(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 628 732**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **88 03556**

(51) Int Cl⁴ : C 04 B 28/04 // (C 04 B 28/04, 20:06, 14:44; C 04 B 24:26).

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 18 mars 1988.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** BOPI « Brevets » n° 38 du 22 septembre 1989.

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *VETROTEX SAINT-GOBAIN, Société anonyme.* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** Jacques Thiery.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** Cabinet Plasseraud.

(54) Procédé de fabrication d'un mélange et mélange à base de ciment, métakaolin, fibres de verre et polymère.

(57) Il s'agit d'un procédé de fabrication d'un mélange de constitution d'un produit par prise de ciment, dans lequel on mélange les constituants suivants en respectant l'ordre suivant d'introduction de ces constituants dans un malaxeur : environ 35 à environ 55 parties d'eau mélangées à environ 3 à environ 12 parties de polymère, en poids sec de polymère; de 0 jusqu'à 5 parties d'adjuvant réducteur d'eau; environ 15 à environ 30 parties de métakaolin; environ 50 à environ 120 parties de sable siliceux; et environ 100 parties de ciment. On malaxe ensuite jusqu'à obtention d'une pâte homogène et thixotrope et on incorpore à ladite pâte entre 2 et 15 % en poids de fibres de verre résistant aux alcalins par rapport au poids de ladite pâte.

FR 2 628 732 - A1

PROCEDE DE FABRICATION D'UN MELANGE ET MELANGE A BASE DE CIMENT, METAKAOLIN, FIBRES DE VERRE ET POLYMERE

La présente invention concerne un mélange de constitution d'un produit par prise de ciment et un procédé de fabrication de ce mélange contenant du ciment, du métakaolin, des fibres de verre résistant aux alcalins et un polymère du type latex acrylique ou styrène butadiène. Elle trouve une application particulièrement importante, bien que non exclusive, dans le domaine des mortiers ou pâtes devant être facilement projetables sur des parois, par exemple verticales, et des bétons hydrauliques devant présenter une bonne résistance au vieillissement tout en étant peu sensibles au transfert hydrique et d'une bonne résistance aux intempéries.

On connaît déjà (FR-A-2 601 356) des produits à base de ciment contenant des fibres de verre résistant aux alcalins, du métakaolin et un polymère de type ci-dessus défini. De tels produits présentent d'excellentes résistances au vieillissement. L'ajout du polymère est destiné à favoriser le mûrissement du produit et à améliorer encore les modules de rupture observés par rapport aux produits démunis de polymère.

Cependant, dans certains cas difficiles de mise en oeuvre du mélange de constitution de tels produits, par projection sur une paroi verticale par exemple, le mélange obtenu peut encore être amélioré.

La présente invention vise à fournir un procédé de fabrication d'un mélange de constitution d'un produit par prise de ciment et ledit mélange à base de ciment et contenant du métakaolin, des fibres de verre alcali-résistantes et un polymère, répondant mieux que ceux antérieurement connus aux exigences de la pratique, notamment en ce qu'ils autorisent la fabrication plus rapide, moins coûteuse et avec une plus grande régularité et

solidité, de pièces en matériau composite à base de ciment renforcé par des fibres de verre. Le mortier obtenu avant mélange avec les fibres de verre se présente, avant durcissement, sous la forme d'une pâte thixotrope, c'est-à-dire ayant au repos l'aspect d'un gel et se fluidifiant rapidement sous l'effet d'une agitation. Avec un tel mortier, il est notamment possible d'effectuer une projection dudit mortier avec simultanément une projection de fibres de verre, sur des parois verticales hautes de l'ordre de un mètre sans constater de glissement entraînant un excédent de matière en partie basse et des zones fragiles amincies en partie haute des parois. Au contraire, la stabilité du mélange de l'invention sur le support ou moule permet de réaliser des épaisseurs constantes. Plusieurs couches peuvent être projetées les unes sur les autres, sans nécessité d'attendre le début de raidissement ou de prise de la couche précédente, ce qui permet une réduction de l'ordre de 15 % du temps de projection. Compte tenu du caractère thixotrope du mélange, l'imprégnation des fibres dans la matrice en ciment par roulage se fait facilement et rapidement, permettant des réductions du temps de roulage de l'ordre de 20 %.

On observe également une diminution importante, de l'ordre de 20 à 40 % par rapport aux solutions classiques, des pertes constatées sur les quantités de mortier et de fibres de verre utilisées lors de la fabrication de pièces par projection avec le mélange de l'invention.

Dans ce but, l'invention propose notamment un procédé de fabrication d'un mélange de constitution d'un produit par prise de ciment, contenant du métakaolin, des fibres de verre résistant aux alcalins et un polymère, caractérisé en ce que

(a) on réalise le mélange des constituants suivants avec les proportions suivantes, pour 100

parties en poids de ciment et en respectant l'ordre suivant d'introduction de ces constituants dans un malaxeur :

- environ 35 à environ 55 parties d'eau mélangées à environ 3 à environ 12 parties en poids sec de polymère ,
- de 0 jusqu'à 5 parties d'adjuvant réducteur d'eau,
- environ 15 à environ 30 parties de métakaolin,
- environ 50 à environ 120 parties de sable siliceux,
- environ 100 parties de ciment,

(b) on malaxe ensuite ledit mélange jusqu'à obtention d'une pâte homogène et thixotrope, et

c) on incorpore ensuite à ladite pâte entre 2 et 15% en poids de fibres de verre résistant aux alcalins, par rapport au poids de ladite pâte .

L'ordre d'incorporation est une caractéristique importante de la présente invention et permet de façon surprenante l'obtention d'un mélange possédant les nombreux avantages que l'on vient de décrire.

Dans un mode avantageux de réalisation on incorpore les fibres de verre à la pâte par projection sumultanée des fibres de verre et de la pâte dans des proportions de fibres de verre comprises en poids entre 4 et 7% du poids de la pâte.

Dans un mode préféré de réalisation, le polymère est choisi parmi les polymères suivants :

- styrène acrylate
- styrène butadiène
- polyvinylacétate
- polychloroprène
- acrylique
- acrylonitrile
- vinyle-acrylique
- époxy

L'ajout de polymère permet de réduire l'absorption d'eau par le produit obtenu avec le mélange selon l'invention. De plus, et de façon surprenante, l'ajout de polymère combiné à celui de métakaolin, suivi d'un malaxage a mis en évidence une réduction de la densité du produit final obtenu, ce qui permet des gains en masse inattendus, de l'ordre de 10 % pour une pièce de même volume donné.

L'invention propose également l'application du procédé ci-dessus à la fabrication d'un mélange où la pâte et les fibres de verre sont destinées à être projetées simultanément sur un support, caractérisé en ce qu'on utilise un sable de granulométrie inférieure à environ 2 millimètres et de préférence inférieure à 1 millimètre, et des fibres de verre de longueur sensiblement comprise entre 20 et 40 mm.

L'invention sera mieux comprise à la lecture des explications et des tableaux donnés ci-après.

Le procédé de fabrication de l'invention est particulièrement intéressant quand il est appliqué à la fabrication d'un produit composite par projection simultanée du mortier ou de la pâte et des fibres du mélange sur un moule ou un support ; mais il permet également de fabriquer avantageusement des produits composites par les méthodes dites de "prémix" ou de "contact".

Le "prémix" ou prémélangeage consiste à disperser des fibres, par exemple sous forme de fils coupés, dans le mortier par malaxage avant l'opération de moulage. Le "contact" ou procédé de stratification, permet de réaliser des couches planes ou à courbure modérée au moyen de nappes de fibres soit posées sur un lit de mortier dans lequel elles sont ensuite comprimées au rouleau, à la taloche ou à la presse, soit recouvertes par un tel lit qui est ensuite aspiré ou poussé à travers elles.

Afin d'obtenir la fluidité voulue pour le mélange

et pour permettre une mise en oeuvre optimum qui dépendra entre autres des conditions particulières de ladite mise en oeuvre, c'est-à-dire projection, "prémix" ou "contact", on ajoute au début ou à la fin du procédé de fabrication de la pâte jusqu'à 5 parties d'adjuvant pour 100 parties de ciment. Dans le cas où l'adjuvant est ajouté en début il est qualifié de réducteur d'eau et dans le cas où il est ajouté à la fin, il est qualifié de fluidifiant. Ces adjuvants sont connus en soi par l'homme du métier.

Si l'on cherche également à accélérer le durcissement, il peut avantageusement être ajouté à l'eau de gâchage jusqu'à 3 parties d'accélérateur de durcissement pour 100 parties de ciment, en fin de fabrication.

En résumé, l'utilisation d'adjuvant dans la présente invention se fait en respectant l'ordre d'insertion suivant :

1 - eau + polymère + réducteur d'eau (éventuellement) + accélérateur de durcissement (éventuellement) + autres adjuvants (éventuellement),

2 - métakaolin

3 - sable

4 - ciment

5 - fluidifiants (éventuellement)

6 - fibres de verre

La teneur en poids sec de polymère tel qu'habituellement défini par les fabricants et l'homme du métier, à incorporer au mélange selon l'invention, est de l'ordre de 3 à 12 parties en poids de polymère pour 100 parties en poids de ciment, et avantageusement environ 6 à environ 8 parties en poids de polymère.

L'ajout de micro-silice ou fumée de silice jusqu'à de l'ordre de 5 parties en poids pour 100 parties en poids de ciment, et avantageusement entre 0,5 partie

et 2 parties, par exemple 1 partie, accentue favorablement l'effet thixotropant obtenu par le procédé de fabrication du mélange selon l'invention. L'ajout est effectué en même temps que le métakaolin. D'autres produits ayant un effet thixotropant (amidon modifié, polyéthylène-glycol) peuvent également être incorporés dans le mélange dans des proportions semblables, voire inférieures.

Le mélange des constituants s'effectue avantageusement à l'aide d'un malaxeur à grande vitese engendrant une haute turbulence, qui se caractérise par une forte agitation dispersante à l'intérieur du malaxeur.

Une granulométrie du sable telle que le diamètre maximum des grains soit de l'ordre du millimètre (tamis de 1,25 par exemple) est particulièrement avantageuse dans le cas d'un mélange destiné à être projeté. Dans ce cas, les fibres de verre seront alors également prévues de préférence de longueur inférieure à de l'ordre de 50 mm, par exemple comprise entre environ 20 et environ 40 mm. Le diamètre des fibres de verre est en général imposé par les fournisseurs. Il est de quelques microns, par exemple de 9 à 25 µ.

Les quantités de fibres de verre à prévoir dans un mélange selon l'invention sont, en poids par rapport à la pâte, d'environ 4 à environ 7 % pour une utilisation du mélange en projection, d'environ 2 à environ 5% pour le "prémix", et d'environ 4 à environ 15% pour le "contact".

Le sable utilisé dans l'invention est siliceux, c'est-à-dire est un sable comprenant plus de 90 % de silice pure.

Par métakaolin ou métakaolinite, il faut entendre le produit activé de la kaolinite, thermiquement ou par tout autre moyen. La formule abrégée du métakaolin peut s'écrire, en utilisant les symboles classiques employés

par les cimentiers, AS_2 (A = Al_2O_3 et S = SiO_2). Il s'obtient, par exemple, par traitement thermique de la kaolinite à des températures variant entre 700 et 900°C pendant des durées de quelques heures.

Selon l'invention, le métakaolin utilisé doit présenter une réactivité à l'essai "CHAPELLE" modifiée (voir ci-après) supérieure à 500 mg CaO par gramme de métakaolin.

De façon générale, pour chaque ciment utilisé, on cherchera une consommation de la chaux par le métakaolin aussi complète que possible. Une appréciation de l'activité pouzzolanique de chaque ajout permet donc, en fonction de la chaux $Ca(OH)_2$ à fixer, de doser plus précisément la quantité qu'il faut ajouter. Cette détermination est entre autres évaluée selon l'essai CHAPELLE modifié, tel que décrit par R. LARGENT dans le Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, n°93, janvier-février 1978, pages 63 et 64, qui consiste à évaluer la quantité de CaO, exprimée en mg, potentiellement consommable par 1 g de pouzzolane. A cet effet, on place en contact pendant seize heures, au voisinage de l'ébullition, la matière pouzzolanique et la chaux en suspension dans l'eau. Après refroidissement, on dose la chaux qui n'a pas réagi.

La base en ciment est constituée par exemple d'un ciment Portland classique CPA ou d'un ciment CPJ à filler calcaire.

La composition du ciment est fournie dans le tableau I. Elle est exprimée en donnant des fourchettes en pourcentage de poids total, la somme des différents pourcentages devant être inférieure à 100 %.

Le verre utilisé lors des essais est un verre alcali résistant ayant plus de 12 % (en poids) de ZrO_2 et en particulier de 14 à 21%.

Afin de mieux faire apparaître les avantages des produits obtenus à partir du mélange selon l'invention

par rapport aux produits de l'art antérieur, il est présenté ci-après à titre d'exemple (tableau III) des résultats d'essais obtenus avec trois produits dont la composition est définie dans le tableau II.

Le produit n°3 des tableaux II et III est obtenu à partir du mélange fabriqué par le procédé de l'invention.

Les deux taux τ_1 et τ_{28} qui figurent dans le tableau III représentent le pourcentage pondéral d'absorption d'eau (par rapport au poids total du produit fini) après 28 jours de mûrissement et $\underline{x}$ jours d'immersion dans de l'eau à 20°C avec

$$x = 1 \ (\tau_1) \quad \text{et} \quad x = 28 \ (\tau_{28})$$

Le troisième paramètre Δ_{MOR} donne la baisse relative du module de rupture (test en flexion tel que défini par la norme BS 6432 de 1984) du produit considéré après 28 jours de mûrissement et 7 jours d'immersion dans l'eau à 20°C.

Les comparaisons entre les trois produits montrent l'intérêt d'un produit obtenu par mélange selon l'invention pour lequel l'absorption d'eau et la chute de la résistance à la rupture sont sensiblement diminuées.

Enfin, le tableau V donne une synthèse des résultats obtenus avec le mélange de l'invention dont les fourchettes des constituants sont rappelées dans le tableau IV.

Dans ce tableau le symbole "MOR" est le module de rupture tel que défini précédemment, le symbole "LOP" désigne la limite de proportionnalité ou d'élasticité lors d'un test en flexion (tel que défini par la norme BS 6432 de 1984). Enfin "ε" désigne en % la déformation à la rupture que peut subir le produit après les durées de mûrissement indiquées dans le tableau.

On constate que les résultats obtenus sont meilleurs que ceux obtenus pour des produits de l'art antérieur, en moyenne de 10 à 20%.

TABLEAU I

CPA	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	MgO	Alcalin
%	60-70	17-25	2-8	0,15-6,0	1-3	0,1-4	0,2-1,3

TABLEAU II

Produit	Composants	Parties (en poids)
N° 1	CPA	100
	sable siliceux	50 à 100
	eau	30 à 40
	fluidifiant ou réducteur d'eau	0 à 1
	taux de fibres de verre	3 à 5% en prémix, 5 à 7% en projection
N° 2	CPA	100
	sable siliceux	50 à 100
	métakaolin	20 à 30
	eau	40 à 50
	fluidifiant ou réducteur d'eau	0 à 1
	taux de fibres de verre	3 à 5% en prémix, 5 à 7% en projection
N° 3	ciment	100
	sable siliceux	50 à 120 avantageusement 70
	métakaolin	15 à 30 " 20 à 25
	polymère (latex pur en poids sec)	4 à 10 " 6 à 8
	eau	40 à 50
	fluidifiant ou réducteur d'eau	0 à 5 " 0 à 1
	taux de fibres de verre	3 à 5% en prémix, 5 à 7% en projection

2628732

TABLEAU III

Produits	τ_1 %	τ_{28} %	Δ_{MOR} %
1	1,5	10	15
2	2	12	18
3	1,2	6	10

TABLEAU IV

Constituants	parties (en poids)	parties (en poids)
Ciment blanc (ou gris)	CPA 55, R ou HPR 100	CPJ 100
Sable siliceux (0 - 1 mm)	50 à 100	50 à 100
Métakaolin	15 à 30	15 à 30
Fumée de silice	0 à 5	0 à 5
Latex pur (en poids sec) (polymère)	3 à 10	3 à 10
Eau	35 à 55	35 à 55
<u>Adjuvants</u>		
Fluidifiant ou réducteur d'eau	0 à 5	0 à 5
Accélérateur de durcissement	0 à 3	0 à 3
Fibres de verre	4 à 6 % en poids par rapport au mortier mouillé pour la projection et 2 à 5 % pour le prémix	

2628732

TABLEAU V

Durée du mûrissement	MOR module de rupture	LOP limite de proportionnalité	ε déformation à la rupture
à 24 h	⩾ 20 MPa	⩾ 8 MPa	⩾ 1 %
à 7 j	⩾ 25 MPa	⩾ 10 MPa	⩾ 1 %
à 28 j	⩾ 30 MPa	⩾ 12 MPa	⩾ 1 %
à terme	⩾ 28 MPa	⩾ 12 MPa	⩾ 0,7 %

2628732

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un mélange de constitution d'un produit par prise de ciment, contenant du métakaolin, des fibres de verre résistant aux alcalins et un polymère, caractérisé en ce que :

a) on réalise le mélange des constituants suivants avec les proportions suivantes, pour 100 parties en poids de ciment et en respectant l'ordre suivant d'introduction de ces constituants dans un malaxeur :

. - environ 35 à environ 55 parties d'eau mélangées à environ 3 à environ 12 parties de polymère, en poids sec de polymère,

- de 0 jusqu'à 5 parties d'adjuvant réducteur d'eau,

- environ 15 à environ 30 parties de métakaolin,

- environ 50 à environ 120 parties de sable siliceux et,

- environ 100 parties de ciment,

b) on soumet ledit mélange à un malaxage jusqu'à obtention d'une pâte homogène et thixotrope,

c) on incorpore ensuite à ladite pâte entre 2 et 15% en poids de fibres de verre résistant aux alcalins par rapport au poids de ladite pâte.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu' on incorpore les fibres de verre à la pâte par projection simultanée des fibres de verre et de ladite pâte sur un moule, dans des proportions de fibres de verre de 4 à 7% en poids par rapport au poids de la pâte.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on incorpore les fibres de verre à la pâte par prémélangeage dans des proportions de fibres de verre comprises entre 2 et 5 % en poids par rapport au poids de la pâte.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on incorpore les fibres de verre à la pâte par "contact", dans des proportions de fibres de verre comprises entre 4 et 15% en poids par rapport au poids de la pâte.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère utilisé est choisi parmi les polymères suivants :

- styrène acrylate
- styrène butadiène
- polyvinylacétate
- polychloroprène
- acrylique
- acrylonitrile
- vinyle-acrylique
- époxy.

6. Procédé selon l'une des revendications 2 ou 4, caractérisé en ce qu' on ajoute en même temps que le métakaolin de la micro-silice jusqu'à de l'ordre de 5 parties en poids pour 100 parties en poids de ciment et avantageusement entre 0,5 parties et 2 parties, par exemple 1 partie.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le malaxage est effectué à grande vitesse en créant une forte agitation dispersante dans le malaxeur.

8. Application du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes à la fabrication d'un mélange où la pâte et les fibres de verre sont destinées à être projetées simultanément sur un support, caractérisée en ce qu'on utilise un sable siliceux de granulométrie inférieure à de l'ordre de 2 millimètres et avantageusement inférieure à 1 millimètre et des fibres de verre de longueur sensiblement comprise entre 20 et 40 millimètres.