minéral anhydre par rapport au poids de chaux vive est du $Na_2S_2O_3$ hydraté cinq fois, un porteur de soufre soluble mais qui forme avec les ions Ca^{++} en solution provenant de la chaux vive un composé très soluble (solubilité dans l'eau à 20 °C de CaS_2O_3 très élevée). La masse de soufre dans la chaux vive est de 0,015 g tandis que la masse de soufre apporté par l'additif minéral est de 0,608 g. La masse du mélange solide initial est de 151,5 g et le pourcentage de soufre dans le mélange initial vaut donc 0,41. Les résultats sont illustrés au tableau 2. Comme on peut le constater, la formation de plaquettes n'a pas été observée.

Exemple comparatif 8

On a répété l'exemple 1, mais en diminuant la proportion d'eau du mélange. Cette fois, 500 g de chaux vive n°1 ont été ajoutés dans 500 g d'eau déminéralisée à 20 °C ce qui correspond à un rapport CaO/H_2O de 1/1 au lieu de 1/4 dans l'exemple 1. Ce cas de figure peut être considéré comme une hydratation en voie pâteuse/sèche. L'agitation a été modifiée afin d'obtenir un mélange homogène. La masse de soufre dans la chaux vive est de 0,05 g tandis que la masse de soufre apporté par l'additif minéral est de 1,176 g. La masse du mélange solide initial est de 505 g et le pourcentage de soufre dans le mélange initial vaut donc 0,24. Les résultats sont illustrés au tableau 2. Comme on peut le constater, aucune formation de plaquettes n'est observée.

Tableau 2 des exemples comparatifs

Exemple	1	2	3	4	5	6	7	8
Additif minéral	$CaSO_4.2H_2O$	néant	Na_2SO_4	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	$Mg(IO_3)_2.4H_2O$	$SrSO_4$	$Na_2S_2O_3.5H_2O$	$CaSO_4.2H_2O$
Rapport[1]	1	---	1	1	1	1	1	1
Additif organique	---	DEG	DEG	DEG	DEG	DEG	DEG	DEG
Rapport[2]		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1/0,6
CaO/H_2O[3]	¼	1/4	1/0,6	1/4	1/4	1/4	1/4	
P %[6]	90	0	0	0	15	40	0	0
D en µm[4]	<10	---	---	---	<5	<5	---	---
e en µm[5]	1-5	---	---	---	1	0,6	---	---
D/e[7]	<10	---	---	---	<5	3-7	---	---

Rapport[1] = % en poids du composé anhydre par rapport à la masse de CaO.

Rapport[2] = % en poids de l'additif organique par rapport à la masse de CaO.

Rapport[3] = rapport pondéral de la quantité de chaux vive à la quantité d'eau

D en µm[4] = diamètre des plaquettes en µm = diamètre du cercle circonscrit à la plaquette en µm.

e en µm[5] = épaisseur des plaquettes en µm.

P %[6] = proportion de particules présentant une morphologie de plaquettes par rapport au nombre de particules de $Ca(OH)_2$.

D/e[7] = facteur de forme = rapport du diamètre (µm) à l'épaisseur (µm) des plaquettes.

Exemple comparatif 9

On a répété l'exemple 1, mais le DEG qui est l'additif organique utilisé dans l'exemple 1 est remplacé par du mono-éthylène-glycol (MEG) à hauteur de 0,5 % du poids de la chaux vive. La masse de soufre dans la chaux vive est de 0,015 g tandis que la masse de soufre apporté par l'additif minéral est de 0,353 g. La masse du mélange solide initial est de 151,5 g et le pourcentage de soufre dans le mélange initial vaut donc 0,24. Les résultats sont illustrés au tableau 3. Comme on peut le constater, les plaquettes obtenues sont petites et leur facteur de forme est peu élevé. Les particules de chaux éteinte $Ca(OH)_2$ de morphologie cristalline plaquettaire obtenues sont similaires à celle obtenues dans l'exemple comparatif 1 en présence de gypse uniquement, indiquant que le MEG n'a pas d'effet supplémentaire par rapport au gypse seul.

Exemple comparatif 10

On a répété l'exemple 1, mais le DEG qui est l'additif organique utilisé dans l'exemple 1 est remplacé par du tri-éthylène-glycol (TEG) à hauteur de 3 % du poids de la chaux vive. La masse de soufre dans la chaux vive est de 0,015 g tandis que la masse de soufre apporté

par l'additif minéral est de 0,353 g. La masse du mélange solide initial est de 151,5 g et le pourcentage de soufre dans le mélange initial vaut donc 0,24. Les résultats sont illustrés au tableau 3. Comme on peut le constater, les plaquettes obtenues sont petites et leur facteur de forme est peu élevé. Les particules de chaux éteinte $Ca(OH)_2$ de morphologie cristalline plaquettaire obtenues sont similaires à celle obtenues dans l'exemple comparatif 1 en présence de gypse uniquement, indiquant que le TEG n'a pas d'effet supplémentaire par rapport au gypse seul.

Exemple comparatif 11

On a répété l'exemple 1, mais le DEG qui est l'additif organique utilisé dans l'exemple 1 est remplacé par du di-éthanol-amine (DEA) à hauteur de 3 % du poids de la chaux vive. La masse de soufre dans la chaux vive est de 0,015 g tandis que la masse de soufre apporté par l'additif minéral est de 0,353 g. La masse du mélange solide initial est de 151,5 g et le pourcentage de soufre dans le mélange initial vaut donc 0,24. Les résultats sont illustrés au tableau 3. Comme on peut le constater, les plaquettes obtenues sont petites et leur facteur de forme est peu élevé. Les particules de chaux éteinte $Ca(OH)_2$ de morphologie cristalline plaquettaire obtenues sont similaires à celle obtenues dans l'exemple comparatif 1 en présence de gypse uniquement, indiquant que le DEA n'a pas d'effet supplémentaire par rapport au gypse seul.

Tableau 3 des exemples comparatifs

Exemple	9	10	11
Additif minéral	$CaSO_4.2H_2O$	$CaSO_4.2H_2O$	$CaSO_4.2H_2O$
Rapport[1]	1	1	1
Additif organique	MEG	TEG	DEA
Rapport[2]	0,5	**3**	3
CaO/H_2O[3]	1/4	1/4	1/4
P %[6]	90	80	80
D en µm[4]	<10	<10	2-15
e en µm[5]	1-5	1-3	0,5-2
D/e[7]	2-10	3-10	1-30

Rapport[1] = % en poids du composé anhydre par rapport à la masse de CaO.

Rapport[2] = % en poids de l'additif organique par rapport à la masse de CaO.

Rapport[3] = rapport pondéral de la quantité de chaux vive à la quantité d'eau

D en µm[4] = diamètre des plaquettes en µm = diamètre du cercle circonscrit à la plaquette en µm.

e en µm[5] = épaisseur des plaquettes en µm.

P %[6] = proportion de particules présentant une morphologie de plaquettes par rapport au nombre de particules de $Ca(OH)_2$.

D/e[7] = facteur de forme = rapport du diamètre (µm) à l'épaisseur (µm) des plaquettes.

Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des revendications annexées.

REVENDICATIONS

1. Composition de chaux éteinte comprenant des particules de $Ca(OH)_2$ de morphologie cristalline plaquettaire, nommées plaquettes, lesdites plaquettes présentant un diamètre D de cercle circonscrit à la plaquette et une épaisseur e, ainsi qu'un facteur de forme constitué du rapport entre ledit diamètre de cercle circonscrit à la plaquette et ladite épaisseur,

caractérisée en ce que la composition présente une teneur en plaquettes comprise entre 50 et 100 % par rapport au total des particules de $Ca(OH)_2$, et en ce que ledit facteur de forme est compris entre 10 et 300.

2. Composition de chaux éteinte selon la revendication 1, dans laquelle ledit facteur de forme D/e est compris entre 20 et 200, plus préférentiellement entre 30 et 100, avantageusement entre 45 et 80.

3. Composition de chaux éteinte selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle lesdites particules présentant une morphologie cristalline plaquettaire présentent une morphologie cristalline plaquettaire sensiblement hexagonale.

4. Composition de chaux éteinte selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle ladite teneur en plaquettes est supérieure à 70%, plus particulièrement supérieure à 80 % et avantageusement supérieure à 90%, par rapport au total des particules de $Ca(OH)_2$.

5. Composition de chaux éteinte selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle la dimension D est comprise entre 1 µm et 80 µm, plus particulièrement entre 2 et 40 µm et de préférence entre 3 µm et 30 µm.

6. Composition de chaux éteinte selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle ladite épaisseur e est comprise entre 0,05 µm et 1 µm et de préférence entre 0,1 et 0,5 µm.

7. Composition de chaux éteinte selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, présentant une teneur en soufre, de préférence entre 0,01 % et 1,5 % par rapport au poids de la composition.

8. Composition de chaux éteinte selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, présentant une teneur en DEG, de préférence comprise entre 0,1% et 2% par rapport au poids de la composition.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'hydroxyde de calcium est présent en une quantité allant de 80 % à 98 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence en une quantité comprise entre 85 % et 97 %, plus particulièrement entre 90 % et 96 % et de manière très avantageuse entre 92 % et 95 % en poids par rapport au poids total de la composition.

10. Procédé de fabrication d'une chaux éteinte à partir d'une chaux vive comprenant :

- un mélange de chaux vive, d'eau d'extinction, d'un additif minéral soufré et de DEG,
- une extinction de ladite chaux vive par ladite eau d'extinction, en présence dudit additif minéral soufré et du DEG,
- une formation de plaquettes de $Ca(OH)_2$ présentant un diamètre de cercle circonscrit à la plaquette et une épaisseur, ainsi qu'un facteur de forme constitué d'un rapport dudit diamètre de cercle circonscrit à la plaquette à l'épaisseur compris entre 10 et 300, à une teneur en plaquettes comprise entre 50 et 100 % par rapport au total des particules de $Ca(OH)_2$ formées.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel ledit additif minéral soufré est ajouté à la chaux vive et le DEG est ajouté à l'eau d'extinction.

12. Procédé selon la revendication 10, dans lequel ledit additif minéral soufré et le DEG sont ajoutés à l'eau d'extinction.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, comprenant en outre, une maturation du mélange susdit pendant de 12 à 24 heures.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, dans lequel ledit additif minéral soufré est choisi dans le groupe constitué des sulfates, sulfites, bisulfates et bisulfites, présentant une solubilité à 20°C supérieure ou égale à 1 g/dm³ et est plus particulièrement choisi dans le groupe constitué du $CaSO_4$, $MgSO_4$, Na_2SO_4, Na_2SO_3, $NaHSO_4$ et $NaHSO_3$ de leurs dérivés et de leurs mélanges

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, dans lequel ledit additif minéral soufré est ajouté en une quantité comprise entre 0,1 % et 5 %, en particulier entre 0,3 % et 2,5 % et de préférence entre 0,5 % et 1,5 % en poids d'additif anhydre par rapport au poids de chaux vive.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, dans lequel le DEG est ajouté en une quantité allant de 0,1 % à 2,5 % en poids par rapport au poids de chaux vive, plus particulièrement de 0,2 % à 1 %, et de manière particulièrement préférentielle de 0,3 % à 0,6 % en poids par rapport au poids de chaux vive.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 16, dans lequel ladite eau est ajoutée pour l'extinction dans un rapport pondéral chaux vive/eau compris entre 1/1,5 et 1/12.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 17, comprenant en outre une élimination d'eau, éventuellement combinée à une désagglomération ou à un broyage.

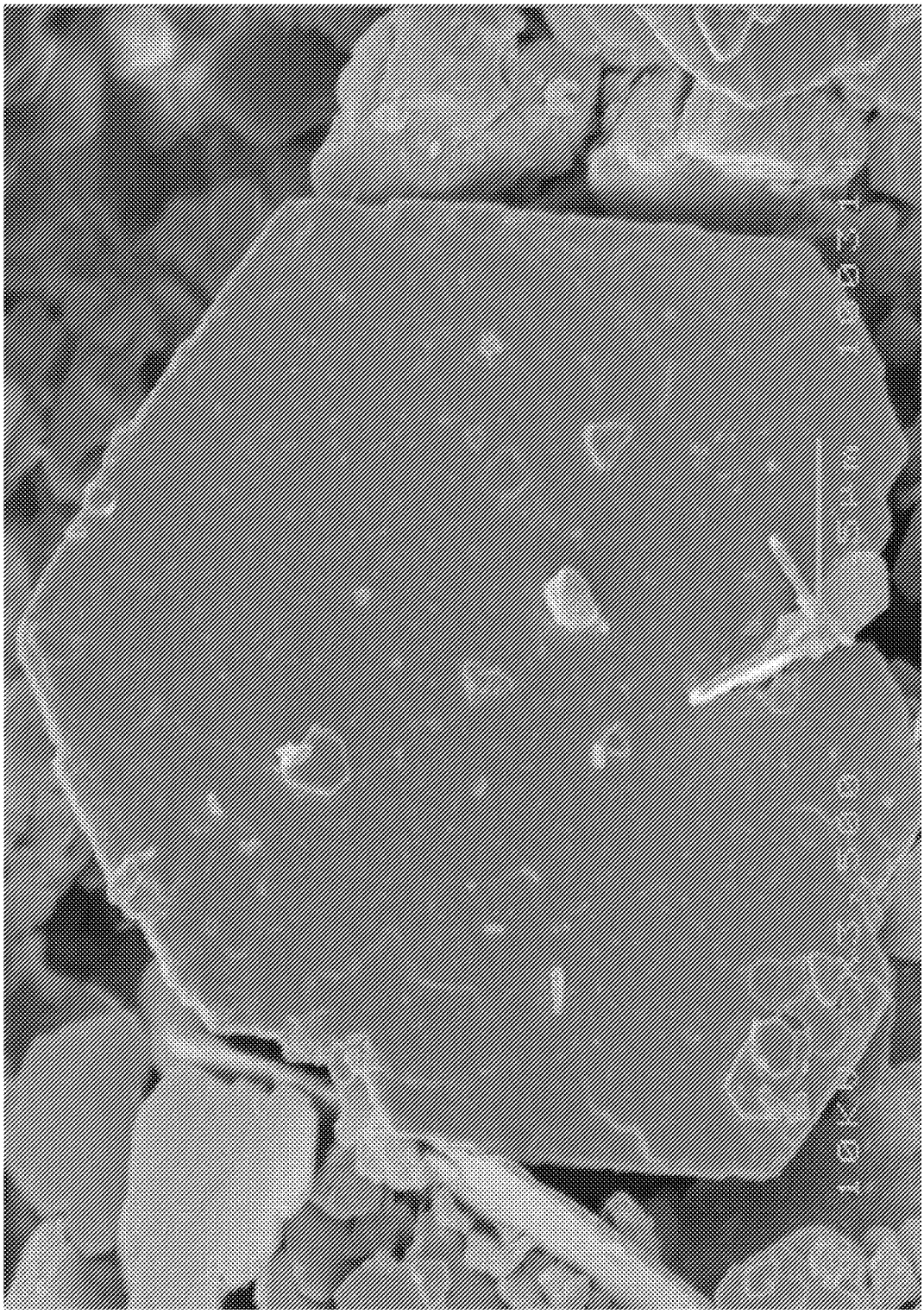


Fig. 1

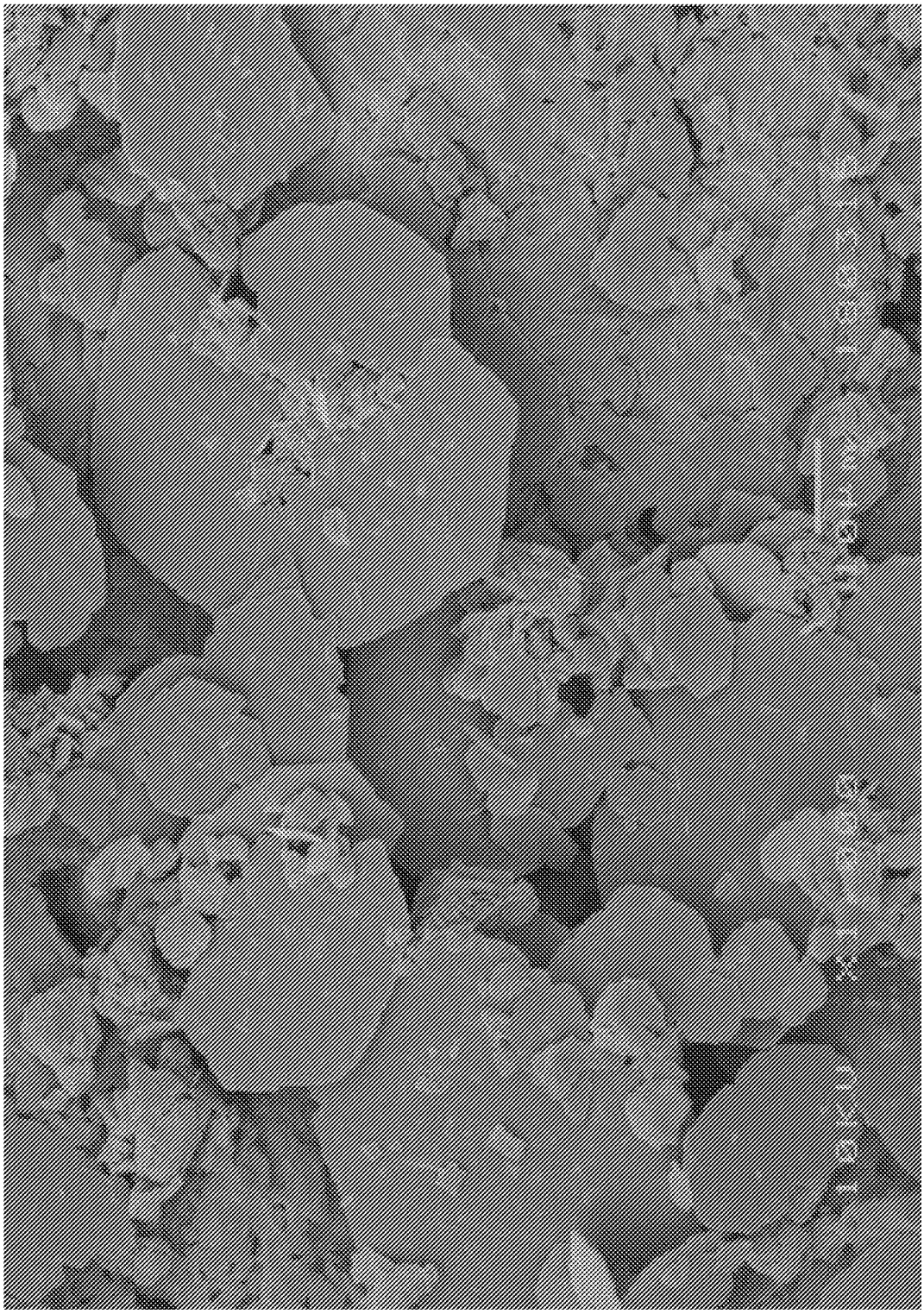


Fig. 2

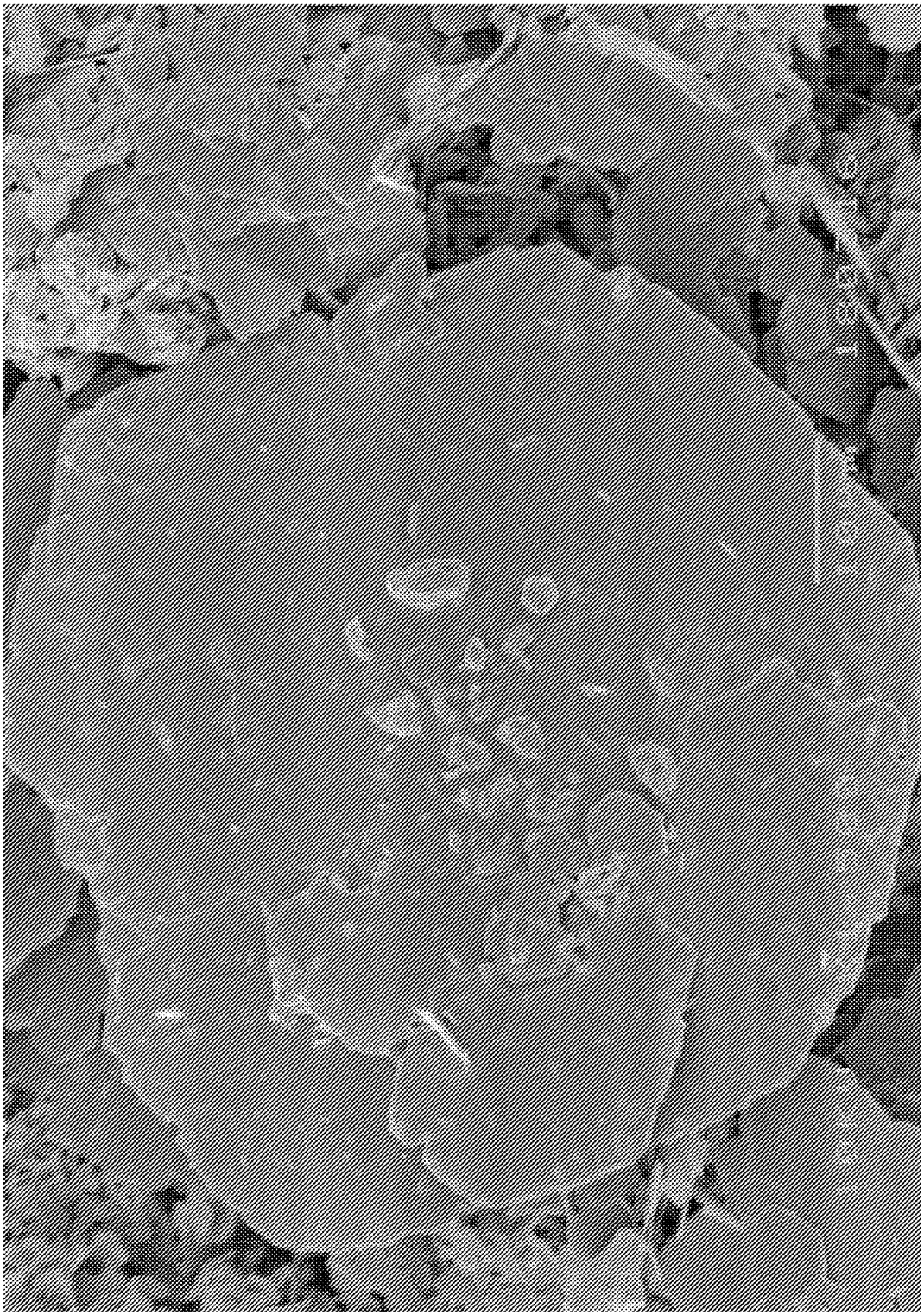


Fig. 3

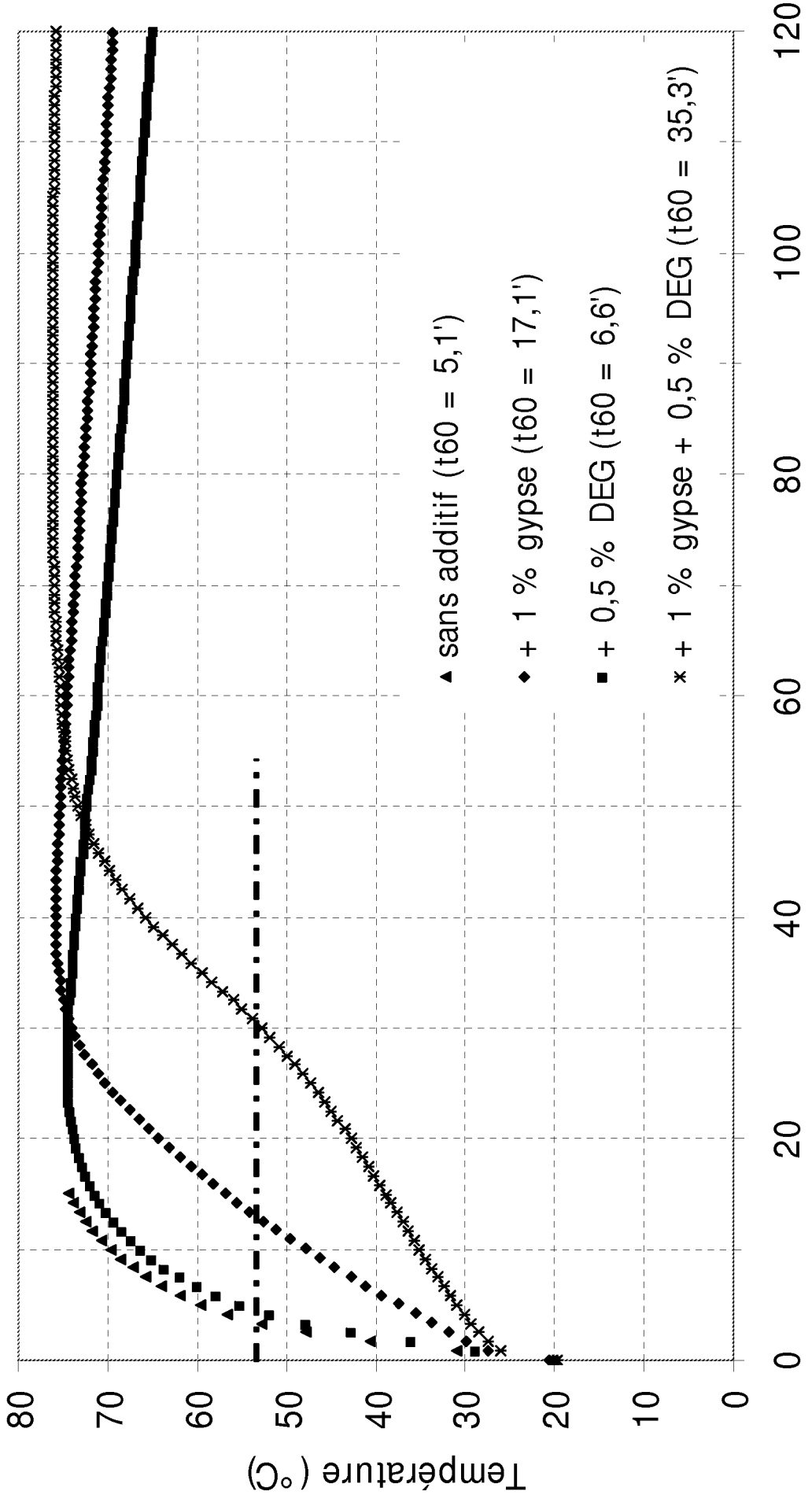

Température (°C)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
0
20
40
60
80
100
120
Temps (minutes)
▲ sans additif (t60 = 5,1')
◆ + 1 % gypse (t60 = 17,1')
■ + 0,5 % DEG (t60 = 6,6')
× + 1 % gypse + 0,5 % DEG (t60 = 35,3')

Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/064268

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B2/06 C01F11/02

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B C01F

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 687 396 A (LHOIST RECH & DEV SA [BE]) 20 August 1993 (1993-08-20) cited in the application	1-2,4-7, 9
Y	page 7, line 1 - line 26; examples 1,2	8,10-18
Y	WO 97/39991 A1 (YABASHI IND CO LTD [JP]) 30 October 1997 (1997-10-30) page 3, line 14 page 5, line 16 - page 6, line 25 example 1	8,10, 13-18
Y	US 5 332 436 A (WALKER JR DANIEL D [US] ET AL) 26 July 1994 (1994-07-26) cited in the application column 2, line 54 - column 3, line 5	10,13-18

-/--

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

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

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

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
8 February 2010	23/02/2010

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

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/064268

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	V.T.YILMAZ,F.P.GLASSER: "Crystallization of calcium hydroxide in the prescence of sulphonated melamine formaldehyde superplasticizer" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, vol. 10, 1991, pages 712-715, XP002531070 cited in the application the whole document	1,3-5
Y	KR 2002 0004916 A (TAE YOUNG LIMESTONE CO LTD [KR]) 16 January 2002 (2002-01-16) cited in the application page 1, paragraph 1 page 3, paragraph 2-5 Comparative Example 1; Embodiment 1	10-18
A	BE 1 017 305 A6 (LIME TECHNOLOGY CONSULTING SPR [BE]) 6 May 2008 (2008-05-06) cited in the application page 8, line 17 - line 24 page 12, line 24 - page 13, line 11	1-18
A	YASUE T ET AL: "Synthesis of hexagonal plate-like crystal of calcium hydroxide" 1 January 1984 (1984-01-01), SEKKO TO SEKKAI - GYPSUM AND LIME, SEKKO SEKKAI KENKYUKAI, TOKYO, JP, PAGE(S) 83 - 91 , XP008107025 ISSN: 0559-331X cited in the application abstract	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/064268

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2687396 A	20-08-1993	BE 1006655 A5	08-11-1994
		CZ 9300112 A3	17-11-1993
		NL 9300127 A	16-08-1993
WO 9739991 A1	30-10-1997	CN 1189814 A	05-08-1998
		ID 16819 A	13-11-1997
		JP 2000510432 T	15-08-2000
US 5332436 A	26-07-1994	BE 1006309 A4	19-07-1994
		CA 2055925 A1	22-05-1992
		DE 4138009 A1	27-05-1992
		FR 2669327 A1	22-05-1992
KR 20020004916 A	16-01-2002	NONE	
BE 1017305 A6	06-05-2008	BE 1017823 A3	04-08-2009
		WO 2009049382 A2	23-04-2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2009/064268

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C04B2/06 C01F11/02

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C04B C01F

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

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 687 396 A (LHOIST RECH & DEV SA [BE]) 20 août 1993 (1993-08-20) cité dans la demande	1-2,4-7, 9
Y	page 7, ligne 1 - ligne 26; exemples 1,2	8,10-18
Y	WO 97/39991 A1 (YABASHI IND CO LTD [JP]) 30 octobre 1997 (1997-10-30) page 3, ligne 14 page 5, ligne 16 - page 6, ligne 25 exemple 1	8,10, 13-18
Y	US 5 332 436 A (WALKER JR DANIEL D [US] ET AL) 26 juillet 1994 (1994-07-26) cité dans la demande colonne 2, ligne 54 - colonne 3, ligne 5	10,13-18

-/--

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

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

* Catégories spéciales de documents cités:

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

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

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

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

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

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

"X" *document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut* être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
8 février 2010	23/02/2010

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

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	V.T.YILMAZ,F.P.GLASSER: "Crystallization of calcium hydroxide in the prescence of sulphonated melamine formaldehyde superplasticizer" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, vol. 10, 1991, pages 712-715, XP002531070 cité dans la demande le document en entier	1,3-5
Y	KR 2002 0004916 A (TAE YOUNG LIMESTONE CO LTD [KR]) 16 janvier 2002 (2002-01-16) cité dans la demande page 1, alinéa 1 page 3, alinéa 2-5 Comparative Example 1; Embodiment 1	10-18
A	BE 1 017 305 A6 (LIME TECHNOLOGY CONSULTING SPR [BE]) 6 mai 2008 (2008-05-06) cité dans la demande page 8, ligne 17 - ligne 24 page 12, ligne 24 - page 13, ligne 11	1-18
A	YASUE T ET AL: "Synthesis of hexagonal plate-like crystal of calcium hydroxide" 1 janvier 1984 (1984-01-01), SEKKO TO SEKKAI - GYPSUM AND LIME, SEKKO SEKKAI KENKYUKAI, TOKYO, JP, PAGE(S) 83 - 91 , XP008107025 ISSN: 0559-331X cité dans la demande abrégé	1-18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2009/064268

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2687396 A	20-08-1993	BE 1006655 A5	08-11-1994
		CZ 9300112 A3	17-11-1993
		NL 9300127 A	16-08-1993
WO 9739991 A1	30-10-1997	CN 1189814 A	05-08-1998
		ID 16819 A	13-11-1997
		JP 2000510432 T	15-08-2000
US 5332436 A	26-07-1994	BE 1006309 A4	19-07-1994
		CA 2055925 A1	22-05-1992
		DE 4138009 A1	27-05-1992
		FR 2669327 A1	22-05-1992
KR 20020004916 A	16-01-2002	AUCUN	
BE 1017305 A6	06-05-2008	BE 1017823 A3	04-08-2009
		WO 2009049382 A2	23-04-2009