

B33Y 10/00 (2018.01);
B33Y 70/00 (2018.01);
B33Y 80/00 (2018.01);
C04B 26/22 (2018.01);
C04B 28/00 (2018.01);
C04B 28/24 (2018.01)

FASCICULE DE BREVET D'INVENTION

21 Numéro de dépôt : 1202400020
PCT/FR2022/051448

22 Date de dépôt : 20/07/2022

30 Priorité(s) :
FR n° FR2107902 du 22/07/2021

24 Délivré le : 30/04/2024

45 Publié le : 31.07.2024

73 Titulaire(s) :

UNIVERSITE DE BRETAGNE SUD,
27 rue Armand Guillemot,
56100 LORIENT (FR)

72 Inventeur(s) :

Yohan Jacquet (FR)

74 Mandataire : AMINOU NDALA TITA, NAT AFRICA,
SCI Express Résidence, Quartier Intendance,
YAOUNDE (CM).

54 Titre : Matériau à base de colloïdes naturels et de cire d'origine naturelle à changement de phase liquide-solide.

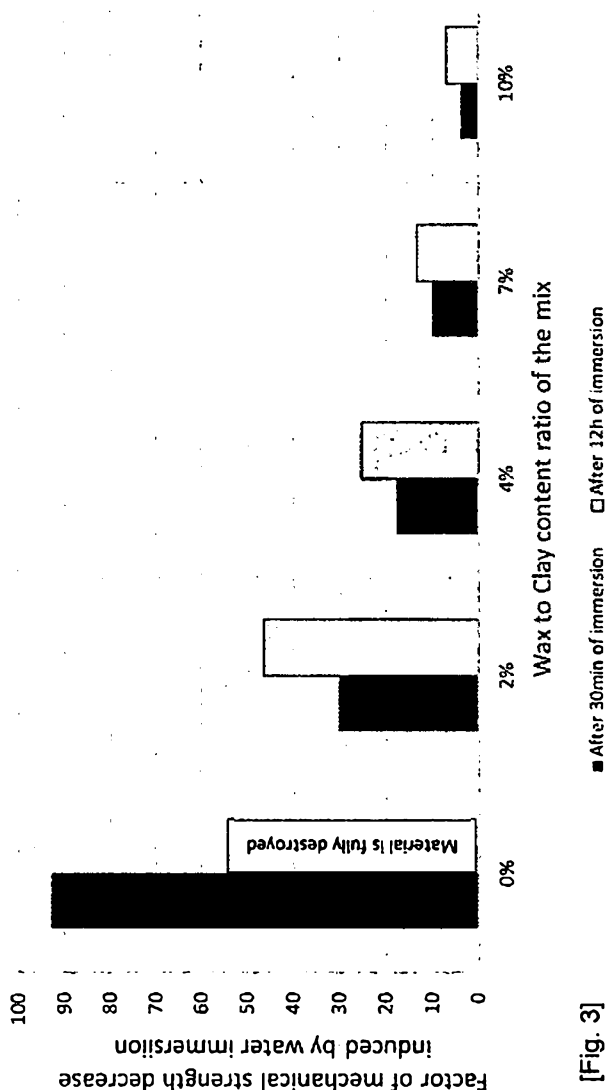
57 Abrégé :

La présente invention porte sur une composition pour l'impression 3D de matériaux de construction comprenant :

- une matrice colloïdale minérale composée d'eau et d'inclusions granulaires, l'eau représentant 30 à 50 % de la masse des inclusions granulaires, et

- de 1 à 30 %, de préférence de 3 à 20%, et plus préférentiellement encore de 5 à 10 % en masse par rapport à la masse des inclusions granulaires de cire d'origine naturelle, elle porte également sur un procédé d'impression 3D mettant en œuvre cette composition et sur des matériaux de construction rigidifiés obtenus par ce procédé.

Fig. 3



[Fig. 3]

Description

Titre : Matériau à base de colloïdes naturels et de cire d'origine naturelle à changement de phase liquide-solide

Domaine technique

5 **[0001]** La présente invention concerne une composition pour l'impression 3D de matériaux de construction, son procédé d'impression ainsi que le matériau de construction imprimé, et notamment à une composition à base d'une matrice colloïdale minérale composée d'eau et d'inclusions granulaires pour l'impression 3D de matériaux de construction et son procédé d'impression.

10 **Technique antérieure**

[0002] Un matériau de construction est un matériau utilisé à des fins de construction, par exemple pour la construction de bâtiments. Le bois, le ciment, les métaux, les briques, le béton, l'argile sont les types de matériaux de construction les plus couramment utilisés actuellement. Le choix de ces matériaux est généralement basé sur leur rentabilité pour les
15 projets de construction. De nombreuses substances d'origine naturelle, telles que l'argile, le sable, le bois et les roches, et même les fibres végétales et granulats végétaux ont été utilisées pour construire des bâtiments. Outre les matériaux naturels, de nombreux produits, plus ou moins synthétiques, fabriqués par l'homme, sont utilisés.

[0003] Les matériaux de construction peuvent généralement être classés en deux
20 catégories : les matériaux naturels et les matériaux dérivés de l'industrie pétrochimique, pouvant être désignés comme matériaux synthétiques. Les matériaux naturels sont ceux qui ne sont pas ou peu transformés par l'industrie, comme le bois, le liège, la pierre. Les matériaux naturels sont plus respectueux de l'environnement et de la santé des êtres vivants car ils ne répandent pas de substances dangereuses dans l'environnement de
25 construction. Peu de matériaux disponibles sur le marché international sont 100% naturels. Les matériaux synthétiques sont fabriqués dans des installations industrielles après de nombreuses manipulations humaines, comme les plastiques et les peintures à base de pétrole. Le plus souvent, ces matériaux sont dérivés de ressources vierges qui ne sont pas renouvelables.

30 **[0004]** Aujourd'hui, l'état de l'art comprend toutes sortes de matériaux de construction, mais les plus courants sont la brique, le béton, le métal, le verre et l'argile. Une brique est un bloc fait d'un matériau cuit au four, généralement de l'argile ou du schiste. Les briques d'argile sont formées dans un moule ou plus fréquemment par extrusion à travers une filière et en les découpant ensuite au fil de fer à la taille appropriée dans la fabrication
35 commerciale. Le béton est un matériau de construction composite fabriqué à partir de la

combinaison de granulats et d'un liant hydraulique tel que le ciment. La forme la plus courante de béton est le béton de ciment Portland, qui se compose de granulats de minerais, généralement du gravier et du sable, de ciment Portland et d'eau. Le béton n'est pas un matériau renouvelable et son impact environnemental est très important.

- 5 **[0005]** Ces dernières années, dans le monde entier, de plus en plus d'immeubles de grande hauteur sont construits en bois en raison des qualités techniques de ce matériau et des possibilités techniques modernes de façonnage, de son faible coût, de sa facilité d'entretien, de sa faible énergie intrinsèque, de son caractère renouvelable. De plus, le bois n'est pas un déchet dangereux.
- 10 **[0006]** La construction moderne est une industrie de plusieurs milliards de dollars, et la production de matières premières pour des fins de construction se fait à l'échelle mondiale. C'est souvent un point clé gouvernemental et commercial entre les nations. Les préoccupations environnementales deviennent également un sujet mondial majeur concernant la disponibilité et la durabilité de certains matériaux et l'extraction de si grandes
- 15 quantités nécessaires à l'habitat humain. Le secteur de la construction est le troisième secteur le plus polluant au monde, Il est responsable de 40 % de la consommation d'énergie, produit 36 % du CO₂ rejeté dans l'air, utilise 50 % des matières premières et 21% de l'eau potable mondiale.
- 20 **[0007]** Aujourd'hui, pour la construction ou la rénovation de leur maison beaucoup privilégient l'utilisation de matériaux de construction écologiques. Un matériau de construction respectueux de l'environnement est un matériau qui diminue le besoin en énergie et réduit l'impact sur le bien-être humain et l'environnement. Il existe de nombreux matériaux différents qui peuvent être utilisés dans l'industrie de la construction qui sont écologiques ; des fondations à l'isolation, en passant par les revêtements muraux intérieurs
- 25 et extérieurs, les revêtements de sol et les plans de travail.
- [0008]** Un matériau de construction écologique est un produit qui a été conçu pour nuire le moins possible à l'environnement. Un matériau en soi peut être écologique, par exemple le bois. Ou même des matériaux conventionnels peuvent devenir écologiques en fonction de la technique de construction utilisée. Les différentes caractéristiques que présentent des
- 30 matériaux et techniques écologiques sont les suivantes : renouvellement, réutilisation des déchets, disponibilité locale, réduction de la pollution (air, terre, eau), biodégradabilité, durabilité et efficacité énergétique. Il est difficile d'obtenir un matériau qui possède toutes ces propriétés.
- [0009]** Les matériaux de construction à base de colloïdes naturels sont des géomatériaux
- 35 de construction écologiques. Ce sont des matières premières disponibles en grande

quantités, comme l'argile, limons fins, les boues, les alluvions sédimentaires. Ces colloïdes naturels, comme l'argile, nécessitent la présence d'eau pour être mis en forme. Ils sont considérés comme collants et visqueux après l'addition d'eau et sont donc difficilement manipulables et malléables. Les argiles présentent toutefois un défaut majeur lié au séchage, le volume d'eau au sein du matériau qui diminue laisse des espaces vides, entraînant alors un retrait volumique conséquent du matériau induisant une fragilité du matériau lorsqu'il est utilisé comme matériau de construction. De plus, ces matériaux présentent l'inconvénient de mettre plusieurs jours à sécher à température ambiante, rendant donc leur utilisation comme matériaux de construction désavantageuse par rapport au ciment ou au béton ayant une rigidification rapide et permettant une cadence de construction élevée. Ces géomatériaux présentent en outre une grande sensibilité à l'eau induisant alors une perte non négligeable de résistance mécanique : cette maîtrise de la sensibilité à l'eau est un aspect clé pour envisager leur utilisation en tant que matériaux de construction à large échelle.

[0010] Il est ainsi recherché de nouvelles techniques permettant de contrecarrer les défauts inhérents à l'utilisation de matériaux à base de colloïdes naturels, notamment le séchage long et l'altération des propriétés au contact de l'eau. Une telle modernisation permettra ainsi l'utilisation des matériaux à base de colloïdes naturels de différentes manières, que ce soit comme brique, comme éléments préfabriqués ou comme matériaux de construction. Il existe aussi un besoin de moderniser les techniques de construction, afin d'adapter les méthodes de construction à ces nouveaux matériaux par exemple via l'utilisation de l'impression 3D, aussi appelée fabrication additive par extrusion, ou encore par moulage dynamique via un dispositif d'extrusion chauffant adapté.

[0011] La demande de brevet WO2019/155143A1 décrit par exemple un procédé de réalisation de matériau de construction utilisable dans le cadre d'une construction par impression 3D. Plus précisément, le document divulgue un procédé comprenant le mélange d'un produit argileux avec l'eau. Le mélange est ensuite chauffé et mélangé avec un acide organique, l'acide phytique, afin de complexer les ions métalliques présents à l'intérieur de l'argile. Le mélange est ensuite neutralisé en apportant une base, de la soude, pour condenser les complexes à base d'ions métalliques. De la cire est ajoutée au mélange en tant que produit thermo-réactif et le mélange est chauffé de telle manière à ce que le produit thermo-réactif soit liquide. Le mélange est ensuite imprimé par extrusion et le durcissement du produit thermo-réactif permet le maintien des caractéristiques géométriques du matériau imprimé.

[0012] La demande de brevet EP3778238A1 décrit un système et un procédé de préparation d'éléments de construction écologiques. Plus précisément, le document

divulgue un système composé d'argile, d'eau, de ciment, de charge à base de déchets de l'industrie de production de riz et d'additifs. Le système permet la production d'éléments de construction par un procédé comprenant la réalisation du système à base de déchets de l'industrie de production du riz. Ce mélange est ensuite extrudé au travers d'une buse dans un système de coordonnées 3D prédéfini. Ce procédé permet l'impression de murs couche par couche, chaque couche étant déposée après le séchage de la précédente. Les additifs présents dans le système permettent d'apporter des propriétés supplémentaires à l'élément de construction imprimé. Ainsi l'ajout de cire dans le système permet de conférer à l'élément de construction des propriétés d'imperméabilité et d'insensibilité à l'eau.

- 10 **[0013]** Il existe donc toujours un besoin pour une composition à base de produits d'origine totalement naturelle permettant l'impression 3D de matériaux écologiques simple à produire et à manipuler qui présentent d'excellentes propriétés mécaniques, qui soient insensibles à l'eau et perspirants, afin que le matériau imprimé soit utilisable comme matériau de construction tout en ayant un bilan environnemental positif.

15 **Résumé**

[0014] La présente invention propose donc, selon un premier aspect, une composition pour l'impression 3D de matériaux de construction comprenant :

- une matrice colloïdale minérale composée d'eau et d'inclusions granulaires, et
- de 1 à 30 %, de préférence de 3 à 20%, et plus préférentiellement encore de 5 à 10 % de cire d'origine naturelle en masse par rapport à la masse des inclusions granulaires.

[0015] Selon un autre aspect, il est proposé un procédé d'impression 3D de matériaux de construction comprenant les étapes suivantes :

- l'incorporation de la composition selon le premier aspect de la présente invention dans un dispositif d'impression 3D,
- le chauffage du mélange à une température inférieure à 100°C et supérieure ou égale à la température de fusion de la cire d'origine naturelle, et
- l'impression du matériau dans un système de coordonnées 3D prédéfini.

- [0016]** Selon un autre aspect, il est proposé un matériau de construction rigidifié à base d'une matrice colloïdale d'eau et d'inclusions granulaires comprenant de 1 à 30 %, de préférence de 3 à 20%, et plus préférentiellement encore de 5 à 10 % en masse par rapport à la masse des inclusions granulaires de cire d'origine naturelle.

[0017] Selon un autre aspect, il est proposé un élément de construction imprimé selon le procédé du deuxième aspect de la présente invention.

Brève description des dessins

[0018] D'autres caractéristiques, détails et avantages apparaîtront à la lecture de la description détaillée ci-après, et à l'analyse des dessins annexés, sur lesquels :

[0019] [Fig. 1] montre un matériau imprimé selon un mode de réalisation

[0020] [Fig. 2] montre l'évolution du seuil de cisaillement en fonction de la température de
5 matériaux imprimés selon un mode de réalisation.

[0021] [Fig. 3] montre l'évolution de la détérioration des propriétés mécaniques due à la présence d'eau, de matériaux imprimés selon un mode de réalisation en fonction de la quantité de cire d'origine naturelle.

Description détaillée

10 **[0022]** La présente invention porte sur une composition pour l'impression 3D de matériaux de construction comprenant :

- une matrice colloïdale minérale composée d'eau et d'inclusions granulaires, et
- de 1 à 30 %, de préférence de 3 à 20%, et plus préférentiellement encore de 5 à 10 % en masse par rapport à la masse des inclusions granulaires de cire d'origine naturelle.

15 **[0023]** La matrice colloïdale minérale composée d'eau et d'inclusions granulaires représente la majorité de la composition selon la présente invention. Par « majorité » on entend au moins 50% en masse de la masse totale de la composition. Elle est composée d'eau ainsi que d'inclusions granulaires. La quantité respective d'eau et d'inclusions granulaires peut varier en fonction du type d'inclusions granulaires utilisé, de leur activité
20 physico-chimique et de leurs surfaces spécifiques.

[0024] Selon un mode de réalisation, les inclusions granulaires peuvent être choisies parmi l'argile, le calcaire, le limon, la boue de sédimentation, les alluvions sédimentaires et leur mélange.

25 **[0025]** L'argile est une matière rocheuse naturelle à base de silicates ou d'aluminosilicates présentant une structure granulaire inférieure au micromètre. Le calcaire est une roche sédimentaire principalement composée de carbonate de calcium facilement soluble dans l'eau qui peut être réduite en poudre, présentant une plage granulométrique allant jusqu'à 100 micromètres, de préférence jusqu'à 50 micromètres. Le limon est une formation sédimentaire dont la structure granulaire est supérieure au micromètre et inférieure à la
30 centaine de micromètres. La boue de sédimentation est un mélange d'eau et de particules sédimentaires fines de limon et d'argile, souvent issu de l'industrie de production de granulats. Ces matériaux sont facilement accessibles car ils sont présents sous la forme de gisements naturels mais aussi sous la forme de déchets, déchets industriels et coproduits de l'industrie de la construction principalement. Ils peuvent ainsi être prélevés directement

dans la nature ou être réutilisés dans une optique de recyclage et de valorisation des déchets, réduisant ainsi l'impact écologique des industries produisant ces matériaux comme déchets.

[0026] Selon un mode de réalisation, l'argile peut être du kaolin.

- 5 **[0027]** Le kaolin est une argile naturelle blanche et peu cohésive composée de kaolinite, une espèce minérale à base de silicate d'aluminium hydraté. Le kaolin est une argile qui est utilisée dans de nombreuses industries, notamment les industries du papier, du médical et de la cosmétique. Le kaolin est ainsi présent à l'état naturel sous forme de gisements ou comme déchets industriels en grande quantité. Il présente ainsi l'avantage d'être disponible
- 10 à l'état naturel et de pouvoir être recyclé lorsqu'il est sous la forme de déchets industriels dans une optique de recyclage et de valorisation des déchets.

[0028] La composition selon l'invention comprend aussi de 1 à 30 % en masse, de préférence 3 à 20% en masse, plus préférentiellement 5 à 10% en masse par rapport à la masse des inclusions granulaires de cire d'origine naturelle.

- 15 **[0029]** La cire est un composé organique à longues chaînes carbonées. Il existe deux types de cire, les cires d'origine naturelle et les cires de synthèse. Les cires d'origine naturelle, animales ou végétales, consistent principalement en des esters d'acide gras et d'alcool ou glycol tandis que les cires minérales dérivées du pétrole sont principalement extraites de résidus solides d'hydrocarbures. Dans la présente invention le terme cire d'origine naturelle
- 20 recouvre les cires d'origine végétale et animale. Ce type de cire est malléable à température ambiante, hydrophobe et présente un point de fusion supérieur à 30°C variant en fonction de la cire choisie.

- [0030]** La cire chaude présente une faible viscosité et permet alors de réduire significativement la viscosité induite par l'argile. Les difficultés de pompage et d'extrusion
- 25 rencontrées avec les argiles sont fréquemment causées par une trop grande viscosité et donc une mise en écoulement difficile à obtenir. On peut aussi remarquer un effet collant induit par cette forte viscosité : la cire réduit cet effet et permet de faciliter grandement l'extrusion/pompage du matériau.

- [0031]** La cire d'origine naturelle permet de formuler une composition à changement de
- 30 phase liquide-solide et de conférer à cette composition la capacité de se rigidifier rapidement à température ambiante, autorisant ainsi une mise en forme par impression 3D de la composition selon le premier aspect de l'invention. L'impression 3D étant réalisée par dépôt successif de couches les unes au-dessus des autres, il est nécessaire que lors du dépôt d'une couche n, la couche n-1 se trouvant directement en-dessous soit déjà
- 35 suffisamment rigidifiée pour supporter le poids de la couche n et que l'ensemble ne

s'affaisse pas. La vitesse de rigidification de la composition est directement liée au pourcentage massique de cire dans la composition. Il suffit d'1% en masse par rapport à la masse des inclusions granulaires de cire d'origine naturelle pour que la composition soit utilisable pour l'impression 3D. Au-delà de 30% en masse par rapport à la masse des inclusions granulaires de cire d'origine naturelle, le rapport entre résistance mécanique finale et rapidité de prise thermique devient peu pertinent.

[0032] Les propriétés mécaniques diminuent proportionnellement à la quantité de cire naturelle ajoutée à la composition. Pour des faibles quantités de cire d'origine naturelle, les propriétés mécaniques du matériau issu de la composition sont proches de celles de la matrice colloïdale minérale seule et pour de grandes quantités de cire d'origine naturelle, le matériau issu de la composition présente des propriétés mécaniques diminuées.

[0033] La cire d'origine naturelle permet aussi de rendre le matériau rigidifié à base de la composition insensible à l'eau. La cire étant hydrophobe, le fait de mélanger la cire avec la matrice colloïdale minérale à base d'eau et d'inclusions granulaires permet de rendre cette dernière résistante à l'eau après solidification. La matrice colloïdale minérale, telle que l'argile, étant particulièrement sensible à l'eau, son utilisation seule en tant que matériau de construction pose de nombreux problèmes quant à l'étanchéité, la durée de vie, l'altération de la structure et ses propriétés mécaniques. L'utilisation d'une cire permet de résoudre ces problèmes. Il suffit d'1% en masse par rapport à la masse des inclusions granulaires de cire d'origine naturelle pour réduire significativement la sensibilité du matériau à l'eau.

[0034] La cire d'origine naturelle permet de rendre le matériau rigidifié à base de la composition selon l'invention perspirant. Un matériau perspirant est un matériau capable d'évacuer l'humidité au travers de celui-ci. Cette propriété est particulièrement avantageuse pour les matériaux de construction car elle leur permet d'évacuer l'humidité présente à l'intérieur de la construction vers l'extérieur. Les matériaux à base de colloïdes naturels ont naturellement une structure poreuse. L'incorporation de la cire d'origine naturelle permet de rendre ce réseau de porosité thermiquement dépendant. La température influe sur la viscosité de la cire et la tension de surface entre cire et inclusions granulaires. La quantité de cire mise en œuvre est adaptée en fonction de la taille des porosités du matériau, de la température d'utilisation et de la viscosité de la cire à cette température d'utilisation, ainsi qu'au facteur de diffusion de vapeur d'eau visé.

[0035] En choisissant la nature et la proportion massique de cire d'origine naturelle dans la composition selon un premier aspect de l'invention, il est possible de modifier la vitesse de rigidification et les propriétés mécaniques du matériau obtenu à partir de la composition. Ainsi, il est possible d'adapter la proportion massique et la nature de cire en fonction de la

cadence et du type de matériau de construction que l'on souhaite imprimer ou extruder. Par exemple, une structure nécessitant un matériau avec une vitesse de rigidification très rapide et de bonnes propriétés mécaniques avec une force gravitaire défavorable à la tenue de la structure, durant et après la construction, comme les voutes ou les porte-à-faux, aura donc
5 besoin d'une proportion massique de cire d'origine naturelle importante, supérieure à 10% et inférieure à 30% en masse par rapport à la masse des inclusions granulaires, de préférence supérieure à 10% et inférieure à 20%. D'un autre côté, une structure nécessitant un matériau avec une vitesse de rigidification pas nécessairement rapide, des propriétés mécaniques moins exigeantes et avec une force gravitaire peu défavorable à la tenue de
10 la structure, comme un mur de maison, peut nécessiter une proportion massique de cire d'origine naturelle faible, supérieure à 1% et inférieure à 10% en masse par rapport à la masse des inclusions granulaires.

[0036] Il existe de nombreux types de matériaux à base de colloïdes naturels et de très grandes disparités géographiques. Les colloïdes naturels n'ont donc pas la même structure
15 et les mêmes propriétés en fonction des zones géographiques. Ainsi, la proportion massique de cire nécessaire pour atteindre les propriétés requises pour l'utilisation qui sera faite de la composition peut aussi varier du fait de ces disparités. Il sera compris par l'homme du métier que la proportion massique de cire peut être adaptée en fonction du type de colloïde naturel qui sera utilisé comme base de la composition. Par exemple, pour
20 l'utilisation du kaolin, une plage de 1 à 5 % de cire d'origine naturelle par rapport à la masse de kaolin peut suffire pour obtenir des propriétés mécaniques et de résistance à l'eau adaptées à la construction.

[0037] Selon un mode de réalisation, la cire d'origine naturelle peut être choisie parmi la cire de soja, la cire de colza, la cire de chanvre, la cire de tournesol, la cire de palme, la
25 cire de carnuba, la cire de coco, la cire de candelia, la cire d'abeille et leur mélange.

[0038] Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention ne comprend pas d'agent de durcissement autre que la cire.

[0039] Un agent de durcissement est un composé permettant de rigidifier plus rapidement un matériau de construction et de le protéger contre le retrait de l'eau lors de la rigidification
30 qui peut entraîner la création de fissures dans le matériau fragilisant ainsi la structure. Les agents de durcissement sont généralement des composés synthétiques utilisés pour les bétons et ciments dans le domaine de la construction. Dans la composition selon la présente invention, la cire d'origine naturelle, qui est un produit naturel et écologique, joue le rôle d'agent de durcissement tout en apportant des propriétés supplémentaires au
35 matériau, notamment l'insensibilité à l'eau et la perspiration thermo-dépendante. Ainsi, le

fait de ne pas utiliser d'agent de durcissement supplémentaire permet d'obtenir une composition simple à réaliser, avec peu d'ingrédients différents, écologique, recyclable et réutilisable, tout en gardant les avantages de l'utilisation d'un agent de durcissement.

5 **[0040]** Selon un mode de réalisation, la composition de l'invention ne comprend pas de matériaux à base de riz.

[0041] Les matériaux à base de riz comme la paille de riz ou la tresse de riz sont des résidus de l'industrie de production du riz et peuvent être utilisés comme charge dans un matériau de construction. Cependant, les résidus de l'industrie de production du riz ne sont pas des matériaux disponibles facilement. En effet, la production de riz est très inégalement répartie
10 dans le monde. La composition selon l'invention ayant comme avantage de pouvoir être réalisée dans n'importe quel endroit, il paraît avantageux et écologique de ne pas inclure dans la composition des composants non disponibles dans un environnement proche.

[0042] Selon un mode de réalisation, la composition de l'invention comprend en outre une charge d'origine minérale ou végétale, ladite charge étant choisie parmi le sable, le gravier,
15 les copeaux de bois, les fibres de lin ou la chènevotte et leur mélange.

[0043] La matrice colloïdale est constituée d'inclusions granulaires et de particules plus grossières ayant une granulométrie supérieure à 0,2 μm en fonction de la nature et de la variabilité de la matière de départ employée. L'utilisation de particules plus grossières, en dehors de la composition naturelle de la matière de départ employée, peut être envisagée
20 pour des raisons économiques. Ces charges plus grossières peuvent être d'origine minérale, comme le sable ou les graviers, ou issues de la biomasse, comme les copeaux de bois, les fibres de lin ou la chènevotte. Le dosage de la charge sera déterminé par analyse du gain mécanique et du potentiel économique liés à leur emploi. La quantité
25 massique de charge peut aller jusqu'à trois fois la masse des inclusions granulaires, de préférence deux fois, de préférence une fois. Au-delà de cette quantité, la résistance mécanique peut être grandement affectée. L'homme du métier saura déterminer la quantité de charge qui permet d'assurer une continuité de la matrice afin de ne pas induire de phénomènes de décohésion locale du matériau.

[0044] De façon avantageuse, le sable, les graviers, les copeaux de bois, les fibres de lin
30 ou la chènevotte sont des ressources présentes en larges quantités. Par conséquent, les coûts associés à l'utilisation de sable, de graviers, de copeaux de bois, de fibres de lin ou de chènevotte pour la fabrication de la matrice colloïdale de l'invention sont faibles.

[0045] Le sable, les graviers, les copeaux de bois, les fibres de lin ou la chènevotte peuvent être issues directement de déchets, de coproduits, du recyclage, et/ou de la valorisation
35 des déchets. Ainsi, la matrice colloïdale de l'invention a un avantage écologique

considérable car elle permet de proposer une utilisation concrète de déchets ou des coproduits.

[0046] Au sens de la présente demande, « sable recyclé » désigne le sable obtenu par recyclage et/ou du sable concassé. Le sable concassé peut être un coproduit du
5 concassage du gravier.

[0047] Avantageusement, le sable, les copeaux de bois, les fibres de lin ou la chènevotte recyclés présentent un caractère hydrophile différé dans le temps.

[0048] Un phénomène d'absorption différé de l'eau est observé lorsque la matrice colloïdale de l'invention comprend en outre des copeaux de bois, des fibres de lin ou de chènevotte
10 recyclés, permettant ainsi d'améliorer la cinétique de rigidification du matériau.

[0049] Un phénomène d'adsorption différé de l'eau est observé lorsque la matrice colloïdale de l'invention comprend en outre du sable recyclé, permettant ainsi d'améliorer la cinétique de rigidification du matériau.

[0050] Selon un second aspect, il est proposé un procédé d'impression 3D de matériaux
15 de construction comprenant les étapes suivantes :

- l'incorporation de la composition selon le premier aspect de la présente invention dans un dispositif d'impression 3D,
- le chauffage du mélange à une température inférieure à 100°C et supérieure ou égale à la température de fusion de la cire d'origine naturelle, et
20 - l'impression du matériau dans un système de coordonnées 3D prédéfini

[0051] La première étape consiste en l'incorporation de la composition selon la présente invention dans un dispositif d'impression 3D. La composition est ainsi réalisée en amont du procédé et intégrée dans le dispositif d'impression 3D. Un dispositif d'impression 3D est un
25 dispositif permettant la mise en forme d'un matériau composé de la composition selon l'invention. Un dispositif d'impression 3D consiste en un réservoir contenant la composition à imprimer ainsi qu'un dispositif d'extrusion permettant le dépôt de la composition.

[0052] La deuxième étape consiste à chauffer la composition à une température inférieure à 100°C et supérieure ou égale à la température de fusion de la cire d'origine naturelle. En chauffant le mélange, la cire d'origine naturelle mélangée à la matrice colloïdale minérale
30 composée d'eau et d'inclusions granulaires se liquéfie. Le mélange chauffé présente une consistance pâteuse, visqueuse et peu collante. Cette consistance permet de manipuler et mettre en forme facilement la composition.

[0053] La troisième étape consiste à imprimer le matériau dans un système de coordonnées 3D prédéfini. Par système de coordonnées 3D prédéfini il est compris les

coordonnées dans un plan en trois dimensions du matériau à imprimer. Par exemple, pour l'impression d'un pan de mur droit, le système de coordonnées 3D prédéfini correspondra à un volume rectangulaire dont les dimensions sont celles du pan de mur que l'on souhaite imprimer. L'impression est réalisée couche par couche. C'est-à-dire que la composition est
5 déposée dans le système de coordonnées 3D prédéfini sous la forme d'une succession de couches d'épaisseur prédéfinie. Cette épaisseur allant, en ordre de grandeur, du centimètre à la dizaine de centimètres.

[0054] L'exposition de la composition chauffée à la température ambiante permet de refroidir la matrice colloïdale minérale et la cire d'origine naturelle. En refroidissant, la cire
10 d'origine naturelle répartie dans le matériau se solidifie et permet la rigidification de l'ensemble du matériau tout en assurant le maintien des caractéristiques géométriques de la couche déposée. Ainsi, lorsque la couche entière sera déposée et que le dispositif d'impression déposera la couche suivante, la couche déposée sera déjà rigidifiée permettant ainsi de supporter la couche suivante et d'éviter l'affaissement de la structure.

[0055] La cohésion entre les couches est grandement améliorée par la cire, il n'y pas d'apparition de joints froids entre deux couches imprimées successives de la composition selon l'invention. Un joint froid est une discontinuité entre deux couches successives entraînant la fragilisation du matériau et la diminution de sa cohésion. De plus l'ajout de cire permet d'éviter l'apparition de fissures qui se forment traditionnellement dans les
20 constructions en terre à cause du retrait d'eau lors du séchage.

[0056] Enfin, il est intéressant de noter qu'un l'effet lubrifiant sur les parois du dispositif d'impression induit par le chauffage de la cire d'origine naturelle réduit l'effet collant. Plus le chauffage est important, plus l'effet collant est réduit. Cette réduction de l'effet collant permet donc une meilleure pompabilité de la composition chauffée selon le premier aspect
25 de l'invention et un meilleur aspect de surface du matériau imprimé.

[0057] Selon un mode de réalisation, le dispositif d'impression 3D est facilement déplaçable horizontalement et verticalement afin de pouvoir imprimer des matériaux de grandes dimensions, comme des éléments muraux.

[0058] Selon un mode de réalisation, le dispositif d'impression 3D est un dispositif
30 d'extrusion, une pompe à débit contrôlé, ou encore une lance de projection.

[0059] Selon un mode de réalisation, le dispositif d'impression 3D peut être un dispositif d'extrusion mobile et alimenté en matériau par une pompe à débit contrôlé.

[0060] Un dispositif d'extrusion est un dispositif comprenant un fourreau cylindrique chauffant dans lequel tourne une vis-sans-fin et une buse. Le fourreau cylindrique chauffant
35 permet le chauffage de la composition et la vis-sans-fin le mélange et le transport de la

composition vers la buse. La buse a une taille adaptée au matériau qu'il faut imprimer, plus particulièrement aux dimensions géométriques de la couche qui sera déposée dans le système de coordonnées 3D prédéfini et à la taille maximales des particules présentes dans le matériau.

- 5 **[0061]** Selon un mode de réalisation, l'étape d'impression du matériau peut comprendre le refroidissement de la composition chauffée par un dispositif de refroidissement à base d'azote liquide en sortie du dispositif d'impression 3D, d'un système de refroidissement actif par air tel qu'un ventilateur ou un système de refroidissement par échange thermique forcé.

- [0062]** Comme expliqué ci-dessus, les éléments de structure ayant une force de gravité
10 très défavorable lors de la construction comme les voutes ou les porte-à-faux nécessitent une proportion massique importante de cire d'origine naturelle, généralement supérieure à 10% en masse par rapport à la masse des inclusions granulaires afin de se rigidifier très rapidement et de présenter des propriétés mécaniques permettant le maintien de la structure. Il est toutefois possible d'utiliser en sortie du dispositif d'impression 3D un
15 dispositif de refroidissement à base d'azote liquide afin de rigidifier immédiatement la composition déposée. L'azote liquide étant à une température inférieure à $-195,79^{\circ}\text{C}$, le contact de la couche déposée avec l'azote liquide entraîne la solidification immédiate de la cire et le refroidissement de la matrice colloïdale minérale. Cette rigidification immédiate permet ainsi de contrecarrer la gravité défavorable pour l'impression de ce type de structure
20 et d'éviter ainsi son effondrement.

[0063] Selon un troisième aspect, l'invention porte sur un matériau de construction rigidifié à base d'une matrice colloïdale d'eau et d'inclusions granulaires comprenant de 1 à 30 %, de préférence de 3 à 20%, et plus préférentiellement encore de 5 à 10 % en masse par rapport à la masse des inclusions granulaires de cire d'origine naturelle.

- 25 **[0064]** Comme expliqué précédemment, l'ajout de cire à une matrice colloïdale d'eau et d'inclusions granulaires permet, après rigidification de la composition, de conférer au matériau obtenu des propriétés avantageuses quant à la mise en forme et à la durabilité lui permettant notamment d'être utilisé comme matériau de construction.

- [0065]** Selon un mode de réalisation, le matériau de construction rigidifié à base d'une
30 matrice colloïdale d'eau et d'inclusions granulaires peut présenter au moins l'une des propriétés suivantes : une résistance à la compression supérieure à 4MPa, une insensibilité à l'eau ou une propriété de perspiration.

- [0066]** Après rigidification, la composition de la matrice colloïdale à base d'eau et d'inclusion granulaires et de 1 à 30 %, de préférence de 3 à 20%, et plus préférentiellement
35 encore de 5 à 10 % en masse par rapport à la masse des inclusions granulaires de cire

d'origine naturelle ne comprend presque plus d'eau. L'ajout de cire d'origine naturelle permet ainsi, lors du retrait de l'eau durant la rigidification, de contrôler le retrait du matériau rigidifié et donc l'apparition de fissures. L'absence de fissures et donc de faiblesses au sein du matériau permet ainsi à celui-ci de présenter des propriétés mécaniques suffisantes pour son utilisation comme matériau de construction. L'ajout de cire d'origine naturelle confère donc au matériau rigidifié à base de la matrice colloïdale constituée d'eau et d'inclusions granulaires des propriétés mécaniques suffisantes pour son utilisation comme matériau de construction, notamment une résistance mécanique en compression supérieure à 4 MPa. A titre de comparaison, un parpaing de classe B40 présente une résistance à la compression de 4MPa. La cire permet donc de pallier un des problèmes inhérents aux matrices colloïdales minérales à base d'eau et d'inclusions granulaires lors de leur rigidification. La proportion de cire peut être adaptée pour obtenir les propriétés mécaniques désirées.

[0067] De plus, comme expliqué précédemment, les matrices colloïdales minérales à base d'eau et d'inclusions granulaires, et plus particulièrement à base d'argile, sont des matériaux qui après rigidification sont particulièrement sensibles à l'eau. C'est-à-dire que ces matériaux rigidifiés voient leurs propriétés nettement altérées en présence d'eau. Ce problème rend donc difficile l'utilisation de ces matériaux comme matériau de construction car le contact avec l'eau, par exemple lors d'intempéries, d'inondations ou de période de forte humidité, peut fragiliser la structure interne de ce matériau rigidifié. Ainsi, l'utilisation de ce matériau comme matériau de base dans le domaine de la construction n'est pas envisageable sans protection supplémentaire pour le protéger de l'eau. La présence de 1 à 30 %, 3 à 20%, et plus préférentiellement encore de 5 à 10 % en masse par rapport à la masse des inclusions granulaires de cire d'origine naturelle permet de rendre le matériau rigidifié très peu sensible à l'eau et satisfait les exigences pour une utilisation comme matériau de construction.

[0068] Enfin, la présence de 1 à 30% en masse par rapport à la masse des inclusions granulaires de cire d'origine naturelle au matériau rigidifié à base de la matrice colloïdale minérale d'eau et d'inclusions granulaires permet de lui conférer avantageusement la propriété de perspiration. Comme expliqué précédemment, un matériau perspirant est un matériau évacuant facilement l'humidité. Cette propriété permet ainsi de rendre le matériau rigidifié à base de la matrice colloïdale minérale d'eau et d'inclusions particulièrement adaptée pour son utilisation comme matériau de construction, et plus spécifiquement en tant que paroi mono-composant.

[0069] De façon avantageuse, lorsque la matrice colloïdale de l'invention comprend en outre du sable, des graviers, des copeaux de bois, des fibres de lin ou de chènevotte

pouvant être issues directement de déchets, de coproduits, ou du recyclage des déchets, la cadence du procédé d'impression 3D de matériaux de construction de l'invention est améliorée.

[0070] Selon un quatrième aspect, il est proposé un élément de construction imprimé selon le procédé selon le deuxième aspect de la présente invention.

[0071] Le procédé selon le deuxième aspect de l'invention permet ainsi l'impression d'un élément de construction complet à partir de la composition selon le premier aspect de l'invention. Par élément de construction, il est compris un ensemble complet pouvant être, par exemple, un élément mural, une voute, un plafond, un porte-à-faux ou une construction complète comme une maison. L'élément de construction est composé du matériau rigidifié selon le troisième aspect de l'invention et possèdera donc les propriétés avantageuses de celui-ci. Il sera compris par l'homme du métier que la proportion en cire peut être adaptée en fonction de l'élément de construction imprimé afin que l'élément de construction présente les propriétés nécessaires au maintien de la structure.

15 Exemples

[0072] Exemple 1 : Préparation d'un matériau de construction rigidifié (Figure 1).

[0073] On prépare une composition selon l'invention en mélangeant :

1 kg de kaolinite provenant de la carrière Imérys Ploemeur (France)

45 % en masse par rapport à la masse totale de kaolinite d'eau, et

20 5 % en masse par rapport à la masse de kaolinite de cire de soja de point de fusion 52-54°C commercialisée par ADC.

On intègre la composition dans une extrudeuse spécifique conçue pour les matériaux céramiques de la marque ECT à double paroi.

25 On malaxe le mélange à l'aide d'un malaxeur intégré à l'extrudeuse et on maintient une température comprise entre 70 et 80°C.

On imprime un matériau de dimensions 2x12x7cm en déposant successivement 6 couches en continu. Un matériau imprimé est obtenu comme le montre la Figure 1.

[0074] Exemple 2 : Influence de la quantité de cire sur la contrainte limite admissible en cisaillement en fonction du temps.

30 **[0075]** Sur la base de l'exemple 1, 2 types de matériaux de consistance différente ont été coulées dans un contenant de 7 cm de diamètre et de 3,5 cm de hauteur en faisant varier la proportion massique d'eau par rapport à la masse de kaolinite dans la composition :

Formulation 1 : 35 % d'eau,

Formulation 2 : 45 % d'eau.

Ces deux matériaux sont distincts : le premier est relativement ferme à chaud et le second est plus fluide. La vitesse de prise thermique en fonction du temps a été estimée.

- [0076]** La figure 2 montre l'évolution du seuil de cisaillement en fonction de la température et de l'intervalle de temps après exposition à température ambiante, ainsi que l'évolution
- 5 de la température du matériau en fonction du temps. Le seuil de cisaillement est mesuré au cours de la prise thermique à différentes températures en utilisant un rhéomètre à géométrie vane avec un entrefer de mesure de 4mm et un contenant strié afin d'éviter le glissement à la paroi induit par la cire chauffée. Ces mesures sont corrélées à celles réalisées à l'aide d'un pénétromètre à cône (ISO17892-12 2004). Ces mesures montrent
- 10 une rigidification importante durant les deux premières minutes et une évolution plus progressive au-delà.

Le seuil de cisaillement après rigidification après 1 heure est respectivement de 3000 Pa pour la formulation 1 et de 800 Pa pour la formulation 2.

[0077] Exemple 3 : Influence de la quantité de cire sur la résistance à l'eau.

- 15 **[0078]** Sur la base de l'exemple 1, 5 éprouvettes de tests de dimensions 4x4x16cm ont été coulées en faisant varier la proportion massique de cire par rapport à la masse de kaolinite dans la composition :
- Éprouvette 1 : 0 % de cire de soja,
- Éprouvette 2 : 2 % de cire de soja,
- 20 Éprouvette 3 : 4 % de cire de soja,
- Éprouvette 4 : 7 % de cire de soja, et
- Éprouvette 5 : 10 % de cire de soja.

- [0079]** La figure 3 montre la détérioration des propriétés mécaniques du matériau après immersion complète du matériau rigidifié après 30 minutes d'immersion et après 12 heures
- 25 d'immersion. L'introduction de cire permet de diminuer significativement la détérioration des propriétés mécaniques du matériau rigidifié. Plus la proportion de cire augmente, plus la détérioration des propriétés mécaniques est faible.

Revendications

[Revendication 1] Composition pour l'impression 3D de matériaux de construction comprenant :

- une matrice colloïdale minérale composée d'eau et d'inclusions granulaires, l'eau représentant 30 à 50 % de la masse des inclusions granulaires, et
- de 1 à 30 %, de préférence de 3 à 20%, et plus préférentiellement encore de 5 à 10 % en masse par rapport à la masse des inclusions granulaires de cire d'origine naturelle.

[Revendication 2] Composition pour l'impression 3D de matériaux de construction selon la revendication 1, ne comprenant pas d'agent de durcissement autre que la cire.

[Revendication 3] Composition pour l'impression 3D de matériaux de construction selon l'une quelconque des revendications précédentes, ne comprenant pas de matériaux à base de riz.

[Revendication 4] Composition pour l'impression 3D de matériaux de construction selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les inclusions granulaires sont choisies parmi l'argile, le calcaire, le limon, les alluvions sédimentaires, la boue de sédimentation et leur mélange.

[Revendication 5] Composition pour l'impression 3D de matériaux de construction selon la revendication 4 dans laquelle l'argile est le kaolin.

[Revendication 6] Composition pour l'impression 3D de matériaux de construction selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la cire d'origine naturelle est choisie parmi la cire de soja, la cire de colza, la cire de chanvre, la cire de tournesol, la cire de palme, la cire de carnuba, la cire de coco, la cire de candelina, la cire d'abeille et leur mélange.

[Revendication 7] Composition pour l'impression 3D de matériaux de construction selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant en outre une charge d'origine minérale ou végétale, ladite charge étant choisie parmi le sable, le gravier, les copeaux de bois, les fibres de lin ou la chènevotte et leur mélange.

[Revendication 8] Procédé d'impression 3D de matériaux de construction comprenant les étapes suivantes :

- l'incorporation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans un dispositif d'impression 3D,
- le chauffage du mélange à une température inférieure à 100°C et supérieure ou égale à la température de fusion de la cire, et
- l'impression du matériau dans un système de coordonnées 3D prédéfini.

[Revendication 9] Procédé d'impression 3D de matériaux de construction selon la revendication 8 dans lequel l'étape d'impression comprend le refroidissement de la composition chauffée par un dispositif de refroidissement à base d'azote liquide en sortie du dispositif d'impression 3D, d'un

système de refroidissement actif par air tel qu'un ventilateur ou un système de refroidissement par échange thermique forcé.

[Revendication 10] Procédé d'impression 3D de matériaux de construction selon la revendication 8 ou 9, dans lequel le dispositif d'impression 3D est un dispositif d'extrusion.

[Revendication 11] Matériau de construction rigidifié à base d'une matrice colloïdale minérale composée d'eau et d'inclusions granulaires comprenant :

- de 5 à 10 % en masse par rapport à la masse des inclusions granulaires de cire d'origine naturelle.

[Revendication 12] Matériau de construction rigidifié à base d'une matrice colloïdale minérale composée d'eau et d'inclusions granulaires selon la revendication 11 caractérisé en ce que le matériau présente au moins l'une des propriétés suivantes : une résistance à la compression supérieure à 4MPa, une insensibilité à l'eau ou une propriété de perspiration.

[Revendication 13] Élément de construction imprimé selon le procédé de l'une quelconque des revendications 8 à 10

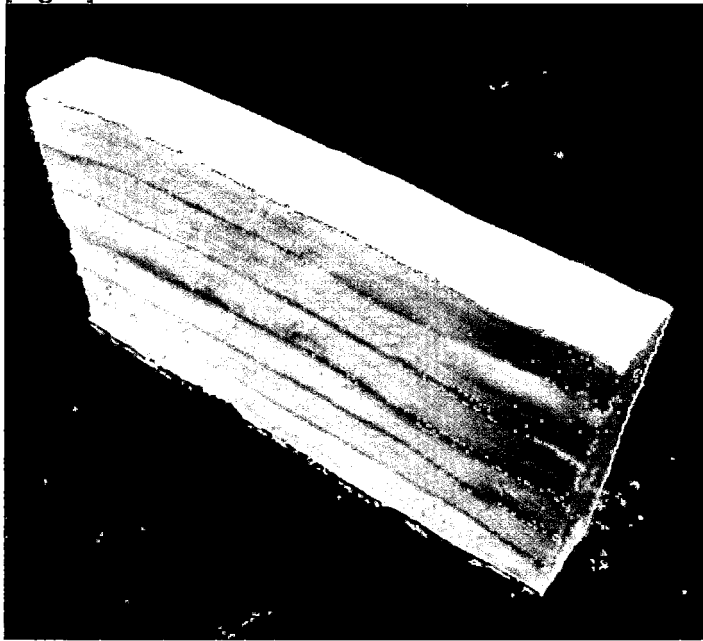
Abrégé

La présente invention porte sur une composition pour l'impression 3D de matériaux de construction comprenant :

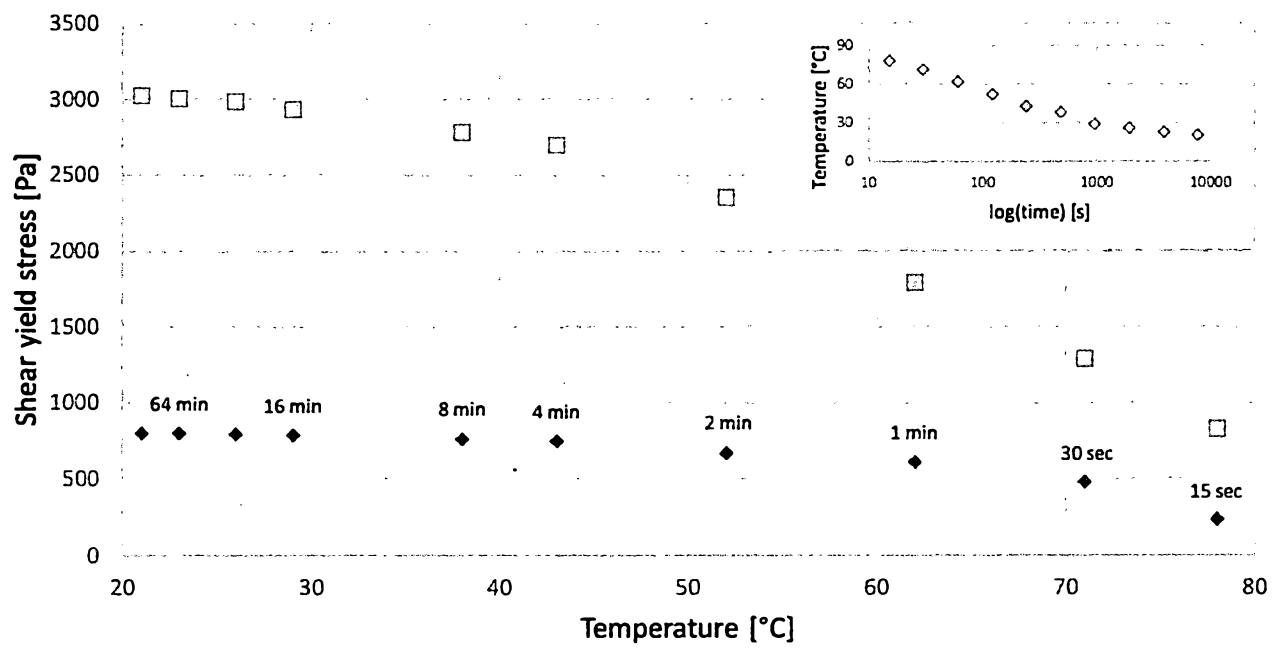
- une matrice colloïdale minérale composée d'eau et d'inclusions granulaires, l'eau représentant 30 à 50 % de la masse des inclusions granulaires, et
- de 1 à 30 %, de préférence de 3 à 20%, et plus préférentiellement encore de 5 à 10 % en masse par rapport à la masse des inclusions granulaires de cire d'origine naturelle, elle porte également sur un procédé d'impression 3D mettant en œuvre cette composition et sur des matériaux de construction rigidifiés obtenus par ce procédé.

(1 / 2)

[Fig. 1]



[Fig. 2]



(2 /2)

[Fig. 3]

