

(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
28 février 2002 (28.02.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/16281 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C04B 20/00, 7/52

(74) Mandataires : CATHERINE, Alain etc.; Cabinet
HARLE et PHELIP, 7 rue de Madrid, F-75008 PARIS
(FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/02643

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.

(22) Date de dépôt international : 21 août 2001 (21.08.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

00/10770

21 août 2000 (21.08.2000) FR

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : **LA-
FARGE S.A.** [FR/FR]; 61 rue des Belles Feuilles, F-75116
PARIS (FR). **LAFARGE BRAAS TECHNICAL CEN-
TERS LTD.** [GB/GB]; Graylands, Langhurstwood Road,
HORSHAM, Sussex RH12 4QG (GB).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **MO-
ERSCH, Jörg** [DE/FR]; 223 rue André Philippe,
F-69003 LYON (FR). **CASABONNE MASONNAVE,**
Jean-Michel [FR/FR]; route de Ruy, F-38110 CESSIEU
(FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: HYDRAULIC BINDER CONCRETE FOR MAKING PREFABRICATED TILES, PANELS AND THE LIKE

(54) Titre : BETON A BASE DE LIANT HYDRAULIQUE POUR LA REALISATION DE PREFABRIQUES, TUILES,
PLAQUES ET SIMILAIRES.

(57) Abstract: The invention concerns a concrete obtained by mixing water with a composition comprising: a) a cement, b) ultrafine elements with pozzolanic reaction, c) granular elements, d) cement additives, e) an amount of water E added to the mixture, f) a dispersing agent, whereof the constituents (a), (b), (c), and (d), expressed in volume, satisfy the following relationships: ratio 1: $0.50 \leq [(a)+(b)+(d)]/c \leq 1.10$; ratio 2: $0.40 \leq [(b)+(d)]/(a) \leq 0.80$; ratio 3: $0.10 \leq (b)/(a) \leq 0.30$, and a water/cement weight ratio $W/C \leq 0.30$.

(57) Abrégé : Béton obtenu par mélange avec de l'eau d'une composition comprenant: a) un ciment, b) des éléments ultrafins à réaction pouzzolanique, c) des éléments granulaires, d) des additions cimentaires, e) une quantité d'eau E ajoutée dans le mélange, f) un agent dispersant, dont les teneurs des constituants (a), (b) (c) et (d), exprimées en volume, satisfont aux relations suivantes : ratio 1: $0,50 \leq [(a)+(b)+(d)] / (c) \leq 1,10$ ratio 2: $0,40 \leq [(b)+(d)] / (a) \leq 0,80$ ratio 3: $0,10 \leq (b) / (a) \leq 0,30$ et que l'on ait un rapport pondéral eau/ciment $E/C \leq 0,30$.



WO 02/16281 A1

Béton à base de liant hydraulique pour la réalisation de préfabriqués, tuiles, plaques et similaires

La présente invention a trait à un béton, et plus particulièrement à un béton à haute performance pour la réalisation de préfabriqués, tuiles, plaques ou similaires, coulés
5 ou extrudés et moulés en continu, dont la composition comprend un liant hydraulique tel que du ciment, de préférence du ciment Portland à haute teneur en silice, et dont les performances sont améliorées par rapport à celles des bétons de l'art antérieur, notamment en ce qui concerne l'ouvrabilité et les résistances
10 mécaniques, en flexion et en compression.

Le terme "béton" utilisé ci-dessus englobe de manière générale indifféremment les bétons, mortiers ou coulis, dont il sera fait état par la suite dans le texte.

Généralement, les produits de la construction en béton
15 comprenant un liant hydraulique de type ciment Portland ou similaire pour toitures, revêtements de murs de façades, ou sols, nécessitent des résistances mécaniques à la flexion (R_f) à 28 jours de l'ordre de 6 à 8 MPa. Dans ce cas, les épaisseurs des tuiles ou des plaques correspondantes sont généralement
20 supérieures à 15 mm, si l'on utilise des bétons ordinaires. Ceci entraîne, pour une surface donnée, des tuiles ou des plaques relativement lourdes.

Si, comme c'est la tendance aujourd'hui, on veut avoir à la fois des préfabriqués de faible épaisseur (moins de 15 mm) et de
25 grandes surfaces (par exemple 5 tuiles au m^2), il faut disposer de bétons à haute performance et il faut alors avoir des résistances mécaniques à la flexion R_f à 28 jours, d'au moins 15 MPa.

L'art antérieur propose déjà plusieurs types de solutions pour atteindre cet objectif:

- 30
- soit des bétons à haute teneur volumique en fibres de renforcement, typiquement supérieure à 5%,
 - soit des bétons à très haute performance avec des teneurs volumiques en fibres plus faibles, mais avec des squelettes

granulaires particulièrement étudiés et permettant d'accroître la compacité du béton à l'état sec tout en visant la diminution des défauts de structure,

- soit des bétons renforcés au moyen de polymères compatibles avec le liant hydraulique.

Les panneaux en ciment fibrés à haute teneur volumique en fibres, dérivés des technologies de l'amiante - ciment dont l'amiante a été remplacée par des fibres cellulosiques ou organiques - sont bien connus des professionnels. Ces techniques peuvent conduire à des préfabriqués de faible épaisseur. Toutefois la qualité de la surface et la stabilité dimensionnelle de ces produits ne sont pas très satisfaisantes pour un usage sous forme de tuiles, de plaques pour toitures ou de panneaux de façade.

Il existe également d'autres solutions de bétons à très haute performance à faible teneur en fibres. Ceux-ci sont à compacité élevée (supérieure à 80%), et l'on utilise notamment des teneurs relativement élevées en grains ultrafins inférieurs à 1 μm , comme par exemple des fumées de silice. On aboutit, pour l'obtention des résistances à la flexion R_f souhaitées, c'est-à-dire $R_f = 20 \text{ MPa}$, généralement à des teneurs en fumées de silice élevées, typiquement supérieures à 20% en poids de la composition de béton à l'état sec.

Des brevets tels que EP-10777, ou WO-99/28267 et WO-99/58468 proposent des solutions de bétons à haute performance comportant également des fibres et des fumées de silice. Toutefois ces solutions ne conviennent pas pour la fabrication des tuiles ou plaques car elles conduisent à des coûts prohibitifs.

La demanderesse avait également dans le passé mis au point des compositions de béton pour tuiles peu compactes, et sans éléments ultrafins tels que les fumées de silice très coûteuses, mais en utilisant un renforcement au moyen de fibres organiques, avec une teneur en volume modérée dans le béton (voir brevet EP-347092). Cette solution, du fait de la présence des

fibres de renforcement s'est avérée difficile à industrialiser et commercialiser.

Aussi, tout en cherchant à formuler des bétons avec pas ou peu de fibres, c'est-à-dire une teneur inférieure à 1% en volume, 5 préférentiellement inférieure à 0,5% en volume, la demanderesse a dû se résoudre, après de nombreux essais, à abandonner les concepts de formulation de squelettes granulaires basés sur l'art antérieur et a dû s'orienter vers une composition différente, adaptée aux contraintes techniques et économiques de la 10 préfabrication de tuiles ou de plaques en béton.

La présente invention a donc pour objet de fournir un béton, et en particulier un béton ne comportant pas, ou le cas échéant peu, de fibres de renfort pour la fabrication de préfabriqués, tuiles, plaques ou similaires, remédiant aux inconvénients des 15 bétons de l'art antérieur.

La présente invention a encore pour objet de fournir un béton, en particulier pour la fabrication de tuiles, plaques et similaires qui présente, après durcissement, des propriétés 20 mécaniques améliorées, telles que la résistance à la flexion supérieure à 15 MPa à 28 jours.

Dans la suite du texte, on entend par taille de grain D75 et D50, respectivement les tailles des tamis dont le passant constitue respectivement 75% et 50% du volume total des grains correspondants.

25 Les buts de la présente invention sont atteints en réalisant un béton pour la fabrication de tuiles, plaques et similaires obtenu par mélange avec de l'eau d'une composition de constituants solides comprenant:

- 30 a) un ciment dont les particules ont une taille de grain D50 de 10 μm à 20 μm ,
- b) des éléments ultrafins à réaction pouzzolanique ayant une taille de particule élémentaire d'au plus 1 μm ,
- c) des éléments granulaires ayant une taille de grain D75 d'au plus 2 mm, de préférence d'au plus 1 mm,

d) des additions cimentaires ayant une taille de grain D50 inférieure ou égale à 10 µm,

e) une quantité d'eau E ajoutée dans le mélange,

f) un agent dispersant, de préférence un superplastifiant, par exemple choisi parmi les phosphonates polyoxyéthylènes, les polycarboxylates polyox, et leurs mélanges,

g) éventuellement un accélérateur de prise et/ou de durcissement caractérisé en ce que les teneurs des constituants (a), (b), (c), (d) exprimées en volume, satisfont aux relations suivantes :

ratio 1: $0,50 \leq [(a)+(b)+(d)] / (c) \leq 1,10$

ratio 2: $0,40 \leq [(b)+(d)] / (a) \leq 0,80$

ratio 3: $0,10 \leq (b) / (a) \leq 0,30$

et que l'on ait un rapport pondéral eau/ciment $E/C \leq 0,30$. De préférence, les teneurs des constituants (a), (b), (c), (d)

exprimées en volume, satisfont aux relations suivantes :

ratio 1: $0,60 \leq [(a)+(b)+(d)] / (c) \leq 1,00$

ratio 2: $0,42 \leq [(b)+(d)] / (a) \leq 0,76$

ratio 3: $0,10 \leq (b) / (a) \leq 0,28$

Le ciment (a) de la composition selon l'invention est avantagement un ciment Portland tel que les ciments Portland CPA PMES, HP, HPR, CEM 1 PMES, 52,5 ou 52,5R ou HTS (à haute teneur en silice). De préférence, le ciment de la composition selon l'invention est un ciment Portland HTS, ledit ciment comprenant au moins 20% de silice combinée. Le ciment peut également être un ciment à base d'aluminates de calcium, ou tout liant hydraulique à base de laitiers de haut fourneau, ou encore tout liant hydraulique à base de mélanges de ces ciments et/ou laitiers.

Les éléments ultrafins à réaction pouzzolanique (b) sont connus dans la technique. Ils sont généralement choisis parmi les fumées de silice.

Les éléments granulaires (c) peuvent être tous éléments granulaires classiquement utilisés pour la fabrication des bétons. Ils comprennent des sables ou des mélanges de sables, tamisés ou broyés.

Les additions cimentaires (d) comprennent des cendres volantes et/ou des fillers calcaires, et/ou des laitiers et/ou des sables siliceux, en particulier de la farine de quartz ou des calcaires fins broyés.

5 Dans un mode de réalisation préférée, les particules de ciment (a) ont une taille de grain D50 de l'ordre de 15 μm , les éléments ultrafins à réaction pouzzolanique (b) ont une taille de particule D75 d'au plus 0,5 μm , les éléments granulaires (c) ont une taille de grain D75 d'au plus 400 μm , les additions
10 cimentaires (d) ont une taille de grain D50 inférieure ou égale à 10 μm .

La composition selon l'invention peut comprendre également un agent dispersant, de préférence un superplastifiant, présent dans une proportion de 2 à 10%, et de préférence de l'ordre de 2
15 à 5%, par rapport au poids de ciment sec.

Les superplastifiants sont des constituants classiques des bétons qui ont pour objet d'améliorer la rhéologie initiale du béton. Parmi ces superplastifiants, on recommandera particulièrement les phosphonates polyoxyéthylénés POE, les polycarboxylates
20 polyox PCP, et leurs mélanges. Ces superplastifiants sont des produits disponibles dans le commerce; à titre d'exemple, on peut citer les produits OPTIMA 100® et OPTIMA 175® commercialisés par la Société CHRYSO.

Les bétons selon l'invention peuvent également comporter
25 divers additifs, tels que notamment des pigments de coloration, des agents dispersants, des agents antimousses, des agents antiressuage, des agents antisédimentation, des agents accélérateurs ou des émulsions aqueuses de produits organiques, bien connus de l'homme du métier. En particulier, pour les
30 procédés usuels de fabrication industrielle de tuiles ou plaques en béton, il est nécessaire d'avoir des résistances minimales en flexion, à 6 heures, supérieures à 5 MPa. Dans ce cas, il convient d'accélérer la prise et le durcissement du béton au moyen d'accélérateurs sans que cet ajout n'entraîne des perturbations au
35 niveau de la rhéologie, et donc de l'ouvrabilité.

Les bétons selon l'invention peuvent éventuellement comporter des éléments de renforts de forme anisotrope, destinés à améliorer la ténacité du béton, de dimension d'au plus 2 mm. En général, les renforts de la composition selon l'invention se
5 présentent sous une forme aciculaire ou sous forme de plaquettes.

De manière avantageuse, les éléments de renfort aciculaire sont choisis parmi:

- 10 • les fibres de wollastonite, les fibres de bauxite, les fibres de mullite, les fibres de titanate de potassium, les fibres de carbure de silicium, les fibres de cellulose ou dérivés, les fibres de carbone, les fibres de phosphate de calcium, les fibres de verre (alcali-résistantes) ou les produits dérivés obtenus par broyage des fibres de verre et les mélanges de ces fibres,
- 15 • des fibres courtes (longueur d'au plus 2 mm, de préférence d'au plus 1 mm) d'alcool polyvinylique, de polyacrylonitrile, de polyéthylène haute densité, de polyamide, d'aramide ou de polypropylène pouvant être également présentes ainsi que des matériaux tels que la laine d'acier.

20 Les renforts sous forme de plaquettes peuvent être choisis parmi les plaquettes de mica, les plaquettes de talc, les plaquettes de silicates mixtes (argiles), les plaquettes de vermiculite, les plaquettes d'alumine.

Les éléments de renfort de forme aciculaire conviennent tout
25 particulièrement. Ils ont une taille moyenne d'au plus 1 mm. Dans la composition de béton selon l'invention, ils sont présents dans une proportion massique comprise entre 0 et 30% par rapport au poids du ciment. De préférence, les éléments aciculaires de renfort sont des fibres de wollastonite, comme par exemple la
30 NYAD G. de la société NYCO.

Néanmoins, de préférence, les bétons selon l'invention sont exempts d'élément de renfort anisotrope, en particulier aciculaire, et tout particulièrement de fibres organiques et/ou métalliques.

Les bétons obtenus selon la présente invention présentent une résistance à la flexion sur prismes 4cm x 4cm x 16cm de 15 à 25 MPa, de préférence de 20 à 25 MPa à 28 jours.

Pour obtenir de telles caractéristiques mécaniques, le rapport massique eau/ciment (E/C) doit être inférieur ou égal à 0,30, et de préférence, pour un procédé de mise en oeuvre par coulage, maintenu dans une gamme déterminée :

$$0,25 \leq E/C \leq 0,30$$

Ce rapport variera dans cette gamme en fonction de la nature et des proportions des éléments ultrafins à réaction pouzzolanique et de la présence ou non d'éléments de renfort aciculaires: le rapport massique E/C diminue lorsque la teneur en éléments fins à réaction pouzzolanique augmente. Ainsi, ce rapport est de préférence compris entre 0,25 et 0,27 lorsque le béton selon l'invention ne comprend pas d'éléments de renfort aciculaires, et il est compris entre 0,27 et 0,30 lorsque le béton selon l'invention comprend des éléments de renfort aciculaires. Dans le cas d'un procédé de mise en oeuvre par calandrage, extrusion ou pressage, ce rapport E/C peut diminuer au-dessous de 0,2.

Les bétons selon l'invention peuvent être soumis, après murissement, à une phase de maturation à une température pouvant varier de 20 à 90°C, dans une ambiance à humidité relative $\geq 90\%$.

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

Préparation des échantillons

1) Matières premières

Pour que les comparaisons effectuées aient leur pleine signification, les mêmes constituants indiqués ci-après ont été mis en oeuvre pour l'ensemble des exemples.

- ciment: ciment Portland à haute teneur en silice, type HTS (LAFARGE CEMENTS FRANCE)

- éléments granulaires :
 - sable: sable de quartz BE 31 de la Société SIFRACO France
- additions cimentaires :
 - filler: farine de quartz, qualité C400 de la Société SIFRACO France
 - calcaire DURCAL 2 de la Société OMYA
- éléments ultrafins à réaction pouzzolanique:
 - fumées de silice: microsilice vitreuse ELKEM 940U
 - cendres volantes Baumineral
- adjuvants superplastifiants:
 - mélange de phosphonate polyoxyéthyléné (POE) et de polycarboxylique polyox (PCP), OPTIMA 175® de la Société CHRYSO, FRANCE,
- adjuvant accélérateur :
 - à base de chlorure de calcium, tel le CHRYSOXEL C4® de la société CHRYSO, France.

2) Mode de préparation

Dans les exemples, le mode opératoire pour la fabrication des éprouvettes d'essai a consisté à utiliser un malaxeur EIRICH, de type R 02 E. Les échantillons sont préparés classiquement selon toute méthode connue de l'homme du métier, notamment par gâchage des constituants solides, mise en place dans le moule, puis durcissement dans des conditions de mûrissement déterminées.

Au cours de l'étape de préparation du mortier, les constituants sont malaxés dans l'ordre suivant:

- malaxage des constituants pulvérulents de la matrice pendant 4 minutes,
- introduction de l'eau et de 50% des adjuvants (tels que les pigments, les superplastifiants ou agents dispersants, les agents anti-mousses) en 30 secondes,
- malaxage du béton pendant 30 secondes,
- introduction de la fraction restante des adjuvants,

- si utilisation d'un accélérateur, l'introduire à ce stade en 30 secondes, puis continuer le malaxage 30 secondes supplémentaires,
- malaxage du béton pendant 3 minutes et 30 secondes
- 5 - introduction des fibres de renfort (le cas échéant), en 30 seconde
- malaxage 1 minute .

Les moules sont alors remplis, puis vibrés selon les procédures usuelles.

3) Maturation

10 Pour les essais, les éprouvettes ont été soumises à un traitement de maturation à 20°C, comme suit :

- les éprouvettes, après mûrissement à 20°C, sont démoulées et stockées dans une ambiance à 20°C avec 100% d'humidité relative HR pendant au moins deux jours,
- 15 • tout en les conservant dans cette ambiance, l'évaluation des performances mécaniques est réalisée à échéance de 28 jours.

Dans le cas du mélange 6 qui comporte l'accélérateur CHRYSOXEL C4, la résistance mécanique en flexion est également mesurée à l'échéance de 6 heures.

20 Le mûrissement consiste à stocker l'échantillon dans son moule, sous eau à 20°C, pendant 2 jours.

Méthodes de mesure

1) Mesure de l'étalement sur table vibrante

Le principe de la mesure consiste à mesurer le diamètre de la galette de béton formée après que le béton, soumis à vibration, se soit étalé sous sa propre masse. La méthode de mesure utilisée est une variante de la norme ASTM C 230-97, dans laquelle la table d'acier subit une vibration de fréquence 50 Hz et d'amplitude 0,75 mm pendant 1 minute. On enlève le moule et on laisse s'étaler jusqu'à cessation de l'écoulement ; on mesure le diamètre de la galette selon 4 axes à 45°.

2) Mesure des résistances mécaniques en flexion et en compression

Le principe de la mesure consiste à déterminer les valeurs de résistances à la flexion et à la compression d'éprouvettes de forme prismatique et de dimensions 40 mm x 40 mm x 160 mm.

Ces éprouvettes sont réalisées à partir d'une gâchée de mortier plastique, dont la composition est l'une des compositions définies pour les mélanges 1 à 11.

Il s'agit d'une application des méthodes de mesure normalisées:

- de la résistance à la compression suivant la norme française NF P18-400, et la norme européenne EN 196-1.
 - de la résistance à la flexion selon la norme EN 196-1,
- les seules différences entre les méthodes de mesure utilisées et ces méthodes normalisées (NF P18-400 et EN 196-1) résidant dans la préparation du mortier, en terme de composition, dosage et malaxage.

EXEMPLES COMPARATIFS

On a préparé divers mortiers de sable siliceux, désignés dans la suite du texte par les mélanges 1 à 11.

Dans le tableau 1, figurent les compositions.

Dans le tableau 2 figurent les résultats des mesures

TABLEAU 1 : Compositions

Matière première	Proportions au rapport du ciment en poids										
	Mélange comparatif 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4	Mélange 5	Mélange 6	Mélange comparatif 7	Mélange 8	Mélange 9	Mélange 10	Mélange 11
Ciment HTS Densité : 3,15 g/cm ³	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Fumée de silice Elkem 940U Densité : 2,25 g/cm ³	0.05	0.091	0.105	0.179	0.2	0.081	0.325	0,075	0,215	0,075	0
Cendres volantes Baumineral Densité : 2,523 g/cm ³	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,215
Filler C400 (quartz) Densité : 2,65 g/cm ³ Durcal 2 (calcaire) Densité : 2,7 g/cm ³	0.29	0.44	0.464	0.32	0.4	0.264	0.3	0,25	0,42	0,3	0.42
Sable BE31 Densité : 2,65 g/cm ³	2.48	2.71	2.14	1.3	2.4	1.2	1.455	2,35	1,37	1,34	1.37
Superplastifiant Optima 175	0.05	0.025	0.025	0.05	0.05	0.025	0.05	0,05	0,05	0,05	0.05
E/C	0.25	0.25	0.25	0.215	0.259	0.25	0.25	0,25	0,25	0,25	0.25
Ratio 1*	0.48	0.51	0.66	1.06	0.62	1	1.05	0,5	1,1	0,9	1.1
Ratio 2*	0.41	0.64	0.69	0.63	0.76	0.42	0.81	0,4	0,8	0,43	0.8
Ratio 3*	0.07	0.13	0.15	0.25	0.28	0.11	0.46	0,1	0,3	0,1	0.3

TABLEAU 2 : Résultats

	Mélange comparatif 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4	Mélange 5	Mélange 6	Mélange comparatif 7	Mélange 8	Mélange 9	Mélange 10	Mélange 11
Etalement avec vibration en mm	235	195	245	275	260	305	275	255	255	270	280
Résistance en flexion en MPa après 28 jours	14.4	15.5	17.0	19.6	19.9	23.45	20.9	15,6	18,3	21,3	17,6
Résistance en flexion en MPa après 6 heures avec : 0.044 g Chrysoxel C4/ g ciments	-	-	-	-	-	9.7	-	-	-	-	-
Résistance en compression en MPa après 28 jours	99.1	95.0	106.5	123.0	127.1	129.3	132.5	112,6	121,7	137,6	114,2
Résistance en compression en MPa après 6 heures avec : 0.044 g Chrysoxel C4/ g ciments	-	-	-	-	-	83.2	-	-	-	-	-
Indices de coût comparatifs	56	50	56	87	78	67	100 **	62	90	76	76

* : Les ratios 1, 2, 3 sont obtenus à partir des proportions des constituants exprimées en volume, tels que précédemment définis.

5 ** : Les indices de coût ont été déterminés en affectant l'indice 100 au mélange 7 qui a le coût matière le plus élevé en valeur absolue et en déterminant les autres coûts par rapport à cet indice.

10 L'invention vise des bétons permettant de réaliser des pièces de faible épaisseur ($\leq$ à 15 mm) ayant une valeur de résistance à la flexion R_f à 28 jours, telle que : $R_f \geq 15$ MPa

 L'obtention d'une valeur $R_f \geq 20$ MPa au niveau industriel permet de garantir le minima de 15 MPa.

15 Les mélanges 1 à 10 sont des compositions contenant de la fumée de silice. Dans le mélange 11, la fumée de silice a été remplacée par des cendres volantes.

 Le mélange comparatif 1 est une composition à faible teneur en fumée de silice dans laquelle les proportions des constituants ne satisfont pas aux ratios 1, 2 et 3. La résistance à la flexion minimale n'est pas obtenue.

20 Le mélange comparatif 7 est une composition à haute teneur en fumée de silice dans laquelle les proportions de constituants ne satisfont pas aux ratios 1, 2 et 3. La résistance en flexion est bonne, mais la teneur très élevée en éléments ultrafins à réaction pouzzolanique fait que cette composition
25 n'est pas adaptée aux contraintes économiques de la préfabrication de tuiles ou plaques en béton.

30 Les mélanges 2 à 6 et les mélanges 8 à 11 sont des compositions selon l'invention exemptes de fibres de renfort. Elles correspondent toutes aux critères retenus de résistance à la flexion.

 En particulier, les mélanges 8 et 9 sont des compositions selon l'invention pour laquelle les ratios 1, 2 et 3 sont respectivement les valeurs minimales et maximales possibles selon l'invention. Le mélange 11 est également une composition
35 selon l'invention présentant les valeurs maximales des ratios 1, 2

et 3, dans laquelle la fumée de silice a été remplacée par des cendres volantes.

Mélanges 2 et 3 : les étalements sont faibles ; ces mélanges conviendraient mieux à des procédés d'extrusion, calandrage ou pressage.

Mélanges 4 à 6 et 8 à 11 : ils satisfont à l'ensemble des critères technico-économiques requis, en particulier le mélange 6 qui correspond au mélange préférentiel le plus performant. Ces mélanges peuvent être utilisés en fonction de la teneur en eau, pour plusieurs types de mise en œuvre, coulage, extrusion, etc.

Dans l'exemple 6, on note que l'ajout de l'accélérateur CHRYSOXEL C4 permet d'obtenir un béton ayant à la fois un étalement très élevé et des performances mécaniques en flexion de 9,7 MPa, à 20°C, au bout de 6 heures, compatible avec les exigences de certains procédés de préfabrication.

REVENDICATIONS

1. Béton obtenu par mélange avec de l'eau d'une composition comprenant:

- 5 a) un ciment dont les particules ont une taille de grain D50 de 10 μm à 20 μm ,
- b) des éléments ultrafins à réaction pouzzolanique ayant une taille de particule élémentaire d'au plus 1 μm ,
- c) des éléments granulaires ayant une taille de grain D75 d'au
- 10 plus 2 mm, de préférence d'au plus 1 mm,
- d) des additions cimentaires ayant une taille de grain D50 inférieure ou égale à 10 μm ,
- e) une quantité d'eau E ajoutée dans le mélange,
- f) un agent dispersant,

15 caractérisé en ce que les teneurs des constituants (a), (b) (c) et (d), exprimées en volume, satisfont aux relations suivantes :

ratio 1: $0,50 \leq [(a)+(b)+(d)] / (c) \leq 1,10$

ratio 2: $0,40 \leq [(b)+(d)] / (a) \leq 0,80$

ratio 3: $0,10 \leq (b) / (a) \leq 0,30$

20 et que l'on ait un rapport pondéral eau/ciment $E/C \leq 0,30$,

2. Béton selon la revendication 1, caractérisé en ce que les teneurs des constituants (a), (b) (c) et (d), exprimées en volume, satisfont aux relations suivantes :

ratio 1: $0,60 \leq [(a)+(b)+(d)] / (c) \leq 1,00$

25 ratio 2: $0,42 \leq [(b)+(d)] / (a) \leq 0,76$

ratio 3: $0,10 \leq (b) / (a) \leq 0,28$

3. Béton selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que:

a) les particules de ciment (a) ont une taille de grain D50 de

30 l'ordre de 15 μm ,

b) les éléments ultrafins à réaction pouzzolanique (b) ont une taille de particule D75 d'au plus 0,5 μm ,

c) les éléments granulaires (c) ont une taille de grain D75 d'au plus 400 μm ,

d) les additions cimentaires (d) ont une taille de grain D50 inférieure ou égale à 10 μ m.

4. Béton selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ciment est un ciment à haute teneur en silice, ledit ciment comprenant au moins 20% en poids de silice combinée par rapport au poids du ciment.

5. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte un superplastifiant, présent dans une proportion de 2 à 10%, et de préférence de 2 à 5% en poids, par rapport au poids de ciment.

6. Béton selon la revendication 5, caractérisé en ce que le superplastifiant est choisi parmi les phosphonates polyoxyéthylénés, les polycarboxylates polyox et leurs mélanges.

7. Béton selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente une résistance à la flexion comprise entre 15 et 25 MPa, et de préférence comprise entre 20 et 25 MPa, à 28 jours.

8. Béton selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'il ne comporte pas d'élément de renfort aciculaire.

9. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte un élément de renfort anisotrope.

10. Béton selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'élément de renfort est un élément de renfort aciculaire choisi parmi:

- les fibres de wollastonite, les fibres de bauxite, les fibres de mullite, les fibres de titanate de potassium, les fibres de carbure de silicium, les fibres de cellulose ou dérivés, les fibres de carbone, les fibres de phosphate de calcium, les fibres de verre (alcali-résistantes) ou les produits dérivés obtenus par broyage desdites fibres et les mélanges desdites fibres,
- des fibres courtes (longueur d'au plus 2 mm, de préférence d'au plus 1 mm) d'alcool polyvinylique, de polyacrylonitrile, le polyéthylène haute densité, le polyamide d'aramide ou de

polypropylène pouvant être également présents ainsi que des matériaux tels que la laine d'acier.

11. Béton selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'élément de renfort est un élément de renfort sous forme de
5 plaquette, choisi parmi les plaquettes de mica, les plaquettes de talc, les plaquettes de silicates mixtes (argile), les plaquettes de vermiculite et les plaquettes d'alumine.

12. Béton selon la revendication 10, caractérisé en ce que
10 les éléments aciculaires de renfort sont des fibres de wollastonite.

13. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les éléments ultrafins à réaction pouzzolanique (b) sont constitués par des fumées de silice.

14. Béton selon l'une des revendications précédentes,
15 caractérisé en ce que les éléments granulaires (c) sont des sables ou des mélanges de sables, tamisés ou broyés.

15. Béton selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les additions cimentaires (d) sont des
20 cendres volantes et/ou des fillers calcaires, et/ou des laitiers, et/ou des sables siliceux, en particulier de la farine de quartz, ou du calcaire dur.

16. Béton selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il subit, après murissement, une phase de
25 maturation à une température de 20°C à 90°C, dans une ambiance à humidité relative $\geq 90\%$.

17. Béton selon l'une des revendications précédentes comportant un accélérateur de prise et de durcissement.

18. Béton selon la revendication 16, caractérisé en ce que
30 l'accélérateur de prise et de durcissement est à base de chlorure de calcium.

19. Eléments préfabriqués tels que tuiles, plaques ou similaires fabriqués à l'aide d'un béton tel que défini dans l'une des revendications 1 à 18.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02643

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B20/00 C04B7/52

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)

IPC 7 C04B

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)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 58468 A (BOIVIN SANDRA ;BOUYGUES SA (FR); ORANGE GILLES (FR); CHEYREZY MARC) 18 November 1999 (1999-11-18) abstract page 5, line 1 - line 25 page 7, line 34 - line 35 page 12, line 4 - line 23 page 14, line 22 - line 35 tables II-VI claims	1-19
X	FR 2 771 406 A (BOUYGUES SA) 28 May 1999 (1999-05-28) abstract page 13, line 12 - line 22 page 16, line 18 -page 18, line 20 examples 1-15; table I --- -/--	1-12, 14-19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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

5 December 2001

Date of mailing of the international search report

12/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grenette, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02643

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 90 13524 A (AALBORG PORTLAND CEMENT) 15 November 1990 (1990-11-15) abstract example 1 ----	1,2, 13-16
A	US 6 080 234 A (TARGE JEAN-PIERRE ET AL) 27 June 2000 (2000-06-27) abstract column 2, line 25 -column 3, line 52 ----	1-19
A	FR 2 515 092 A (COMMINGES BETONS) 29 April 1983 (1983-04-29) page 2, line 20 -page 4, line 18 -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/02643

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9958468	A	18-11-1999	FR 2778654 A1 AU 3611899 A BR 9910471 A CN 1305441 T EP 1080049 A1 WO 9958468 A1	19-11-1999 29-11-1999 09-01-2001 25-07-2001 07-03-2001 18-11-1999
FR 2771406	A	28-05-1999	FR 2771406 A1 AU 1341399 A BR 9814908 A CN 1283169 T EP 1034148 A1 WO 9928267 A1 JP 11246255 A PL 340645 A1 TR 200002094 T2 ZA 9810862 A	28-05-1999 16-06-1999 03-10-2000 07-02-2001 13-09-2000 10-06-1999 14-09-1999 12-02-2001 22-01-2001 01-06-1999
WO 9013524	A	15-11-1990	AU 5654290 A WO 9013524 A1	29-11-1990 15-11-1990
US 6080234	A	27-06-2000	FR 2729658 A1 CA 2212959 A1 EP 0805788 A1 WO 9622953 A1 JP 10512842 T	26-07-1996 01-08-1996 12-11-1997 01-08-1996 08-12-1998
FR 2515092	A	29-04-1983	FR 2515092 A1	29-04-1983

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02643

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C04B20/00 C04B7/52

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)

CIB 7 C04B

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 réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 99 58468 A (BOIVIN SANDRA ;BOUYGUES SA (FR); ORANGE GILLES (FR); CHEYREZY MARC) 18 novembre 1999 (1999-11-18) abrégé page 5, ligne 1 - ligne 25 page 7, ligne 34 - ligne 35 page 12, ligne 4 - ligne 23 page 14, ligne 22 - ligne 35 tableaux II-VI revendications	1-19
X	FR 2 771 406 A (BOUYGUES SA) 28 mai 1999 (1999-05-28) abrégé page 13, ligne 12 - ligne 22 page 16, ligne 18 -page 18, ligne 20 exemples 1-15; tableau I --- -/--	1-12, 14-19

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ 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'appartenant 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

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 décembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/12/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Grenette, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02643

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	W0 90 13524 A (AALBORG PORTLAND CEMENT) 15 novembre 1990 (1990-11-15) abrégé exemple 1 -----	1,2, 13-16
A	US 6 080 234 A (TARGE JEAN-PIERRE ET AL) 27 juin 2000 (2000-06-27) abrégé colonne 2, ligne 25 -colonne 3, ligne 52 -----	1-19
A	FR 2 515 092 A (COMMINGES BETONS) 29 avril 1983 (1983-04-29) page 2, ligne 20 -page 4, ligne 18 -----	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02643

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9958468	A	18-11-1999	FR 2778654 A1	19-11-1999
			AU 3611899 A	29-11-1999
			BR 9910471 A	09-01-2001
			CN 1305441 T	25-07-2001
			EP 1080049 A1	07-03-2001
			WO 9958468 A1	18-11-1999
FR 2771406	A	28-05-1999	FR 2771406 A1	28-05-1999
			AU 1341399 A	16-06-1999
			BR 9814908 A	03-10-2000
			CN 1283169 T	07-02-2001
			EP 1034148 A1	13-09-2000
			WO 9928267 A1	10-06-1999
			JP 11246255 A	14-09-1999
			PL 340645 A1	12-02-2001
			TR 200002094 T2	22-01-2001
			ZA 9810862 A	01-06-1999
WO 9013524	A	15-11-1990	AU 5654290 A	29-11-1990
			WO 9013524 A1	15-11-1990
US 6080234	A	27-06-2000	FR 2729658 A1	26-07-1996
			CA 2212959 A1	01-08-1996
			EP 0805788 A1	12-11-1997
			WO 9622953 A1	01-08-1996
			JP 10512842 T	08-12-1998
FR 2515092	A	29-04-1983	FR 2515092 A1	29-04-1983