(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
11 juin 2015 (11.06.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/082515 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C04B 28/10 (2006.01) *C04B 28/02* (2006.01)
C04B 20/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2014/076347

(22) Date de dépôt international :
3 décembre 2014 (03.12.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
BE2013/0818 6 décembre 2013 (06.12.2013) BE

(71) Déposant : **S.A. LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT** [BE/BE]; rue Charles Dubois 28, B-1342 Ottignies-Louvain-la-Neuve (BE).

(72) Inventeurs : **PETER, Ulrike**; Rue des Echevins 39, B-1050 Ixelles (BE). **DAVILLER, Daniel**; 11b Allée de Chailluz, F-25870 Chatillon-le-Duc (FR).

(74) Mandataire : **GEVERS PATENTS**; Holidaystraat 5, B-1831 Diegem (BE).

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

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) **Title** : BINDER COMPOSITION FOR LIGHT MORTARS, CONCRETES AND COATINGS WITH PLANT OR BIO-SOURCED AGGREGATES

(54) **Titre** : COMPOSITION DE LIANT POUR MORTIERS, BETONS ET ENDUITS LEGERS A AGREGATS VEGETAUX OU BIO-SOURCES

(57) **Abstract** : The invention relates to a binder composition for light mortars, concretes and coatings with plant or bio-sourced aggregates, specifically for hemp concrete, including a first conventional mineral component and powder slaked lime, said binder composition being characterised by having a specific surface, calculated according to the BET method, that is greater than 10 m2/g, preferably greater than 12 m2/g, in particular greater than 14 m2/g, and in that powder slaked lime is provided in an amount that is strictly higher than 20 wt %, in particular no lower than 25 wt %, preferably no lower than 30 wt %, advantageously no lower than 40 wt % and no higher than 80 wt %, in particular no higher than 60 wt %, relative to the total weight of said binder composition.

(57) **Abrégé** : Composition de liant pour mortiers, bétons et enduits légers à agrégats végétaux ou bio-sourcés, plus particulièrement pour béton de chanvre, comprenant un premier composant minéral conventionnel et de la chaux éteinte pulvérulente, ladite composition de liant étant caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique calculée selon la méthode BET supérieure à 10 m2/g, de préférence supérieure à 12 m2/g, en particulier supérieure à 14 m2/g et en ce que ladite chaux éteinte pulvérulente est présente en une quantité strictement supérieure à 20 % en poids, en particulier égale ou supérieure à 25% en poids, de préférence égale ou supérieure à 30 % en poids, avantageusement égale ou supérieure à 40% en poids et égale ou inférieure à 80 % en poids, en particulier égale ou inférieure à 60 % en poids, par rapport au poids total de ladite composition de liant.

WO 2015/082515 A1

« COMPOSITION DE LIANT POUR MORTIERS, BÉTONS ET ENDUITS LÉGERS À AGRÉGATS VÉGÉTAUX OU BIO-SOURCÉS

La présente invention se rapporte à une composition de liant pour mortiers, bétons et enduits légers à agrégats végétaux ou bio-sourcés, plus particulièrement pour béton de chanvre, comprenant un premier composant minéral conventionnel et de la chaux éteinte pulvérulente.

Par le terme « mortier », on entend au sens de la présente invention un mélange d'un ou plusieurs liants minéraux comme la chaux, un ciment ou analogue, éventuellement associé(s) à un ou plusieurs liants organiques, et d'agrégat(s). Dans le cas d'un mortier « léger » à agrégats végétaux ou bio-sourcés, les agrégats sont du type chanvre, bois ou analogues. Un tel mortier est utilisé en construction pour lier et/ou pour recouvrir les éléments de construction et peut également contenir des fillers, des additifs et/ou des adjuvants.

Par le terme « enduit », on entend une composition de mortier destinée à être appliquée en couche en une ou plusieurs passes. Un enduit est donc un mortier à application de surface à l'extérieur (« render » en anglais) ou à l'intérieur (« plaster » en anglais).

Par les termes « béton léger» au sens de la présente invention, on entend principalement un mortier léger, utilisé en application volumique (blocs, banchage...).

Les liants utilisés dans les mortiers, bétons et enduits en général, et à base d'agrégat végétaux ou bio-sourcés en particulier, sont couramment le plâtre, la chaux aérienne, la chaux formulée ou la chaux hydraulique, les ciments et autres liants hydrauliques et pouzzolaniques comme du méta-kaolin, des laitiers de haut-fourneau ou des cendres volantes (voir par exemple WO2011/098814).

Les mortiers, bétons et enduits légers à agrégats végétaux ou bio-sourcés sont déjà bien connus de l'homme de métier. A titre d'exemple, on peut citer le document EP1406849 qui décrit des compositions pour le secteur technique des bétons et mortiers dits de chanvre c'est-à-dire

contenant de l'ana de chanvre ou chènevotte défibrée ou non et/ou d'autres composants du chanvre, comme les fibres, fibrilles, poussières, poudres de chanvre.

Ces produits de construction à base de chanvre ou de bois présentent un avantage majeur en termes d'isolation thermique et acoustique ainsi qu'en termes de résistance mécanique notamment en matière de résistance à la compression et de retour en élasticité, ce qui en fait de très bons produits adaptés aux normes sismiques.

Toutefois, ces compositions de bétons et mortiers posent un problème très sérieux du fait du caractère fortement hydrophile de l'agrégat végétal ou bio-sourcé. En effet, celui-ci étant capable d'absorber une très grande quantité d'eau, jusqu'à environ 400 % de son poids (d'eau ou de liquide à base aqueuse), il a souvent tendance à absorber l'eau contenue dans le mortier ou béton et nécessaire à la solidification de ces systèmes, notamment lorsque le liant utilisé est à prise hydraulique. Ces bétons et mortiers nécessitent dès lors souvent l'utilisation de quantité d'eau plus importante et/ou présentent des caractéristiques de séchage, de prise, et de propriétés mécaniques aléatoires.

Selon le document EP 1406849, les inconvénients de ces bétons et mortiers de chanvre ont été partiellement solutionnés par l'utilisation d'un liant particulier constitué, en totalité ou en partie, de chaux aérienne éventuellement en combinaisons diverses de types et de formes de chaux et comportant au moins un adjuvant de formation de pores et capillaires très fins et au moins un adjuvant d'hydrophobation matricielle.

Cependant, les mortiers/bétons de chanvre ainsi obtenus présentent toujours de graves défauts, tels que le défaut de séchage et autres défauts analogues (défaut de prise, farinage,..), qu'une grande partie de l'industrie considérée, malgré tous ses efforts, n'est pas parvenue à surmonter et s'est donc vue forcée de s'en accommoder.

Par ailleurs, les bétons à base d'agrégats végétaux ou bio-sourcés souffrent d'une instabilité des performances applicatives, liée aux interactions indésirables du liant minéral avec les extractibles et produits de

dégradation de l'agrégat organique, ayant notamment pour conséquence de retarder, voire d'inhiber, la prise du liant minéral conventionnellement utilisé.

Ces interactions varient avec la composition chimique et les propriétés physico-chimiques de l'agrégat végétal, qui dépendent de la variété, la provenance, les conditions climatiques, la culture et la transformation de la plante, donc de facteurs variables et imprévisibles.

La présente invention vise à résoudre les problèmes précités, en particulier à inhiber les interactions indésirables des liants minéraux, conventionnellement utilisés dans les mortiers, bétons et enduits légers à agrégats végétaux ou bio-sourcés, avec les extractibles et produits de dégradation de l'agrégat organique.

Pour résoudre ce problème, il est prévu suivant l'invention une composition de liant telle qu'indiquée au début qui est caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique calculée selon la méthode BET supérieure à 10 m^2/g, de préférence supérieure à 12 m^2/g, en particulier supérieure à 14 m^2/g et en ce que ladite chaux éteinte pulvérulente est présente en une quantité strictement supérieure à 20 % en poids, en particulier égale ou supérieure à 25% en poids, de préférence égale ou supérieure à 30 % en poids, avantageusement égale ou supérieure à 40% en poids et égale ou inférieure à 80 % en poids, en particulier égale ou inférieure à 60 % en poids, par rapport au poids total de ladite composition de liant.

La surface spécifique selon la présente invention est mesurée par manométrie d'adsorption d'azote et calculée selon la méthode BET, après dégazage sous vide à 190°C pendant au moins 2 heures.

Il est important de ne pas confondre surface spécifique BET, mesurée par adsorption ou désorption d'azote après dégazage, et surface spécifique Blaine, mesurée par perméabilité à l'air. En effet, la méthode BET permet de déterminer la totalité de la surface spécifique d'un composé, en tenant notamment compte de sa porosité, et n'est pas directement dépendante de la taille des particules constitutives, tandis que la méthode Blaine permet de déterminer uniquement la surface externe des particules de ce composé et dépend directement de la taille de celles-ci. (Allan T., Particle

Size Measurement, Vol. 2, Surface area and pore size determination, cinquième édition, 1997, page 11, page 39).

Pour obtenir une telle surface spécifique de la composition de liant selon la présente invention, il est avantageusement prévu d'utiliser de la chaux éteinte pulvérulente présentant une surface spécifique calculée selon la méthode BET supérieure à 22 m^2/g, de préférence supérieure à 25 m^2/g.

Selon la présente invention, la composition de liant peut en outre comprendre un composant additionnel apportant aussi de la surface spécifique comme par exemple des argiles colloïdales, en particulier des kaolinites, de la bentonite ou des wollastonites, des zéolites et des silices ultra-fines et leurs mélanges.

L'augmentation de la surface spécifique de la composition de liant selon la présente invention présente un avantage majeur résidant dans son interaction avec les molécules organiques, provenant aussi bien des additifs typiquement utilisés dans les liants et mortiers que des extractibles et produits de dégradation des bois et fibres végétales. S'il est souhaité que les additifs organiques puissent garder leur action sur le système mortier, enduit ou béton à base d'agrégats végétaux ou bio-sourcés, les produits d'extraction ou de décomposition du matériau végétal ou bio-sourcé sont quant à eux plutôt néfastes pour ledit système. Il est donc avantageux de pouvoir inhiber les effets de ces derniers.

La chaux éteinte est constituée d'un ensemble de particules solides, principalement de di-hydroxyde de calcium de formule $Ca(OH)_2$, et est le résultat industriel de l'extinction d'une chaux vive avec de l'eau, réaction également appelée hydratation. Ce produit est également connu sous le nom de chaux hydratée ou chaux aérienne et présente typiquement des surfaces spécifiques BET inférieures à 20 m^2/g (J.A.H. Oates, *Lime and Limestone-Chemistry and Technology, Production and Uses*, 1998, p. 220).

Cette chaux éteinte ou hydratée (« slaked lime » or « hydrated lime » en anglais) ou aérienne (« air lime » en anglais) ou hydroxyde de calcium peut évidemment contenir des impuretés, à savoir des phases

dérivées de SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO, P_2O_5, K_2O et/ou SO_3, représentant globalement quelques dizaines de grammes par kilogramme. Néanmoins, la somme de ces impuretés, exprimées sous la forme des oxydes précités, ne dépasse pas 5 % en masse, de préférence 3 %, de préférence 2 % ou même 1 % de la masse de la chaux éteinte selon l'invention. En particulier, la chaux éteinte contient avantageusement moins de 1,5 % en masse de Fe_2O_3, de préférence moins de 1 % et de préférence moins de 0,5%.

Cette chaux éteinte peut encore contenir de l'oxyde ou de l'hydroxyde de magnésium. Suivant les teneurs en ces composés, on parlera de chaux magnésienne, dolomitique ou de dolomie, partiellement ou totalement éteinte.

Cette chaux éteinte peut aussi contenir de l'oxyde de calcium qui n'aurait pas été hydraté au cours de l'extinction, tout comme elle peut contenir du carbonate de calcium $CaCO_3$ ou de magnésium $MgCO_3$. Ces carbonates peuvent provenir soit du calcaire initial (ou de la dolomie crue) dont est dérivée la chaux éteinte selon l'invention (incuits), soit d'une réaction de carbonatation partielle de la chaux éteinte au contact de l'air. La teneur en oxyde de calcium dans la chaux éteinte dans le cadre de la présente l'invention est généralement inférieure à 3 % en masse, de préférence inférieure à 2 % et de manière avantageuse inférieure à 1 %. Celle en carbonates est inférieure à 20 % en masse, en particulier inférieure à 10% en masse, de préférence inférieure à 6 % et de manière avantageuse inférieure à 4 %, de manière encore plus avantageuse inférieure à 3%.

Selon la présente invention, la sélection de chaux éteinte pulvérulente à haute surface spécifique, c'est-à-dire supérieure ou égale à 22 m^2/g, de préférence supérieure à 25 m^2/g, dans ladite composition de liant selon l'invention en ayant recours à une chaux éteinte pulvérulente à haute surface spécifique ou éventuellement en ajoutant un composant de type argile colloïdale, en particulier des kaolinites, de la bentonite ou des wollastonites ou des zéolites à surface spécifique élevée ou encore des silices ultrafines et leurs mélanges, a permis, de manière surprenante, de réduire

l'impact néfaste des produits d'extraction ou de décomposition du matériau végétal ou bio-sourcé sans altérer le fonctionnement global du mortier, béton ou enduit léger résultant, en particulier en préservant l'action des additifs organiques susdits dans ledit système. Ce phénomène est d'autant moins prévisible que si ces molécules organiques sont adsorbées sur la chaux éteinte pulvérulente, rien ne laisse présager que l'action des additifs organiques et/ou l'action de la chaux éteinte pulvérulente seront préservées.

La présence de chaux éteinte pulvérulente à haute surface spécifique dans la composition de liant suivant l'invention permet, lors de l'utilisation de la composition de liant dans un mortier, enduit ou béton à base d'agrégats végétaux ou bio-sourcés de réduire, voire de supprimer l'inhibition de la prise hydraulique du premier composant minéral (en particulier un premier liant minéral conventionnel), prise qui est dès lors moins retardée. De plus, la prise aérienne du mortier, enduit ou béton à base d'agrégats végétaux ou bio-sourcés est favorisée. Ceci conduit à un mortier, enduit ou béton plus résistant. En outre, une diminution de la quantité de liant (et par conséquent du coût du mortier, enduit ou béton à base d'agrégats végétaux ou bio-sourcés) peut alors être envisagée à iso-performances. De même, le phénomène de farinage est diminué voir annihilé.

Avantageusement, la chaux éteinte pulvérulente présente une surface spécifique calculée selon la méthode BET supérieure à 27 m^2/g de préférence supérieure à 30 m^2/g, de manière préférentielle, supérieure à 32 m^2/g et en particulier supérieure à 35 m^2/g.

Dans une forme de réalisation particulière, ledit premier composant minéral conventionnel est un composant liant choisi dans le groupe constitué des ciments, de la chaux éteinte ou aérienne standard, de la chaux hydraulique naturelle ou artificielle, des argiles, des liants à maçonner, des liants à prise pouzzolanique et hydraulique, du plâtre et de leurs mélanges.

De préférence, lesdits ciments sont choisis dans le groupe des ciments courants, en particulier normalisés, par exemple gris ou blanc, des

ciments réfractaires, alumineux fondus, prompts, des ciments portland, des laitiers de hauts-fourneaux, des cendres volantes et de leurs mélanges.

De manière plus particulière, la chaux éteinte pulvérulente présente des particules présentant un d_3 supérieur à 0,1 µm, en particulier supérieur à 0,5 µm et un d_{98} inférieur ou égal à 200 µm, en particulier inférieur ou égal à 150 µm, mesurés par granulométrie laser dans du méthanol.

La notation d_X représente un diamètre, exprimé en µm, par rapport auquel X % des particules ou grains mesurées sont plus petites.

Dans une forme de réalisation particulière selon la présente invention, la chaux éteinte pulvérulente présente des particules présentant un d_{98} inférieur ou égal à 90 µm, tout particulièrement inférieur ou égal à 63 µm, mesurés par granulométrie dans du méthanol.

Dans une forme de réalisation préférentielle selon la présente invention, la chaux éteinte pulvérulente présente un volume poreux total calculé selon la méthode BJH de désorption d'azote supérieur ou égal à 0,07 cm^3/g, de préférence supérieur ou égal à 0,08 cm^3/g, de manière préférentielle supérieur ou égal à 0,1 cm^3/g .

Dans une forme de réalisation particulière selon la présente invention, la chaux éteinte pulvérulente présente un volume poreux total calculé selon la méthode BJH de désorption d'azote supérieur ou égal à 0,12 cm^3/g, de préférence supérieur ou égal à 0,15 cm^3/g et de manière particulière supérieur à 0,18 cm^3/g.

Par « volume poreux total» au sens de la présente invention, on entend le volume total des pores dont la taille est comprise entre 17 et 1000 Å (1,7 et 100 nm), mesuré par manométrie d'adsorption d'azote et calculé selon la méthode BJH, après dégazage sous vide à 190°C pendant au moins 2 heures.

En particulier, la chaux éteinte pulvérulente présente une densité en vrac mesurée selon la norme EN 459-2 allant de 250 à 500 kg/m^3.

De manière préférentielle, la composition selon la présente invention comprend en outre un entraîneur d'air tel qu'un surfactant ou

tensioactif, en particulier choisi dans le groupe des sulfates et sulfonates d'alkyle, des alcools gras éthoxylés, des copolymères à blocs et de leurs mélanges.

Dans une variante selon l'invention, la composition de liant peut comprendre en outre un ou plusieurs agent de rétention d'eau, par exemple des éthers cellulosiques ou des gommes de guar, leurs dérivés et leurs mélanges.

Dans encore une autre variante selon la présente invention, la composition de liant comprend en outre un modificateur de rhéologie, en particulier choisi dans le groupe des hydrocolloïdes, plus particulièrement dans le groupe des polysaccharides, des dérivés d'amidon, des alginates, des gommes de guar et de leurs dérivés, des gommes de xanthane et de leur dérivés, des gommes de caraghenane et de leurs dérivés, des succinoglycanes, des superplastifiants comme des polycarboxylates et des mélamines formaldéhydes, des colloïdes minéraux, en particulier la silice et les argiles, et leurs mélanges.

Avantageusement, la composition selon l'invention comprend également un agent hydrophobant choisi dans le groupe des sels d'acides gras comme les stéarates et les oléates, des huiles végétales et minérales, des silanes, des siloxanes et de leurs mélanges.

Dans une variante particulière, la composition selon la présente invention comprend en outre un liant organique choisi dans le groupe des latex industriels comme par exemple des latex à base de copolymères d'acétate de polyvinyle/éthylène, d'acétate de polyvinyle/versatate, de styrol / butadiène.

D'autres formes de réalisation de la composition de liant pour mortiers, bétons et enduits légers à agrégats végétaux ou bio-sourcés, plus particulièrement pour béton de chanvre suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

L'invention se rapporte également à une utilisation d'une composition de liant selon la présente invention, dans un mortier contenant des agrégats végétaux ou bio-sourcés comme le bois ou le chanvre.

L'invention se rapporte également à une utilisation d'une composition de liant selon la présente invention dans un enduit léger contenant des agrégats végétaux ou bio-sourcés comme le bois ou le chanvre.

La présente invention se rapporte également à une utilisation de ladite composition de liant selon l'invention dans un béton contenant des agrégats végétaux ou bio-sourcés comme le bois ou le chanvre.

Avantageusement, lesdits agrégats végétaux ou bio-sourcés ont une forme de pailles de longueur de 5 à 50 mm et de largeur inférieure à 10 mm.

D'autres formes d'utilisation de la composition selon l'invention sont mentionnées dans les revendications annexées.

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

Exemples.-

Exemple 1.-

Une composition de liant pour béton de chanvre selon l'invention est composée (en masse) de 42 % de diverses chaux éteintes (chaux aérienne standard STD, chaux éteinte de plus grande surface spécifique HS ou chaux éteinte de plus faible surface spécifique BS) selon le tableau 1 ci-dessous, 42% de ciment Portland CEM I 52,5 comme premier composant minéral conventionnel, et de 16% de filler calcaire <300 µm. Des additifs organiques habituellement utilisés dans les mortiers (entraineurs d'air, rétenteurs d'eau, additifs rhéologiques, hydrophobants) sont en outre ajoutés dans une proportion en poids de 0 à 2% par rapport au poids total de ladite composition de liant. Notamment, la composition de liant comprend 0,2 % en poids d'entraineur d'air. La granulométrie des chaux éteintes est mesurée à l'aide d'un granulomètre laser dans du méthanol.

Tableau 1.-

Chaux éteinte pulvérulente	Surface BET (m^2/g) de la chaux éteinte pulvérulente	Surface BET (m^2/g) de la composition de liant	d_3 (µm)	d_{10} (µm)	d_{25} (µm)	d_{50} (µm)	d_{75} (µm)	d_{90} (µm)	d_{97} (µm)
Chaux BS3	6,7	3,6	0,8	1,4	3,3	11,7	38,3	75,5	132,0
Chaux STD4	14,6	6,9	0,7	1,2	2,0	3,6	6,2	9,8	34,9
Chaux HS2	35,8	15,8	0,8	1,2	2,0	4,2	10,0	27,3	50,7
Chaux HS3	31,7	14,1	0,8	1,3	2,1	3,8	6,7	12,8	36,2

Un béton de chanvre est alors préparé en utilisant 9,6 kg de ces liants formulés, avec 4,15 kg de chènevotte de chanvre 1, de qualité commerciale. Le taux d'eau (Eau/Solide, E/S) est ajusté afin d'obtenir une même consistance du béton frais. Des échantillons en forme cylindrique (h=22 cm, d=11cm) sont alors préparés dans des éprouvettes. Plus précisément, des couches de béton, compressées chacune à une pression d'environ 0,006 MPa, sont successivement empilées les unes sur les autres dans lesdites éprouvettes. Après leur préparation, les éprouvettes sont stockées en chambre climatique à 20 °C et 65% d'humidité.

Des essais de compression uniaxiale entre 2 plateaux parallèles (déplacement de 5mm/min) ont été réalisés sur ces échantillons après 14 et 28 jours de stockage, suivis par 3 jours de séchage à 40 °C. Les résistances à la compression (Rc) sont mentionnées au tableau 2 (moyennes sur 6 mesures).

Tableau 2.-

Béton à base de	E/S (%)	Rc 14 j (MPa)	Rc 28 j (MPa)
Chaux BS3	76	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01
Chaux STD4	79	0,10 ± 0,01	0,20 ± 0,01
Chaux HS2	81	0,28 ± 0,01	0,27 ± 0,01
Chaux HS3	84	0,28 ± 0,01	0,29 ± 0,01

Comme on peut le constater, les bétons à base des chaux HS2 et HS3 présentent une résistance mécanique augmentée, due à la surface spécifique élevée de la chaux éteinte pulvérulente dans la composition de liant selon l'invention, ainsi qu'un développement de la résistance à la compression plus rapide.

Exemple 2.-

Une composition de liant pour béton de chanvre selon l'invention est composée (en masse) de 42 % de diverses chaux éteintes (chaux aérienne standard STD, chaux éteinte de plus grande surface spécifique HS ou chaux éteinte de plus faible surface spécifique BS) selon le tableau 3 ci-dessous, 42% de ciment Portland CEM I 52,5 comme premier composant minéral conventionnel, et de 16% de filler calcaire <300 µm. Des additifs organiques habituellement utilisés dans les mortiers (entraineurs d'air, rétenteurs d'eau, additifs rhéologiques, hydrophobants) sont en outre ajoutés dans une proportion en poids de 0 à 2% par rapport au poids total de ladite composition de liant. La granulométrie des chaux éteintes est mesurée à l'aide d'un granulomètre laser dans du méthanol.

Tableau 3.-

Chaux éteinte pulvérulente	Surface BET (m^2/g) de la chaux éteinte pulvérulente	d_3 (µm)	d_{10} (µm)	d_{25} (µm)	d_{50} (µm)	d_{75} (µm)	d_{90} (µm)	d_{97} (µm)
Chaux BS4	6,9	1,1	3,1	13,5	54,2	102,8	156,7	225,3
Chaux STD5	13,5	0,7	1,3	2,5	5,0	8,3	12,9	32,2
Chaux HS4	39,6	0,9	1,3	2,2	4,3	9,7	27,5	51,3

Un béton de chanvre est préparé en utilisant, en proportions massiques, 9,3 kg des liants formulés, avec 4,15 kg de chènevotte de chanvre 2, de qualité commerciale, cette deuxième chènevotte de chanvre étant

connue pour induire un farinage du béton standard sur chantier. Des échantillons en forme cylindrique du béton ainsi formé sont préparés comme à l'exemple 1.

Des essais de compression (déplacement de 5mm/min) ont été réalisés après 28 jours de stockage, suivis par 3 jours de séchage à 40 °C. Les résistances à la compression (Rc) sont mentionnées au tableau 4.

Tableau 4.-

Béton à base de	E/S (%)	Rc 28 j (MPa)
Chaux BS4	77	0,01 ± 0,01
Chaux STD5	77	0,01 ± 0,01
Chaux HS4	81	0,21 ± 0,01

Dans les bétons à base de chaux standard (chaux STD5) et de chaux à basse surface spécifique (BS4), tous les échantillons préparés n'ont pas pu être testés car certains se sont brisés lors de leur démoulage.

Dans les éprouvettes à base de liant avec la chaux standard et la chaux à basse surface spécifique, on observe également une couche d'apparence jaune/brunâtre (« croûte ») typiquement observée dans des échantillons de béton de chanvre fariné.

De plus, dans ces deux bétons, des résistances à la compression très faibles ont été constatées.

Seul le liant à base de chaux éteinte pulvérulente à haute surface spécifique (HS4) permet d'atteindre un niveau significatif de résistance mécanique.

Exemple 3.-

Une composition de liant pour béton de chanvre selon l'invention est composée (en masse) de 42% de chaux éteinte pulvérulente, standard STD ou à haute surface spécifique HS, combinée respectivement avec de la bentonite et de l'Aérosil 200, selon le tableau 5 ci-dessous, 42% de ciment Portland CEM I 52,5 comme premier composant minéral, et de 16% de filler calcaire <300 µm. Des additifs organiques habituellement utilisés dans les mortiers (entraineurs d'air, rétenteurs d'eau, additifs rhéologiques,

hydrophobants) sont en outre ajoutés dans une proportion en poids de 0 à 2% par rapport au poids de ladite composition de liant.

Tableau 5.-

	Chaux STD6 (%)	Chaux HS5 (%)	Bentonite (%)	Aérosil 200 (%)	Surface BET de l'échantillon à base de chaux éteinte pulvérulente (m^2/g)	Vol. poreux BJH de l'échantillon à base de chaux éteinte pulvérulente (cm^3/g)	Surface BET de la composition de liant (m^2/g)	Vol. poreux BJH de la composition de liant (cm^3/g)
Echantillon 1	100				12,6	0,06	5,6	0,03
Echantillon 2		100			43,8	0,20	18,1	0,09
Echantillon 3	50		50		44,2	0,08	12,2	0,04
Echantillon 4	84			16	44,0	0,16	15,5	0,06

Un béton de chanvre est alors préparé en utilisant, en proportions massiques, 6,7 kg de ces liants formulés, avec 3,0 kg de chènevotte de chanvre 2, connue pour induire un farinage du béton standard sur chantier (voir exemple 2). Des échantillons en forme cylindrique du béton ainsi formé sont préparés comme aux exemples 1 et 2.

Des essais de compression (déplacement de 5mm/min) ont été réalisés sur ces échantillons après 14 et 28 jours de stockage, suivis ici par 7 jours de séchage à 40 °C. Les résistances à la compression (Rc) sont mentionnées au tableau 6.

Tableau 6.-

Béton à base de	E/S (%)	R_C 14 j (MPa)	R_C 28 j (MPa)
Echantillon 1	73,0	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01
Echantillon 2	76,1	0,31 ± 0,05	0,30 ± 0,02
Echantillon 3	72,0	0,06 ± 0,01	0,09 ± 0,01
Echantillon 4	70,0	0,18 ± 0,02	0.19 ± 0.02

Dans les bétons à base de chaux standard (chaux STD6), tous les échantillons préparés n'ont pas pu être testés car certains se sont brisés lors de leur démoulage. Dans ces éprouvettes, des résistances à la compression très faibles ont été constatées.

Les compositions de liants à base de chaux éteinte pulvérulente de haute surface spécifique permettent d'atteindre un niveau significatif de résistance mécanique.

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

« REVENDICATIONS »

1. Composition de liant pour mortiers, bétons et enduits légers à agrégats végétaux ou bio-sourcés, plus particulièrement pour béton de chanvre, comprenant un premier composant minéral conventionnel et de la chaux éteinte pulvérulente, ladite composition de liant étant caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique calculée selon la méthode BET supérieure à 10 m^2/g, de préférence supérieure à 12 m^2/g, en particulier supérieure à 14 m^2/g et en ce que ladite chaux éteinte pulvérulente est présente en une quantité strictement supérieure à 20 % en poids, en particulier égale ou supérieure à 25% en poids, de préférence égale ou supérieure à 30 % en poids, avantageusement égale ou supérieure à 40% en poids et égale ou inférieure à 80 % en poids, en particulier égale ou inférieure à 60 % en poids, par rapport au poids total de ladite composition de liant.

2. Composition de liant selon la revendication 1, dans laquelle la chaux éteinte pulvérulente présente une surface spécifique calculée selon la méthode BET supérieure à 22 m^2/g, de préférence supérieure à 25 m^2/g.

3. Composition de liant selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle la chaux éteinte pulvérulente présente une surface spécifique calculée selon la méthode BET supérieure à 27 m^2/g, de préférence supérieure à 30 m^2/g, de manière préférentielle supérieure à 32 m^2/g et en particulier supérieure à 35 m^2/g.

4. Composition de liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle ledit premier composant minéral conventionnel est un composant liant choisi dans le groupe constitué des ciments, de la chaux éteinte ou aérienne standard, de la chaux hydraulique naturelle ou artificielle, des argiles, des liants à maçonner, des liants à prise pouzzolanique et hydraulique, du plâtre et de leurs mélanges.

5. Composition de liant selon la revendication 4, dans laquelle lesdits ciments sont choisis dans le groupe des ciments courants, en

particulier normalisés, des ciments réfractaires, alumineux fondus, prompts, des ciments portland, des laitiers de hauts-fourneaux, des cendres volantes et de leurs mélanges.

6. Composition de liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle la chaux éteinte pulvérulente présente des particules présentant un d_3 supérieur à 0,1 µm, en particulier supérieur à 0,5 µm et un d_{98} inférieur ou égal à 200 µm, en particulier inférieur ou égal à 150 µm.

7. Composition de liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la chaux éteinte pulvérulente présente des particules présentant un d_{98} inférieur ou égal à 90 µm, tout particulièrement inférieur ou égal à 63 µm.

8. Composition de liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle la chaux éteinte pulvérulente présente un volume poreux total calculé selon la méthode BJH de désorption d'azote supérieur ou égal à 0,07 cm^3/g, de préférence supérieur ou égal à 0,08 cm^3/g, de manière préférentielle supérieure ou égal à 0,1 cm^3/g.

9. Composition de liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle la chaux éteinte pulvérulente présente un volume poreux total calculé selon la méthode BJH de désorption d'azote supérieur ou égal à 0,12 cm^3/g, de préférence supérieur ou égal à 0,15 cm^3/g et de manière particulière supérieur à 0,18 cm^3/g.

10. Composition de liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle la chaux éteinte pulvérulente présente une densité en vrac mesurée selon la norme EN 459-2 allant de 250 à 500 kg/m^3.

11. Composition de liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, comprenant en outre un entraîneur d'air tel qu'un surfactant ou tensioactif, en particulier choisi dans le groupe des sulfates ou sulfonates d'alkyle, des alcools gras éthoxylés, des copolymères à blocs et de leurs mélanges.

12. Composition de liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comprenant en outre un ou plusieurs agent de

rétention d'eau, par exemple des éthers cellulosiques ou des gommes de guar, leurs dérivés et leurs mélanges.

13. Composition de liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, comprenant en outre un modificateur de rhéologie, en particulier choisi dans le groupe des hydrocolloïdes, plus particulièrement dans le groupe des polysaccharides, des dérivés d'amidon, des alginates, des gommes de guar et de leurs dérivés, des gommes de xanthane et de leur dérivés, des gommes de caraghenane et de leurs dérivés, des succinoglycanes, des superplastifiants comme des polycarboxylates ou des mélamines formaldéhydes, des colloïdes minéraux, en particulier la silice et les argiles, et leurs mélanges.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, comprenant en outre un agent hydrophobant choisi dans le groupe des sels d'acides gras comme les stéarates et les oléates, des huiles végétales et minérales, des silanes, des siloxanes et de leurs mélanges.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, comprenant en outre un liant organique choisi dans le groupe des latex industriels comme par exemple des latex à base de copolymères d'acétate de polyvinyle/éthylène, d'acétate de polyvinyle/versatate, de styrol / butadiène.

16. Utilisation d'une composition de liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans un enduit léger contenant des agrégats végétaux ou bio-sourcés comme le bois ou le chanvre.

17. Utilisation d'une composition de liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans un mortier contenant des agrégats végétaux ou bio-sourcés comme le bois ou le chanvre.

18. Utilisation d'une composition de liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans un béton contenant des agrégats végétaux ou bio-sourcés comme le bois ou le chanvre.

19. Utilisation selon les revendications 16 à 18, dans laquelle lesdits agrégats végétaux ou bio-sourcés ont une forme de pailles de longueur de 5 à 50 mm et de largeur inférieure à 10 mm.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/076347

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B28/10 C04B20/00 C04B28/02
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/098814 A1 (GIBSON ROBIN [GB]) 18 August 2011 (2011-08-18) cited in the application claims	1-4,6-10
X	BE 1 006 309 A4 (CHEMICAL LIME LTD [US]) 19 July 1994 (1994-07-19) page 13, line 17 - page 14, line 13; claims; table 2	1-14
X	EP 2 263 985 A1 (EURAVAL [FR]; UNIV TOULOUSE [FR] EURAVAL [FR]; UNIV TOULOUSE 3 PAUL SA) 22 December 2010 (2010-12-22) paragraphs [0018], [0019]; claims	1,8, 11-19

-/--

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

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2 March 2015	20/03/2015

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

2

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

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	"Fiche technique: ARGICEM Addition pouzzolanique", Argeco Developpement, October 2012 (2012-10), pages 1-2, XP055170459, Retrieved from the Internet: URL:http://www.argeco.fr/pdf/FT%20argicem.pdf [retrieved on 2015-02-18] the whole document	1
A	OATES J A H ED - OATES JOSEPH A H: "LIME AND LIMESTONE: CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, PRODUCTION AND USES, PART 4: PRODUCTION OF SLAKED LIME; PART 5: USES AND SPECIFICATIONS OF LIME PRODUCTS", January 1998 (1998-01), LIME AND LIMESTONE: CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, PRODUCTION AND USES, WILEY-VCH, WEINHEIM, PAGE(S) 218 - 223,258,259,267, XP002735206, ISBN: 978-3-527-29527-2 cited in the application page 220	1
A	EP 1 719 742 B2 (SCHWENK ZEMENT KG [DE]) 7 March 2012 (2012-03-07) claims	1,2
A	EP 1 406 849 A1 (STRASSERVIL EROVENTE S A [FR]) 14 April 2004 (2004-04-14) cited in the application paragraphs [0014], [0015], [0016], [0019], [0022]; claims	1-19

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2014/076347

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011098814 A1	18-08-2011	AU 2011214140 A1	30-08-2012
		CA 2815009 A1	18-08-2011
		CN 102753500 A	24-10-2012
		EP 2534112 A1	19-12-2012
		GB 2492265 A	26-12-2012
		JP 2013519616 A	30-05-2013
		KR 20120129951 A	28-11-2012
		US 2012304895 A1	06-12-2012
		WO 2011098814 A1	18-08-2011
BE 1006309 A4	19-07-1994	BE 1006309 A4	19-07-1994
		CA 2055925 A1	22-05-1992
		DE 4138009 A1	27-05-1992
		FR 2669327 A1	22-05-1992
		US 5332436 A	26-07-1994
EP 2263985 A1	22-12-2010	EP 2263985 A1	22-12-2010
		FR 2946640 A1	17-12-2010
EP 1719742 B2	07-03-2012	AT 451333 T	15-12-2009
		AU 2006237031 A1	26-10-2006
		BR PI0608062 A2	03-11-2009
		CA 2597569 A1	26-10-2006
		CN 101189196 A	28-05-2008
		DE 102005018100 A1	26-10-2006
		DE 202005021722 U1	06-08-2009
		DK 1719742 T3	26-04-2010
		EP 1719742 A1	08-11-2006
		EP 2128108 A1	02-12-2009
		ES 2337797 T3	29-04-2010
		JP 2008536788 A	11-09-2008
		KR 20070121808 A	27-12-2007
		PT 1719742 E	27-01-2010
		US 2009107364 A1	30-04-2009
		WO 2006111225 A1	26-10-2006
EP 1406849 A1	14-04-2004	AT 371633 T	15-09-2007
		BR 0210483 A	10-08-2004
		CN 1522234 A	18-08-2004
		CZ 20033497 A3	14-07-2004
		DE 60222133 T2	05-06-2008
		DK 1406849 T3	04-02-2008
		EP 1406849 A1	14-04-2004
		ES 2292777 T3	16-03-2008
		FR 2826360 A1	27-12-2002
		JP 2005503981 A	10-02-2005
		MX PA03011713 A	06-12-2004
		PL 364426 A1	13-12-2004
		PT 1406849 E	29-11-2007
		US 2004129182 A1	08-07-2004
		WO 03004435 A1	16-01-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2014/076347

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C04B28/10 C04B20/00 C04B28/02
ADD.

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

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

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

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 2011/098814 A1 (GIBSON ROBIN [GB]) 18 août 2011 (2011-08-18) cité dans la demande revendications -----	1-4,6-10
X	BE 1 006 309 A4 (CHEMICAL LIME LTD [US]) 19 juillet 1994 (1994-07-19) page 13, ligne 17 - page 14, ligne 13; revendications; tableau 2 -----	1-14
X	EP 2 263 985 A1 (EURAVAL [FR]; UNIV TOULOUSE [FR] EURAVAL [FR]; UNIV TOULOUSE 3 PAUL SA) 22 décembre 2010 (2010-12-22) alinéas [0018], [0019]; revendications ----- -/--	1,8, 11-19

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

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

* Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
2 mars 2015	20/03/2015

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

2

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	"Fiche technique: ARGICEM Addition pouzzolanique", Argeco Developpement, octobre 2012 (2012-10), pages 1-2, XP055170459, Extrait de l'Internet: URL:http://www.argeco.fr/pdf/FT%20argicem.pdf [extrait le 2015-02-18] le document en entier	1
A	OATES J A H ED - OATES JOSEPH A H: "LIME AND LIMESTONE: CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, PRODUCTION AND USES, PART 4: PRODUCTION OF SLAKED LIME; PART 5: USES AND SPECIFICATIONS OF LIME PRODUCTS", janvier 1998 (1998-01), LIME AND LIMESTONE: CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, PRODUCTION AND USES, WILEY-VCH, WEINHEIM, PAGE(S) 218 - 223,258,259,267, XP002735206, ISBN: 978-3-527-29527-2 cité dans la demande page 220	1
A	EP 1 719 742 B2 (SCHWENK ZEMENT KG [DE]) 7 mars 2012 (2012-03-07) revendications	1,2
A	EP 1 406 849 A1 (STRASSERVIL EROVENTE S A [FR]) 14 avril 2004 (2004-04-14) cité dans la demande alinéas [0014], [0015], [0016], [0019], [0022]; revendications	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2014/076347

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2011098814 A1	18-08-2011	AU 2011214140 A1	30-08-2012
		CA 2815009 A1	18-08-2011
		CN 102753500 A	24-10-2012
		EP 2534112 A1	19-12-2012
		GB 2492265 A	26-12-2012
		JP 2013519616 A	30-05-2013
		KR 20120129951 A	28-11-2012
		US 2012304895 A1	06-12-2012
		WO 2011098814 A1	18-08-2011
BE 1006309 A4	19-07-1994	BE 1006309 A4	19-07-1994
		CA 2055925 A1	22-05-1992
		DE 4138009 A1	27-05-1992
		FR 2669327 A1	22-05-1992
		US 5332436 A	26-07-1994
EP 2263985 A1	22-12-2010	EP 2263985 A1	22-12-2010
		FR 2946640 A1	17-12-2010
EP 1719742 B2	07-03-2012	AT 451333 T	15-12-2009
		AU 2006237031 A1	26-10-2006
		BR PI0608062 A2	03-11-2009
		CA 2597569 A1	26-10-2006
		CN 101189196 A	28-05-2008
		DE 102005018100 A1	26-10-2006
		DE 202005021722 U1	06-08-2009
		DK 1719742 T3	26-04-2010
		EP 1719742 A1	08-11-2006
		EP 2128108 A1	02-12-2009
		ES 2337797 T3	29-04-2010
		JP 2008536788 A	11-09-2008
		KR 20070121808 A	27-12-2007
		PT 1719742 E	27-01-2010
		US 2009107364 A1	30-04-2009
		WO 2006111225 A1	26-10-2006
EP 1406849 A1	14-04-2004	AT 371633 T	15-09-2007
		BR 0210483 A	10-08-2004
		CN 1522234 A	18-08-2004
		CZ 20033497 A3	14-07-2004
		DE 60222133 T2	05-06-2008
		DK 1406849 T3	04-02-2008
		EP 1406849 A1	14-04-2004
		ES 2292777 T3	16-03-2008
		FR 2826360 A1	27-12-2002
		JP 2005503981 A	10-02-2005
		MX PA03011713 A	06-12-2004
		PL 364426 A1	13-12-2004
		PT 1406849 E	29-11-2007
		US 2004129182 A1	08-07-2004
		WO 03004435 A1	16-01-2003