

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 11.02.00.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 17.08.01 Bulletin 01/33.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR, BOUYGUES
TRAVAUX PUBLICS — FR et LAFARGE — FR.

⑦② Inventeur(s) : ORANGE GILLES, PRAT EVELYNE,
CASANOVA ANDRE et BEHLOUL MOULOUD.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ COMPOSITION DE BETON ULTRA HAUTE PERFORMANCE RESISTANT AU FEU.

⑤⑦ Utilisation de fibres organiques présentant une tempé-
rature de fusion inférieure à 300°C, une longueur moyenne
l supérieure à 1 mm et un diamètre Ø d'au plus 200 µm,
dans un béton ultra haute performance pour améliorer la ré-
sistance au feu du béton, la quantité de fibres organiques
étant telle que leur volume est compris entre 0,1 et 3 % du
volume du béton après la prise et le béton présentant une
résistance à la compression à 28 jours d'au moins 120 MPa,
une résistance à la flexion d'au moins 20 MPa, et une valeur
d'étalement à l'état non durci d'au moins 150 mm, ces va-
leurs étant données pour un béton conservé et maintenu à
20°C, ledit béton étant constitué d'une matrice cimentaire
particulière durcie dans laquelle sont dispersées des fibres
métalliques.

FR 2 804 952 - A1



La présente invention appartient au domaine des bétons, plus particulièrement des bétons de fibres. En particulier, la présente invention vise à obtenir, pour un béton ultra haute performance permettant notamment de fabriquer des éléments de structures destinés à la réalisation de bâtiments et d'ouvrages d'art, une tenue élevée au feu associée à une rhéologie contrôlable et des performances mécaniques élevées. Elle a aussi pour objet un béton amélioré et ayant des propriétés anti-feu supérieures à celles des éléments de la techniques antérieure.

Les bétons ductiles dits "ultra hautes performances" sont utilisés notamment pour la construction d'éléments en béton précontraints ou non nécessitant des propriétés mécaniques supérieures, notamment une résistance élevée à la compression. Ces bétons présentent une résistance élevée en flexion typiquement d'au moins 20 MPa, et une résistance à la compression à 28 jours d'au moins 120 MPa, un module d'élasticité à 28 jours supérieur à 45 GPa, ces valeurs étant données pour un béton conservé et maintenu à 20°C.

Pour améliorer les caractéristiques mécaniques de ces bétons, différentes solutions ont été préconisées.

Ainsi, WO 95/01 316 propose d'incorporer des fibres métalliques en une quantité contrôlée et ayant des dimensions choisies dans des proportions déterminées par rapport à celle des éléments granulaires constituant la matrice du béton.

WO 99/28267 a également pour objet des bétons ultra hautes performances comportant des fibres métalliques. Pour améliorer la tenue mécanique des bétons, notamment leur comportement à la fois vis à vis de l'apparition de microfissures et de la propagation de macrofissures, ce document propose d'incorporer à la matrice cimentaire des éléments améliorant la ténacité choisis parmi les éléments aciculaires ou plaquettaires ayant une taille moyenne d'au plus 1 mm.

Les éléments aciculaires mentionnés sont des fibres minérales, telles que wollastonite, bauxite, mullite, titanate de potassium, carbure de silicium, carbonate de calcium, hydroxyapatite, ou des fibres organiques dérivées de la cellulose, ces fibres pouvant éventuellement présenter un revêtement de surface en un composé organique polymère.

WO 99/58468 a pour objet des bétons ultra hautes performances comprenant des fibres organiques comme fibres renforts afin d'améliorer la ductibilité de ces bétons. Dans cette demande, on envisage aussi des bétons ultra hautes performances dans lesquels une partie des fibres organiques est

remplacée par des fibres métalliques. Il est aussi décrit que les fibres organiques modifient le comportement au feu du béton.

Les bétons décrits ci dessus très performants par leurs propriétés mécaniques présentent cependant une résistance au feu insuffisante qui se traduit au mieux par un écaillage des structures exposées au feu et pouvant aller jusqu'à l'explosion de ces structures dues à la pression de la vapeur de l'eau fixée physiquement et chimiquement par les constituants de la matrice sous l'action de la chaleur.

Le brevet US 5 749 961 propose d'améliorer la propriété de résistance au feu de compositions pour bétons hautes performances sans fibre ayant des résistances à la compression de l'ordre de 90 à 105 MPa par addition dans ces compositions d'une combinaison de silice précipitée et de fibres capables de former par dissolution, ramollissement, décomposition, rétrécissement ou fusion, un réseau de pores capillaires d'un diamètre d'au moins 10 μm et d'une longueur d'au moins 5 mm. Cependant, un des moyens invoqué dans ce brevet et largement pratiqué dans les bétons réfractaires qui consiste à introduire des fibres organiques dans le béton font sérieusement chuter d'une part les résistances mécaniques du béton durci car les fibres introduisent un volume d'élasticité plus faible que celui de la matrice. D'autre part, les propriétés rhéologiques du béton à l'état frais se trouvent sérieusement détériorées par la présence des fibres organiques dans la composition, et se caractérisent par un étalement faible.

Il devient alors difficilement envisageable d'appliquer de telles solutions à des bétons ductiles ultra hautes performances tels que décrits dans les demandes de brevets WO 99/28267 et WO 99/58468 qui préconisent déjà des volumes de fibres de l'ordre de 2 %.

Il est important de pouvoir disposer de compositions pour bétons ultra hautes performances ayant une gamme de rhéologie pouvant aller d'un comportement plastique à un comportement fluide. De tels bétons présentent de façon conventionnelle une valeur d'étalement d'au moins 150 mm, la valeur d'étalement étant mesurée par la technique de la table à choc, technique normalisée utilisée généralement pour les mortiers.

Jusqu'à ce jour pourtant, de telles compositions de béton présentent le défaut d'une résistance médiocre au feu

Jusqu'à ce jour, les tentatives pour améliorer les propriétés mécaniques des bétons ultra hautes performances ont eu des effets néfastes sur la résistance au feu. Inversement, les solutions proposées pour améliorer la

tenue au feu des bétons en général ont pour effet de diminuer les propriétés mécaniques et/ou rhéologiques de ces bétons à l'état non durci.

Il n'existe donc pas de solution satisfaisante au problème de la tenue au feu des bétons ultra hautes performances comprenant des fibres, compatibles avec les propriétés recherchées pour ces bétons, à savoir une résistance élevée en traction/flexion, une résistance élevée en compression et une rhéologie du béton à l'état non durci pouvant aller d'un comportement plastique à un comportement fluide.

La présente invention a pour objet un béton ultra haute performance contenant des fibres métalliques de renfort, possédant des propriétés au moins équivalentes à celles des bétons similaires de la technique antérieure, présentant une rhéologie du béton à l'état non durci pouvant aller d'un comportement plastique à un comportement fluide et une bonne tenue au feu.

Ce but est atteint avec la présente invention qui consiste en l'utilisation de fibres organiques présentant une température de fusion inférieure à 300°C, une longueur moyenne l supérieure à 1 mm, et un diamètre \varnothing d'au plus 200 μm , dans un béton ultra haute performance pour améliorer la résistance au feu du béton, la quantité de fibres organiques étant telle que leur volume est compris entre 0,1 et 3 % du volume du béton après la prise et le béton présentant une résistance caractéristique à la compression à 28 jours d'au moins 120 MPa, une résistance caractéristique à la flexion d'au moins 20 MPa, et une valeur d'étalement à l'état non durci d'au moins 150 mm, ces valeurs étant données pour un béton conservé et maintenu à 20°C, ledit béton étant constitué d'une matrice cimentaire durcie dans laquelle sont dispersées des fibres métalliques, provenant du mélange avec de l'eau d'une composition comprenant outre les fibres :

(a) du ciment ;
(b) des éléments granulaires ayant une taille de grain D_{90} d'au plus 10 mm ;

(c) des éléments à réaction pouzzolanique ayant une taille de particules élémentaires comprise entre 0,1 et 100 μm ,

(d) au moins un agent dispersant ;

et répondant aux conditions suivantes :

(1) le pourcentage en poids de l'eau par rapport au poids cumulé du ciment (a) et des éléments (c) est compris dans la gamme 8-24 % ;

(2) les fibres métalliques présentent une longueur moyenne l_1 d'au moins 2 mm, et un rapport l_1/\varnothing_1 , \varnothing_1 étant le diamètre des fibres, d'au moins 20 ;

5 (3) le rapport V_1/V du volume V_1 des fibres métalliques au volume V des fibres organiques est supérieur à 1, et le rapport l_1/l de la longueur des fibres métalliques à la longueur des fibres organiques est supérieur à 1.

(4) le rapport R entre la longueur moyenne l_1 des fibres métalliques et la taille D_{90} des éléments granulaires est d'au moins 3, de préférence d'au moins 5.

10 (5) la quantité de fibres métalliques est telle que leur volume est inférieur à 4 % du volume du béton après la prise.

L'invention a également pour objet un béton ultra haute performance résistant au feu et présentant une résistance caractéristique à la compression à 28 jours d'au moins 120 MPa, une résistance caractéristique à la flexion d'au moins 20 MPa, et une valeur d'étalement à l'état non durci d'au moins 150 mm, ces valeurs étant données pour un béton conservé et maintenu à 20°C ;

15 ledit béton étant constitué d'une matrice cimentaire durcie dans laquelle sont dispersées des fibres métalliques, provenant du mélange avec de l'eau d'une composition comprenant outre les fibres :

(a) du ciment ;

(b) des éléments granulaires ayant une taille de grain D_{90} d'au plus 10 mm ;

25 (c) des éléments à réaction pouzzolanique ayant une taille de particules élémentaires comprise entre 0,1 et 100 μm ,

(d) au moins un agent dispersant ;

(e) des fibres organiques ;

et répondant aux conditions suivantes :

30 (1) le pourcentage en poids de l'eau par rapport au poids cumulé du ciment (a) et des éléments (c) est compris dans la gamme 8-24 % ;

(2) les fibres métalliques présentent une longueur moyenne l_1 d'au moins 2 mm, et un rapport l_1/\varnothing_1 , \varnothing_1 étant le diamètre des fibres, d'au moins 20 ;

35 (3) les fibres organiques présentent un point de fusion inférieur à 200°C, une longueur moyenne l supérieure à 1 mm et un diamètre \varnothing d'au plus 200 μm ;

(4) le rapport V_1/V du volume V_1 des fibres métalliques au volume V des fibres organiques est supérieur à 1, et le rapport l_1/l de la longueur l_1 des fibres métalliques à la longueur l des fibres organiques est supérieur à 1 ;

5 (5) le rapport R entre la longueur moyenne l_1 des fibres métalliques et la taille D_{90} des éléments granulaires est d'au moins 3, de préférence au moins 5 ;

(6) la quantité de fibres métalliques est telle que leur volume est inférieur à 4 % du volume du béton après la prise ;

10 (7) la quantité de fibres organiques est telle que leur volume est compris entre 0,1 et 3 % du volume du béton après la prise.

Ainsi, grâce à une conception nouvelle de la matrice cimentaire et de sa relation avec les fibres de renfort, cette solution répond au problème posé avec ce compromis propriétés mécaniques/rhéologie/tenue au feu.

15 Par "matrice cimentaire", on désigne la composition cimentaire durcie hors fibres métalliques.

D_{90} signifie que 90 % en poids des éléments granulaires ont une taille de grains inférieure ou égale à 10 mm, la taille de grains étant mesurée par les tailles des mailles des tamis dont le passant constitue 90 % du poids total des grains.

20 D_{75} signifie que 75 % en poids des éléments granulaires ont une taille de grains inférieure ou égale à 10 mm, la taille de grains étant mesurée par les tailles des mailles des tamis dont le passant constitue 75 % du poids total des grains.

25 Par "fibres organiques", on entend toutes fibres polymères répondant aux conditions ci dessus.

Dans le cadre de l'invention, on entend aussi par diamètre des fibres, le diamètre équivalent lorsque les fibres sont de section non circulaire.

Par "résistance à la flexion", on entend la résistance à la flexion 4 points mesurée sur des éprouvettes de dimensions 7x7x28 cm.

30 Avantagement, les fibres organiques ont une longueur l supérieure à 1,5 mm et égale au plus à 12 mm.

Le rapport l/\varnothing est avantagement compris entre 20 et 500.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le diamètre des fibres organiques est compris entre 2 et 100 μm , de préférence inférieur à 80 μm .

35 Le rapport V_1/V est de préférence d'au moins 2.

Selon une variante, la quantité de fibres organiques est de préférence telle que leur volume est inférieur à 2 % du volume du béton après la prise, de préférence inférieur à 1 %.

Les fibres organiques peuvent consister en un homopolymère ou copolymère quelconque ayant une température de fusion d'au plus 300°C, de préférence une température de fusion d'au plus 275°C. Selon un mode de réalisation préféré, la température de fusion des fibres est inférieure ou égale à 200°C.

On peut citer notamment les fibres organiques qui consistent en un homopolymère ou copolymère choisis parmi des polyacrylamide, polyéthersulfone, chlorure de polyvinyle, polyéthylène, polypropylène, polystyrène, polyamide et polyvinylalcool, seul ou en mélange. Selon un mode de réalisation particulier, les fibres organiques sont des fibres polypropylène de longueur 6 mm et de diamètre de 18 µm.

Pour ce qui est des fibres métalliques, il peut s'agir de fibres métalliques choisies parmi les fibres d'acier telles que les fibres d'acier à haute tenue mécanique, les fibres d'acier amorphe, ou encore les fibres d'acier inoxydable. Eventuellement, les fibres d'acier peuvent être revêtues d'un métal non ferreux tel que le cuivre, le zinc, le nickel (ou leurs alliages).

La longueur moyenne des fibres métalliques est de préférence comprise dans la gamme 5-30 mm. Le rapport l_1/\varnothing_1 est de préférence d'au plus 200.

On peut utiliser des fibres métalliques à géométrie variable. Elles peuvent être crénelées, ondulées ou crochetées aux extrémités. On peut également jouer sur la rugosité des fibres et/ou utiliser des fibres à section transversale variable. Les fibres peuvent être obtenues par toute technique appropriée, y compris par tressage ou câblage de plusieurs fils métalliques formant une torsade.

La quantité de fibres métalliques est telle que leur volume est de préférence inférieur à 3,5 % du volume du béton après la prise.

Avantageusement, la contrainte d'adhérence moyenne des fibres métalliques dans la matrice cimentaire durcie doit être d'au moins 10 MPa, de préférence d'au moins 15 MPa. Cette contrainte est déterminée par essai d'extraction d'une monofibre encastrée dans un bloc de béton.

Il a été observé que les bétons selon l'invention présentant de plus à la fois une telle contrainte d'adhérence des fibres et une ténacité de matrice élevée (de préférence d'au moins 15 J/m²) conduisent à de meilleures performances mécaniques, par synergie entre ces deux propriétés.

Le niveau d'adhérence fibre/matrice peut être contrôlé par plusieurs moyens que l'on peut utiliser individuellement ou simultanément.

Selon un premier moyen, l'adhérence des fibres dans la matrice cimentaire peut être obtenue par traitement de surface des fibres. Ce traitement des fibres peut être effectué par au moins l'un des procédés suivants :

- 5 - attaque chimique des fibres ;
- dépôt d'un composé minéral sur les fibres, notamment par dépôt d'un phosphate métallique.

L'attaque chimique peut être réalisée, par exemple, par mise en contact des fibres avec un acide, puis neutralisation.

10 Le dépôt de phosphate métallique est généralement obtenu par un procédé de phosphatation, lequel consiste à introduire les fibres métalliques préalablement décapées dans une solution aqueuse comprenant un phosphate métallique, de préférence du phosphate de manganèse ou de zinc, puis à filtrer la solution pour récupérer les fibres. Les fibres sont ensuite rincées, 15 neutralisées, puis rincées à nouveau. Contrairement au procédé habituel de phosphatation, les fibres obtenues ne doivent pas subir de finition de type grasse. On peut par contre les imprégner éventuellement d'un additif soit pour apporter une protection anticorrosion, soit pour faciliter leur mise en œuvre avec le milieu cimentaire. Le traitement de phosphatation peut également être 20 obtenu en enduisant ou pulvérisant la solution de phosphate métallique sur les fibres.

Tout type de procédé de phosphatation peut être utilisé, on peut se reporter à ce sujet aux traitements décrits dans l'article de G. Lorin, "La phosphatation des métaux", 1973.

25 Selon un deuxième moyen, la contrainte d'adhérence des fibres dans la matrice cimentaire peut être obtenue par introduction dans la composition d'au moins un des composés suivants : les composés de la silice comprenant majoritairement de la silice, du carbonate de calcium précipité, de l'alcool polyvinylique en solution aqueuse, un latex ou un mélange desdits 30 composés.

Par composé de la silice comprenant majoritairement de la silice, on entend ici les produits de synthèse choisis parmi les silices de précipitation, les sols de silice, les silices de pyrogénéation (type Aérosil), les silico-aluminates, par exemple le Tixosil 28 commercialisé par Rhône-Poulenc, ou 35 les produits type argile (naturels ou dérivés) : par exemple les smectites, les silicates de magnésium, les sépiolites, les montmorillonites.

On utilise de manière préférée au moins une silice de précipitation.

Par silice de précipitation, on entend ici une silice obtenue par précipitation à partir de la réaction d'un silicate de métal alcalin avec un acide, en général inorganique, à un pH adéquat du milieu de précipitation, en particulier un pH basique, neutre ou peu acide ; le mode de préparation de la silice peut être quelconque (addition d'acide sur un pied de cuve de silicate, addition simultanée totale ou partielle d'acide ou de silicate sur un pied de cuve d'eau ou de solution de silicate, etc...) et est choisi en fonction du type de silice que l'on souhaite obtenir ; à l'issue de l'étape de précipitation, on procède en général à une étape de séparation de la silice du milieu réactionnel selon tout moyen connu, filtre presse ou filtre sous vide par exemple ; on recueille ainsi un gâteau de filtration, lequel est lavé si nécessaire ; ce gâteau peut, éventuellement après délitage, être séché par tout moyen connu, notamment par atomisation, puis éventuellement broyé et/ou aggloméré.

En général, la quantité de silice de précipitation introduite est comprise entre 0,1% et 5% en poids, exprimé en sec, par rapport au poids total du béton. Au delà de 5%, on observe habituellement des problèmes de rhéologie lors de la préparation du mortier.

De préférence, la silice de précipitation est introduite dans la composition sous forme d'une suspension aqueuse. Il peut notamment s'agir d'une suspension aqueuse de silice présentant :

- une teneur en matière sèche de 10 à 40% en poids ;
- une viscosité inférieure à 4.10^{-2} Pa.s pour un cisaillement de 50 s^{-1} ,
- une quantité de silice contenue dans le surnageant de ladite suspension, à 7500 trs/min pendant 30 min, de plus de 50% du poids de la silice contenue dans la suspension.

Cette suspension est plus particulièrement décrite dans la demande de brevet WO-A-96/01787. La suspension de silice Rhoximat CS 60 SL commercialisée par Rhône-Poulenc convient particulièrement pour ce type de béton.

Le ciment (a) du béton selon l'invention est avantageusement un ciment Portland tel que les ciments Portland CPA PMES, HP, HPR, CEM I PMES, 52,5 ou 52,5 R ou HTS (haute teneur en silice).

Les éléments granulaires (b) sont essentiellement des sables ou des mélanges de sable, tamisés ou broyés, pouvant avantageusement comprendre des sables silicieux, en particulier de la farine de quartz.

La taille de grain D_{75} de ces éléments est de préférence d'au plus 6 mm.

Ces éléments granulaires sont en général présents à raison de 20 à 60 % en poids de la matrice cimentaire, de préférence de 25 à 50 % en poids de ladite matrice.

Les éléments fins à réaction pouzzolanique (c) présentent une
5 taille de particules élémentaires de préférence au moins 0,1 μm et d'au plus 20 μm , de préférence d'au plus 5 μm . Ils peuvent être choisis parmi les composés de silice, les cendres volantes, les laitiers de hauts-fourneaux, les dérivés d'argiles tels que le kaolin. La silice peut être une fumée de silice provenant de l'industrie du zirconium plutôt qu'une fumée de silice provenant
10 de l'industrie du silicium.

Dans le cadre de l'invention, les bétons décrits précédemment comprennent de façon optionnelle des éléments de renfort. Ces éléments de renfort sont ajoutés à la composition formant la matrice afin d'en augmenter la
ténacité.

La ténacité est exprimée soit en termes de contrainte (facteur
15 d'intensité de contrainte : K_c), soit en termes d'énergie (taux critique d'énergie : G_c), en utilisant le formalisme de la Mécanique Linéaire de la Rupture. De préférence, la ténacité de la matrice cimentaire est d'au moins 15 J/m^2 , avantageusement d'au moins 20 J/m^2 . La méthode de mesure de la ténacité a
20 été décrite dans la demande de brevet PCT WO 99/28267.

La ténacité de la matrice cimentaire est avantageusement
obtenue par ajout à la composition cimentaire d'éléments de renfort de taille
moyenne d'au plus 1 mm, de préférence d'au plus 500 μm , se présentant sous
une forme aciculaire ou sous forme de plaquettes. Ils sont en général présents
25 dans une proportion volumique inférieure à 35 %, en particulier dans la gamme 5-25 % du volume cumulé des éléments granulaires (b) et des éléments à réaction pouzzolanique (c).

Par "taille" des éléments renforts, on entend la taille de leur
dimension la plus grande (notamment la longueur pour les formes aciculaires).

Il peut s'agir de produits naturels ou de synthèse.

Les éléments renforts de forme aciculaire sont avantageusement
choisis parmi des fibres de longueur inférieure à 1 mm par exemple 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 de
35 dérivés de cellulose, tels que l'acétate de cellulose, les fibres de carbone, les fibres de carbonate de calcium, les fibres d'hydroxapatite et autres phosphates de calcium, ou les produits dérivés obtenus par broyage desdites fibres et les mélanges desdites fibres.

De préférence, on utilise des éléments renforts dont l'acicularité, exprimée par le rapport longueur/diamètre, est au minimum de 3 et de préférence au minimum de 5.

Les fibres de wollastonite ont donné de bons résultats. Les éléments renforts sous forme de plaquette peuvent être choisis parmi les plaquettes de mica, les plaquettes de talc, les plaquettes de silicate mixtes (argiles), les plaquettes de vermiculite, les plaquettes d'alumine et aluminates ou silicates mixtes et les mélanges desdites plaquettes.

Les plaquettes de mica ont donné de bons résultats.

Il est possible d'utiliser des combinaisons de ces différentes formes ou natures d'éléments renforts dans la composition du béton selon l'invention. Ces éléments de renfort peuvent présenter un revêtement organiques. Ce type de traitement est particulièrement recommandé pour les éléments renforts qui sont des produits naturels. De tels éléments renforts sont décrits en détails dans les demandes de brevet WO 99/28267 et EP-A-372804.

Le rapport en poids eau/ciment, traditionnel dans la technique du béton, peut varier lorsqu'on utilise des substituts du ciment, qui sont notamment les éléments à réaction pouzzolanique. Pour les besoins de la présente invention, on a donc défini le rapport pondéral de la quantité d'eau (E) vis-à-vis du poids cumulé du ciment et des éléments à réaction pouzzolanique. Ainsi défini, ce rapport est compris entre 8 et 24 % environ, de préférence entre 13 et 20 % environ. Dans la description des exemples, on a néanmoins utilisé le rapport E/C de l'eau au ciment.

La composition selon l'invention comprend également au moins un agent dispersant (d). Cet agent dispersant est en général un agent fluidifiant. L'agent fluidifiant peut être choisi parmi les lignosulfonates, la caséine, les polynaphtalènes, en particulier les polynaphtalènesulfonates de métaux alcalins, les dérivés du formaldéhyde, les polyacrylates de métaux alcalins, les polycarboxylates de métaux alcalins et les polyoxydes d'éthylène greffés. En général, la composition selon l'invention comprend de 0,5 à 2,5 parties en poids d'agent fluidifiant pour 100 parties en poids de ciment.

D'autres additifs peuvent être ajoutés dans la composition selon l'invention, par exemple un agent anti-mousse. A titre d'exemple, on peut utiliser les antimousses à base de polydiméthyl-siloxanes ou de propylène glycol.

Parmi ce type d'agents, on peut citer notamment les silicones sous la forme d'une solution, d'un solide, et de préférence sous la forme d'une résine, d'une huile ou d'une émulsion, de préférence dans l'eau. Conviennent

tout particulièrement les silicones comprenant essentiellement des motifs M ($\text{RSiO}_{0,5}$) et D (R_2SiO). Dans ces formules, les radicaux R, identiques ou différents, sont plus particulièrement choisis parmi l'hydrogène et les radicaux alkyles comprenant 1 à 8 atomes de carbone, le radical méthyle étant préféré.

5 Le nombre de motifs est de préférence compris dans la gamme 30 à 120.

La quantité d'un tel agent dans la composition est généralement d'au plus 5 parties en poids pour 100 parties de ciment.

Sauf indication contraire, les tailles de particules sont mesurées par MET (microscopie électronique en transmission) ou MEB (microscopie électronique par balayage).

10 La matrice peut contenir encore d'autres ingrédients à conditions que ceux-ci ne perturbent pas les performances attendues du béton.

Le béton peut être obtenu selon tout procédé connu de l'homme du métier, notamment par gâchage des constituants solides et de l'eau, mise en forme (moulage, coulage, injection, pompage, extrusion, calandrage) puis durcissement.

Par exemple, pour préparer le béton, on malaxe les constituants de la matrice cimentaire et les fibres métalliques avec la quantité d'eau adéquate.

20 Avantageusement, on respecte l'ordre de malaxage suivant :

- malaxage des constituants pulvérulents de la matrice (par exemple 2 minutes) ;

- introduction de l'eau et d'une fraction, par exemple la moitié des adjuvants ;

25 - malaxage (par exemple 1 minute) ;

- introduction de la fraction restante des adjuvants ;

- malaxage (par exemple 3 minutes) ;

- introduction des fibres ,

- malaxage (par exemple 2 minutes),

30 Selon une variante préférée, les fibres organiques sont introduites avant l'ajout d'eau.

Le béton est soumis à une maturation entre 20°C et 100°C pendant la durée nécessaire à l'obtention des caractéristiques mécaniques désirées.

35 Une maturation à une température proche de l'ambiante fournit de bonnes propriétés mécaniques, et ce, grâce à la sélection des constituants de la matrice cimentaire. Dans ce cas, on laisse mûrir le béton, par exemple à une température voisine de 20°C.

La maturation peut également faire intervenir un traitement thermique entre 60 et 100°C à pression normale sur le béton durci.

Le béton obtenu peut être notamment soumis à un traitement thermique entre 60 et 100°C pendant 6 heures à 4 jours avec une durée optimale de l'ordre de 2 jours, le traitement commençant après la fin de la prise du mélange ou au moins un jour après le début de la prise. En général, des durées de traitement de 6 heures à 72 heures suffisent, dans la gamme de températures précitée.

Le traitement thermique est réalisé en ambiance sèche ou humide ou suivant des cycles faisant alterner les deux ambiances, par exemple 24 heures en ambiance humide suivies de 24 heures en ambiance sèche.

On met en oeuvre ce traitement thermique sur des bétons ayant terminé leur prise, de préférence âgés d'au moins un jour, et encore mieux âgés d'au moins 7 jours environ.

L'addition de poudre de quartz peut être utile lorsque le béton est soumis au traitement thermique précité.

Le béton peut être précontraint en pré-tension par fil adhérent ou par toron adhérent, ou précontraint en post-tension par monotorons gainés graissés ou par câble ou barre sous gaine, le câble étant constitué d'un assemblage de fils ou étant constitué de torons.

La précontrainte, qu'elle soit sous forme de pré-tension, ou sous forme de post-tension, est particulièrement bien adaptée à des produits en béton selon l'invention.

En effet, les câbles de pré-contrainte métalliques ont toujours des résistances à la traction très élevées, mal utilisées, parce que la fragilité de la matrice qui les contient ne permet pas d'optimiser les dimensions des éléments structurels en béton.

Les bétons obtenus selon la présente invention présentent en général une résistance en traction directe R_t d'au moins 8 Mpa. Selon un mode de réalisation préféré, les bétons utiles pour la présente invention présentent une résistance caractéristique à la compression d'au moins 150 MPa et une résistance caractéristique en flexion 4 points R_f d'au moins 25 MPa.

Les bétons obtenus selon l'invention présentent une bonne tenue au feu tel qu'illustrée dans les exemples suivants tout en conservant de bonnes propriétés physiques à l'état non durci et durci.

L'invention concerne aussi une composition sous forme de poudre ne contenant pas de fibres métalliques qui comprend les fibres organiques et au moins un des éléments choisis parmi le ciment, les éléments granulaires, les éléments à réaction pouzzolanique, l'agent dispersant et les éléments renforts, ces éléments étant tels que définis précédemment, en quantité telle que lors de l'addition des fibres métalliques et de l'eau à cette composition, on obtient le béton de l'invention.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition sous forme de poudre ne contenant pas de fibres métalliques comprend le ciment, les éléments à réaction pouzzolanique, l'agent dispersant et les fibres organiques tels que définis précédemment, en quantité telle que lors de l'addition des fibres métalliques et de l'eau à cette composition, on obtient le béton de l'invention.

On donnera ci-après des exemples de réalisation de bétons selon l'invention ainsi que des résultats de tenue au feu obtenus avec ces bétons.

Préparation des échantillons

Le béton ultra haute performance utilisé dans les exemples suivants est obtenu à partir des composés suivants :

Ciment Portland: à haute teneur en silice, type HTS, provenant de la société LAFARGE (FRANCE).

Sable : sable de quartz BE31 de la Société SIFRACO (FRANCE) ayant un D_{75} de 350 μm .

Farine de Quartz: Qualité C400 avec 50% de grains inférieurs à 10 microns provenant de la Société SIFRACO (FRANCE)

Fumées de silice :microsilice vitreuse issue de la fabrication du zirconium, type " MST ", avec une surface " BET " de 12 m^2/g provenant de la Société S.E.P.R. (FRANCE),

Adjuvant : fluidifiant OPTIMA 100 liquide provenant de la société CHRYSO (France)

Fibres métalliques : Les fibres métalliques sont des fibres d'acier ayant une longueur de 13 mm, un diamètre de 200 microns et une résistance de rupture en traction de 2800 MPa, fournies par la Société BEKAERT (Belgique). Les quantités mises en œuvre sont indiquées dans le tableau ci-dessous

Fibres organiques : Les fibres organiques sont des fibres de polypropylène ou d'alcool polyvinylique dont la géométrie et les quantités mises en œuvre sont définies dans le tableau ci-dessous.

Le béton décrit ci après est obtenu par malaxage des constituants pulvérulents, introduction de l'eau et d'une partie de l'adjuvant, malaxage, introduction de la fraction restante de l'adjuvant, malaxage, introduction des fibres métalliques, malaxage, les fibres organiques étant introduites dans le mélange avant l'addition de l'eau. Dans ces essais, on a utilisé un malaxeur à haute turbulence avec rotation de la cuve, type EIRICH RV02.

Les moules sont remplis avec cette composition, puis vibrés selon les procédures usuelles. Les éprouvettes sont démoulées 48 heures après le coulage. Elles subissent ensuite un traitement thermique consistant à les stocker en étuve à 90°C pendant 48 heures à 100 % d'humidité.

La formule du béton est donnée ci dessous :

Ciment HTS	Fumée de silice MST	Farine de Quartz C400	Sable BE31	Fibres acier	Fibres Organiques	Fuidifiant OPTIMA 100	Eau E/C
1	0,325	0,3	1,43	X	Y	0,054	0,22

X et Y sont les teneurs en fibres métalliques et organiques indiquées dans le tableau ci-dessous.

Les bétons sont analysés selon les méthodes d'analyse suivantes.

- La résistance à la compression R_c est la valeur obtenue en compression directe sur une éprouvette cylindrique (diamètre 70 mm/hauteur 140 mm) à 20°C.

$$R_c = 4 F / \pi d^2$$

F représentant la force à rupture en N, et d le diamètre des échantillons.

- La résistance en flexion 4 points est mesurée sur une éprouvette 70x70x280 mm montée sur appuis rotulés, suivant les normes NFP 18-411 et NFP 18-409 et ASTM C 1018 selon la formule :

$$R_f = 3F_{\max}(l-l')/2dw^2$$

où F_{\max} représente la force maximale en N (force au pic), $l = 210$ mm et $l' = l/3$ et $d = w = 70$ mm.

- La valeur d'étalement est mesurée par la technique de la table à choc (20 coups) selon les normes ASTM C320, ISO 2768-1, EN 459-2.
- 5 • La tenue au feu est déterminée en mesurant
(1) la résistance caractéristique à la flexion 4 points résiduelle
après la mise en température d'éprouvettes de béton, sous
forme de prismes 70x70x250 mm. Les éprouvettes sont
isolées sur 2 faces et les 2 faces non isolées sont exposées
10 au feu dans un four pré-chauffé (400 à 500°C) et monté à
800°C en 20 minutes, puis maintenues 1h à 800°C,
(2) la résistance caractéristique à la compression résiduelle
après la mise en température d'éprouvettes cubiques
retailées de 70 mm d'arête.
15 (3) on observe aussi pour chaque échantillon la présence
d'écaillage explosif.

Tableau

N°	1	2	3	4	5	6	7
E/C	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
Fibres métal. (% vol.) X	1,8	2	2	2	2	0	0
Fibres org. (% vol.) Y	1,4	2	0,7	0,5	1	2,8	4,4
Nature des fibres org.	PP	PP	APV	PP	PP	APV	APV
Fibres org							
Longueur (mm)	19	19	6	6	6	12	12
Dim. transversale (µm) ou Diamètre (µm).	50x500	50x500	15	20	20	200	200
Etalement 20 coups (mm)	160	140	160	200	160	225	190
Résistance à la compression avant exposition au feu (MPa)	165	175,5	204,5	181,3	173,3	165,9	148,4
Résistance à la flexion avant exposition au feu (MPa)	32,5	25,8	30,9	26,9	23,9	15,5	22,5
Résistance à la flexion résiduelle après exposition au feu (Mpa)	9,3	11,5	9,4	11,4	8,7	0,2	0,3
Aspect des éprouvettes après exposition au feu	Fissures importantes et éclatements	Fissures	Fissures	Fissures	Fissures	Fissures et écaillages	Fissures et écaillages
Résistance à la compression après exposition au feu (MPa)	82,3	99,5	106,4	117,4	89,5	34,1	27,9

Dans les exemples 1 et 2, les fibres de polypropylène (PP) sont des fibres FIBERMESH 6130, la température de fusion de ces fibres est de 170°C.

5 Dans l'exemple 3, les fibres d'alcool polyvinylique (APV) sont des fibres KURARAY RMS 182 dont la température de fusion est de 220°C.

Dans les exemples 4 et 5, les fibres de polypropylène sont des fibres FIBRIN 623 distribuées en France par la société CHRYSO SA.

10 Dans les exemples 6 et 7, les fibres sont des fibres KURARAY RF 350.

Les résultats obtenus montrent que les fibres de l'exemple 1 (polypropylène l = 19 mm) permettent une tenue au feu correcte pour un dosage de : 2%. Par contre, la rhéologie est très mauvaise (étalement /20 coups : 140 mm). Pour un dosage réduit (1,4%), la rhéologie est sensiblement améliorée (étalement : 160 mm), mais la tenue au feu devient très mauvaise : présence de fissures importantes et d'éclatements.

Avec les fibres organiques de l'exemple 3 (alcool polyvinylique l = 6 mm^o) et pour un dosage de 0,7%, la rhéologie reste correcte (étalement 160 mm) et une tenue au feu acceptable (pas d'éclatement).

20 Les meilleurs résultats sont obtenus avec les fibres des exemples 4 et 5 (polypropylène long. 6 mm). Pour un dosage réduit (0,5%), la rhéologie est excellente (étalement : 200 mm) et la tenue au feu est bonne. Les valeurs de tenue mécanique (compression, flexion) sont élevées.

25 Avec les bétons des exemples 6 et 7 qui ne contiennent que des fibres organiques, on obtient une bonne valeur d'étalement du béton, cependant ces bétons bien que n'explosant pas lors de l'exposition au feu, présentent des propriétés mécaniques fortement détériorées après exposition au feu.

REVENDEICATIONS

5 1. Utilisation de fibres organiques présentant une température de fusion inférieure à 300°C, une longueur moyenne l supérieure à 1 mm et un diamètre \varnothing d'au plus 200 μm , dans un béton ultra haute performance pour améliorer la résistance au feu du béton, la quantité de fibres organiques étant telle que leur volume est compris entre 0,1 et 3 % du volume du béton après la prise et le béton présentant une résistance caractéristique à la compression à 10 28 jours d'au moins 120 MPa, une résistance caractéristique à la flexion d'au mois 20 MPa, et une valeur d'étalement à l'état non durci d'au moins 150 mm, ces valeurs étant données pour un béton conservé et maintenu à 20°C, ledit béton étant constitué d'une matrice cimentaire durcie dans laquelle sont dispersées des fibres métalliques, provenant du mélange avec de l'eau d'une 15 composition comprenant outre les fibres :

(a) du ciment ;

(b) des éléments granulaires ayant une taille de grain D_{90} d'au plus 10 mm ;

(c) des éléments à réaction pouzzolanique ayant une taille de 20 particules élémentaires comprise entre 0,1 et 100 μm ,

(d) au moins un agent dispersant ;

et répondant aux conditions suivantes :

(1) le pourcentage en poids de l'eau par rapport au poids cumulé du ciment (a) et des éléments (c) est compris dans la gamme 8-24 % ;

25 (2) les fibres métalliques présentent une longueur moyenne l_1 d'au moins 2 mm, et un rapport l_1/\varnothing_1 , \varnothing_1 étant le diamètre des fibres, d'au moins 20 ;

(3) le rapport V_1/V du volume V_1 des fibres métalliques au volume V des fibres organiques est supérieur à 1, et le rapport l_1/l de la longueur des 30 fibres métalliques à la longueur des fibres organiques est supérieure à 1.

(4) le rapport R entre la longueur moyenne l_1 des fibres métalliques et la taille D_{90} des éléments granulaires est d'au moins 3.

(5) la quantité de fibres métalliques est telle que leur volume est inférieur à 4 % du volume du béton après la prise.

35

2. Utilisation selon la revendication 1 caractérisée en ce que le béton comprend de plus des éléments renforts capables d'améliorer la ténacité de la matrice choisis parmi des éléments aciculaires ou plaquettaires ayant une

taille moyenne d'au plus 1 mm, et présents dans une proportion volumique inférieure à 35 % du volume cumulé des éléments granulaires (b) et des éléments de réaction pouzzolanique (c).

5 **3.** Utilisation selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que le rapport l/\varnothing des fibres organiques est compris entre 20 et 500.

4. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les fibres organiques ont une longueur l supérieure à 1,5 mm et au plus égale à
10 12 mm.

5. Utilisation selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que les fibres organiques ont un diamètre inférieur à 80 μm .

15 **6.** Utilisation selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le rapport V_1/V des fibres métalliques aux fibres organiques est d'au moins 2.

7. Utilisation selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la quantité de fibres organiques est telle que leur
20 volume est inférieur à 2 % du volume du béton après la prise.

8. Utilisation selon la revendication 7 caractérisée en ce que la quantité de fibres organiques est telle que leur volume est inférieur à 1% du
25 volume du béton après la prise.

9. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les fibres organiques consistent en un homopolymère ou copolymère choisis parmi les groupes des polyacrylamide, polyéthersulfone,
30 chlorure de polyvinyle, polyéthylène, polypropylène, polystyrène polyamide et polyvinylalcool, seul ou en mélange.

10. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les fibres organiques sont des fibres en polypropylène.
35

11. Utilisation selon la revendication 10 dans laquelle les fibres de polypropylène ont une longueur de 6 mm et un diamètre de 18 μm .

12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que les fibres métalliques sont des fibres d'acier.

5 13. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les fibres métalliques ont une longueur comprise dans la gamme de 5 à 30 mm.

10 14. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la taille de grains D_{75} des éléments granulaires (b) est d'au plus 6 mm.

15 15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle les fibres organiques ont une température de fusion inférieure ou égale à 200°C.

20 16. Béton ultra haute performance résistant au feu et présentant une résistance caractéristique à la compression à 28 jours d'au moins 120 MPa, une résistance caractéristique à la flexion d'au moins 20 MPa, et une valeur d'étalement à l'état non durci d'au moins 150 mm, ces valeurs étant données pour un béton conservé et maintenu à 20°C ; ledit béton étant constitué d'une matrice cimentaire durcie dans laquelle sont dispersées des fibres métalliques, provenant du mélange avec de l'eau d'une composition comprenant outre les fibres :

25 (a) du ciment ;

(b) des éléments granulaires ayant une taille de grain D_{90} d'au plus 10 mm ;

(c) des éléments à réaction pouzzolanique ayant une taille de particules élémentaires comprise entre 0,1 et 100 μm ,

30 (d) au moins un agent dispersant ;

(e) des fibres organiques ;

et répondant aux conditions suivantes :

(1) le pourcentage en poids de l'eau par rapport au poids cumulé du ciment (a) et des éléments (c) est compris dans la gamme 8-24 % ;

35 (2) les fibres métalliques présentent une longueur moyenne l_1 d'au moins 2 mm, et un rapport l_1/\varnothing_1 , \varnothing_1 étant le diamètre des fibres, d'au moins 20 ;

(3) les fibres organiques présentent une température de fusion inférieure à 200°C, une longueur moyenne l supérieure à 1 mm et un diamètre \varnothing d'au plus 200 μ m,

5 (4) le rapport V_1/V du volume V_1 des fibres métalliques au volume V des fibres organiques est supérieur à 1, et le rapport l_1/l de la longueur l_1 des fibres métalliques à la longueur l des fibres organiques est supérieure à 1.

(5) le rapport R entre la longueur moyenne l_1 des fibres métalliques et la taille D_{90} des éléments granulaires est d'au moins 3 ;

10 (6) la quantité de fibres métalliques est telle que leur volume est inférieur à 4 % du volume du béton après la prise ;

(7) la quantité de fibres organiques est telle que leur volume est compris entre 0,1 et 3 % du volume du béton après la prise.

15 **17.** Béton selon l'une des revendications 16, caractérisé en ce que les fibres organiques ont un diamètre inférieur à 80 μ m.

18. Béton selon l'une des revendications 16 à 18 dans lequel le rapport l/\varnothing des fibres organiques est compris entre 20 et 500.

20 **19.** Béton selon l'une des revendications précédentes 16 à 18 dans lequel le rapport volumique V_1/V des fibres métalliques aux fibres organiques est d'au moins 2.

25 **20.** Béton selon l'une des revendications 16 à 19 dans lequel les fibres organiques ont une longueur au plus égale à 12 mm.

21. Béton selon des revendications précédentes 16 à 20 dans lequel la quantité de fibres organiques est telle que leur volume est inférieur à 1 % du volume du béton après la prise.

30 **22.** Béton selon l'une des revendications précédentes 16 à 21, caractérisé en ce que les fibres organiques sont des fibres en polypropylène ayant une longueur inférieure à 10 mm.

35 **23.** Béton selon la revendication 22 dans lequel les fibres de polypropylène ont une longueur de l'ordre de 6 mm et un diamètre de 18 μ m.

24. Béton selon l'une des revendications précédentes 16 à 23 caractérisé en ce que les fibres métalliques sont des fibres d'acier.

5 **25.** Béton selon l'une des revendications précédentes 16 à 24 caractérisé en ce que les fibres métalliques ont une longueur comprise dans la gamme de 5 à 30 mm.

10 **26.** Béton selon l'une des revendications précédentes 16 à 25, caractérisé en ce qu'il comprend de plus des éléments renforts capables d'améliorer la ténacité de la matrice choisis parmi des éléments aciculaires ou plaquettaires ayant une taille moyenne d'au plus 1 mm, et présents dans une proportion volumique inférieure à 35 % du volume cumulé des éléments granulaires (b) et des éléments de réaction pouzzolanique (c).

15 **27.** Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes 16 à 26 caractérisé en ce que les éléments renforts ont une taille moyenne d'au plus 500 μm et sont présents dans une proportion volumique comprise dans la gamme de 5 % à 25 % du volume cumulé des éléments granulaires (b) et des éléments à réaction pouzzolanique (c).

20 **28.** Béton selon l'une des revendications précédentes 16 à 27 caractérisé en ce que les éléments renforts sont des fibres de wollastonite.

25 **29.** Béton selon l'une des revendications précédentes 16 à 28 caractérisé en ce que les éléments renforts sont des plaquettes de mica.

30 **30.** Béton selon l'une des revendications précédentes 16 à 29 caractérisé en ce que la taille de grains D_{75} des éléments granulaires (b) est d'au plus 6 mm.

31. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes 16 à 30 caractérisé en ce qu'il est précontraint en pré-tension.

35 **32.** Béton selon l'une quelconque des revendications 16 à 30 précédentes caractérisé en ce qu'il est précontraint en post-tension.

33. Procédé de préparation d'un béton défini selon l'une quelconque des revendications 16 à 32 qui comprend le malaxage du ciment ;

des éléments granulaires ayant une taille de grain D_{90} d'au plus 10 mm ; des éléments à réaction pouzzolanique ayant une taille de particules élémentaires comprise entre 0,1 et 100 μm , au moins un agent dispersant ; et des fibres organiques, avec la quantité d'eau adéquate, procédé dans lequel les fibres sont introduites dans le mélange avant l'addition d'eau.

5
10
15
34. Composition sous forme de poudre ne contenant pas de fibres métalliques qui comprend des fibres organiques et au moins un des éléments choisi parmi le ciment, les éléments granulaires, les éléments à réaction pouzzolanique, l'agent dispersant et les éléments renforts, ces éléments et les fibres organiques étant tels que définis dans l'une quelconque des revendications 16 à 32, en quantité telle que lors de l'addition de fibres métalliques et d'eau à cette composition, on obtient un béton ultra haute performance résistant au feu et présentant une résistance caractéristique à la compression à 28 jours d'au moins 120 MPa, une résistance caractéristique à la flexion d'au moins 20 MPa, et une valeur d'étalement à l'état non durci d'au moins 150 mm , ces valeurs étant données pour un béton conservé et maintenu à 20°C.

20
35. Composition selon la revendication 35 qui comprend le ciment, les éléments à réaction pouzzolanique, l'agent dispersant et les fibres organiques.

36. Composition selon la revendication 35 ou 36 dans laquelle la température de fusion des fibres organiques est inférieure à 200°C.

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, des parties pertinentes		
X	FR 2 778 654 A (BOUYGUES SA; LAFARGE; RHODIA CHIMIE) 19 novembre 1999 (1999-11-19)	1-4,9, 12,16, 18,20, 24,26, 28,29, 31-35	C04B28/00 C04B16/06
D	* page 7, ligne 15 - ligne 20; revendications * & WO 99 58468 A 18 novembre 1999 (1999-11-18)		
A	DE 196 54 502 A (HOLZMANN PHILIPP AG) 25 juin 1998 (1998-06-25) * le document en entier *	1,9,10, 12,16,24	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198908 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1989-059523 XP002149582 & SE 8 701 395 A (AB INST INNOVATIONS), 4 octobre 1988 (1988-10-04) * abrégé *	1,9,10, 12,16,24	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C04B
A	EP 0 934 915 A (QUILLERY & CIE ENTREPRISE ;GEN IND ENTREPRISE (FR)) 11 août 1999 (1999-08-11) * alinéa '0017! - alinéa '0018!; revendications *	1,3,9, 10,12, 16,18, 24,34,35	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 octobre 2000		Theodoridou, E	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	