(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** ***2 989 083***

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **12 53237**

(51) Int Cl[8] : ***C 04 B 38/10*** *(2013.01), E 04 B 1/76*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 06.04.12.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 11.10.13 Bulletin 13/41.

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

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

(71) **Demandeur(s) :** *LAFARGE Société anonyme* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** BERNARDI SEBASTIEN, JAVIERRE ISABELLE, DUCHAND SYLVAIN et SABIO SERGE.

(73) **Titulaire(s) :** LAFARGE Société anonyme.

(74) **Mandataire(s) :** LAFARGE Société anonyme.

(54) MOUSSE MINERALE ISOLANTE.

(57) La présente invention a pour objet une mousse minérale réalisée à partir d'un coulis de ciment et d'un coulis de ciment d'aluminates de calcium. L'invention a aussi pour objet des éléments de construction réalisés à partir de cette mousse minérale.

FR 2 989 083 - A1

MOUSSE MINERALE ISOLANTE

La présente invention se rapporte à une mousse minérale à base de ciments, un procédé de réalisation de cette mousse minérale ainsi que des éléments de construction comprenant cette mousse.

De manière générale, la mousse minérale est très avantageuse pour de nombreuses applications en raison de ses propriétés d'isolation thermique. La mousse minérale désigne un matériau sous forme d'une mousse. Ce matériau est plus léger que le béton traditionnel à cause des pores ou espaces vides qu'il comprend, on parle aussi de mousse de ciment. Ces pores ou espaces vides sont dus à la présence d'air dans la mousse minérale et peuvent se présenter sous forme de bulles. En effet avec 1 m³ de matière première, il est possible de fabriquer environ 5 m³ de produit fini, soit un matériau composé de 20 % de matière et 80 % d'air (valable pour un élément de masse volumique de 400 kg/m³).

Lorsqu'un élément de grande hauteur en mousse minérale est coulé, celui-ci peut s'affaisser par manque de stabilité de la mousse minérale pendant la prise. Ces problèmes d'affaissement de la mousse peuvent être dus à des phénomènes de coalescence, de murissement d'Ostwald ou de drainage, celui-ci étant accru notamment sous la force de pesanteur.

La difficulté dans la réalisation des mousses minérales est donc de fabriquer une mousse stable palliant ces problèmes d'affaissement. Or, les mousses connues ne permettent pas d'obtenir des mousses suffisamment stables.

Afin de répondre aux exigences des utilisateurs, il est devenu nécessaire de trouver un moyen pour réaliser une mousse minérale à haute stabilité.

Aussi le problème que se propose de résoudre l'invention est de trouver une formulation de mousse minérale stable, qui ne s'affaisse pas lorsque la mousse est coulée en vertical.

L'invention se rapporte à une mousse minérale présentant une densité de 100 à 600 kg/m^3 réalisée à partir d'un coulis de ciment moussé comprenant du ciment, du $CaSO_4$ et du ciment d'aluminates de calcium, ainsi qu'à un procédé de réalisation de cette mousse minérale.

L'invention se rapporte aussi à des éléments de construction comprenant une mousse minérale selon l'invention.

Selon un autre objet de l'invention, la mousse minérale selon l'invention peut être utilisée comme matériau de construction. Par exemple, la mousse minérale peut être coulée entre deux panneaux de plaques de plâtre, ou deux murs de briques ou deux murs porteurs en béton.

La présente invention cherche à fournir de nouvelles mousses minérales qui ont une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- la mousse minérale selon l'invention possède d'excellentes propriétés de stabilité. Notamment il est possible d'obtenir une mousse qui ne s'affaisse pas ou très peu lorsque la mousse est coulée en vertical ou sur une grande hauteur.

- la mousse minérale selon l'invention possède d'excellentes propriétés thermiques, et notamment une très faible conductivité thermique. Diminuer la conductivité thermique des matériaux de construction est hautement désirable puisqu'elle permet d'obtenir une économie d'énergie de chauffage dans les immeubles d'habitation ou de travail. De plus cette diminution permet de réduire les ponts thermiques, particulièrement dans les constructions de bâtiments à plusieurs étages et ayant une isolation thermique par l'intérieur, notamment les ponts thermiques des planchers intermédiaires.

La présente invention se rapporte à une mousse minérale présentant une densité de 100 à 600 kg/m^3 caractérisée en ce qu'elle est réalisée à partir d'un coulis de ciment moussé comprenant au moins en % en masse par rapport à la masse de coulis de ciment moussé

- de 20 à 70 % de ciment;
- de 1 à 5 % de $CaSO_4$;
- de 0,5 à 10 % de ciment d'aluminates de calcium ;
- de 0,05 à 3 % d'un agent réducteur d'eau, d'un plastifiant ou d'un superplastifiant;
- de 0,001 à 0,5 % d'un agent retardateur ;
- de 0,1 à 5 % d'un agent moussant ;
- de 15 à 40 % d'eau ;

le ratio ciment d'aluminates de calcium / $CaSO_4$ exprimé en pourcentage massique étant compris de 1,2 à 2,5 ;

le ratio $CaSO_4$ / ciment exprimé en pourcentage massique étant compris de 3 à 9.

Le ciment convenant au coulis de ciment moussé pour réaliser la mousse minérale selon l'invention est de préférence le ciment décrit conformément à la norme européenne NF EN 197-1 de février 2001 ou leurs mélanges. Le ciment préféré convenant selon l'invention est le ciment Portland CEM I, seul ou en mélange avec d'autres ciments tels que ceux décrit conformément à la norme européenne NF EN 197-1 de février 2001.

De préférence, le coulis de ciment moussé permettant de réaliser la mousse minérale selon l'invention comprend de 30 à 55% de ciment, préférentiellement de 30 à 50 %.

Le ciment d'aluminates de calcium convenant au coulis de ciment moussé pour réaliser la mousse minérale selon l'invention est généralement un ciment comprenant une phase minéralogique $C_4A_3\$$, CA, $C_{12}A_7$, C_3A ou le $C_{11}A_7CaF_2$ ou leurs mélanges, tel que par exemple les Ciments Fondu®, les ciments sulfoalumineux, les ciments d'aluminates de calcium conformes à la norme européenne NF EN 14647 de décembre 2006, le ciment obtenu à partir du clinker décrit dans la demande de brevet WO 2006/018569 ou leurs mélanges. Le ciment d'aluminates de calcium convenant au coulis de ciment moussé pour

réaliser la mousse minérale selon l'invention peut se présenter soit sous forme cristallisée soit sous forme amorphe.

Le ciment d'aluminates de calcium préféré selon l'invention est le Ciment Fondu®.

De préférence, le coulis de ciment moussé permettant de réaliser la mousse minérale selon l'invention comprend de 0,5 à 7% de ciment d'aluminates de calcium, préférentiellement de 1 à 5 %.

Le coulis de ciment moussé permettant de réaliser la mousse minérale selon l'invention comprend du sulfate de calcium, qui peut être du gypse, du sulfate de calcium anhydre ou du sulfate de calcium semihydrate.

De préférence le ratio ciment d'aluminates de calcium / $CaSO_4$, exprimé en pourcentage massique, déterminé pour le coulis de ciment moussé pour réaliser la mousse minérale selon l'invention est compris de 1,5 à 2,2, plus préférentiellement compris de 1,8 à 2,1.

De préférence le ratio $CaSO_4$ / ciment, exprimé en pourcentage massique, déterminé pour le coulis de ciment moussé pour réaliser la mousse minérale selon l'invention est compris de 4 à 8, plus préférentiellement de 5 à 7.

Le coulis de ciment moussé permettant de réaliser la mousse minérale selon l'invention comprend un agent réducteur d'eau, un plastifiant ou un superplastifiant. Un agent réducteur d'eau permet de réduire d'environ 10 à 15 % en masse la quantité d'eau de gâchage pour un temps d'ouvrabilité donné. A titre d'exemple d'agent réducteur d'eau, on peut citer les lignosulphonates, les acides hydroxycarboxyliques, les carbohydrates, et autres composés organiques spécifiques, comme par exemple le glycerol, l'alcool polyvinylique, l'alumino-methyl siliconate de sodium, l'acide sulfanilique et la caséine (voir Concrete Admixtures Handbook, Properties Science and Technology, V.S. Ramachandran, Noyes Publications, 1984)

Les superplastifiants appartiennent à la nouvelle génération des agents réducteurs d'eau et permettent de réduire d'environ 30 % en masse la quantité d'eau de gâchage pour un temps d'ouvrabilité donné. A titre d'exemple de superplastifiant, on peut citer les superplastifiants du type PCP sans agent anti-mousse. On entend entre autre par le terme « PCP » ou « polycarboxylate polyoxyde » selon la présente invention un copolymère des acides acryliques ou acides méthacryliques, et de leurs esters de poly(oxyde d'éthylène) (POE).

De préférence, le coulis de ciment moussé permettant de réaliser la mousse minérale selon l'invention comprend de 0,05 à 1 % , plus préférentiellement de 0,05 à 0,5 % d'un agent réducteur d'eau, d'un plastifiant ou d'un superplastifiant, pourcentage exprimé en masse par rapport à la masse de coulis de ciment moussé.

Lorsque l'agent réducteur d'eau, le plastifiant ou le superplastifiant est utilisé en solution, la quantité est exprimée en matière active dans la solution.

Selon une variante de l'invention, le coulis de ciment moussé permettant de réaliser la mousse minérale selon l'invention ne comprend pas d'agent anti-mousse, ou tout agent ayant la propriété de déstabiliser une émulsion air dans un liquide. Certains superplastifiants commerciaux peuvent contenir des agents anti-mousses et par conséquent ces superplastifiants ne peuvent pas convenir pour le coulis de ciment moussé permettant de réaliser la mousse minérale selon l'invention.

Le coulis de ciment moussé permettant de réaliser la mousse minérale selon l'invention comprend un agent retardateur. L'agent retardateur correspond à la définition du retardateur de prise mentionné dans la norme européenne NF EN 934-2 de septembre 2002.

Le retardateur utilisé selon l'invention peut être choisi parmi :

- les sucres et produits dérivés, notamment le saccharose, le glucose, les sucres réducteurs (par exemple le lactose ou le maltose), la cellobiose, le gallactose ou les produits dérivés comme par exemple la glucolactone ;

- les acides carboxyliques ou leurs sels, notamment l'acide gluconique, le gluconate, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide gallique, l'acide glucoheptonique, l'acide saccharique ou l'acide salicylique. Les sels associés comprennent par exemple le sel d'ammonium, le sel de métal alcalin (par exemple le sel de sodium ou le sel de potassium), le sel de métal alcalino-terreux (par exemple le sel de calcium ou le sel de magnésium). Cependant d'autres sels peuvent être également utilisés ;

-les acides phosphoniques et leurs sels, notamment l'acide aminotri(méthylènephosphonique), le sel pentasodique de l'acide aminotri(méthylènephosphonique), l'acide hexaméthylène-diamine-tétra(méthylène-phosphonique), l'acide diéthylène-triamine-penta(méthylène-phosphonique et son sel de sodium) ;

-les phosphates et leurs dérivés ;

-les sels de zinc, notamment l'oxyde de zinc, le borate de zinc et les sels solubles de zinc (nitrate, chlorure) ;

-les borates, notamment l'acide borique, le borate de zinc et les sels de bore ;

-les mélanges de ces composés.

De préférence, l'agent retardateur est un acide carboxylique ou un sel d'acide carboxylique. Selon un exemple de réalisation de l'invention, l'agent retardateur est un acide citrique ou un de ses sels.

Selon une variante de l'invention, l'agent retardateur utilisé dans le coulis de ciment moussé selon l'invention est un mélange d'acide carboxylique et d'acide phosphonique ou un mélange de leurs sels.

De préférence, le coulis de ciment moussé permettant de réaliser la mousse minérale selon l'invention comprend de 0,005 à 0,2 % d'agent retardateur, préférentiellement de 0,01 à 0,1 %.

Le coulis de ciment moussé permettant de réaliser la mousse minérale selon l'invention comprend un agent moussant. L'agent moussant est généralement un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces, en particulier qui abaisse la tension superficielle à l'interface entre un liquide et un gaz, entre un liquide et un solide ou entre deux liquides. Ce composé est également appelé tensioactif.

L'agent moussant utilisé selon l'invention peut être choisi parmi les agents moussants ioniques, anioniques, non ioniques, amphiphiles ou amphotères et utilisés seuls ou en mélanges.

A titre de tensioactifs ioniques, on peut citer de façon non limitative les alkyléthersulfonates, les hydroxyalkyléthersulfonates, les alphaoléfinesulfonates, les alkylbenzènesulfonates, les alkylesters sulfonates, les alkyléthersulfates, les hydroxyalkylethersulfates, les alphaoléfinesulfates, les alkylbenzènesulfates, les alkylamides sulfates, ainsi que leurs dérivés alcoxylés (notamment éthoxylés (OE) et/ou propoxylés (OP)), ou leurs mélanges.

A titre de tensioactifs ioniques, on peut également citer de façon non limitative les sels d'acides gras saturés ou insaturés et/ou leurs dérivés alcoxylés notamment (OE) et/ou (OP) (comme par exemple l'acide laurique, l'acide palmitique ou l'acide stéarique), les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les alkylsuccinamates, les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les sulfates d'alkylglucosides, tels que ceux notamment sous forme acide ou lactone et dérivés de l'acide 17-hydroxyoctadécénique.

A titre de tensioactifs non ioniques, on peut citer de façon non limitative les alcools gras éthoxylés, les alkylphénols alcoxylés (notamment (OE) et/ou (OP)), les alcools aliphatiques plus particulièrement en C8-C22, les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol ou l'éthylène glycol, les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec l'éthylène diamine, les amides d'acides gras alcoxylés (notamment (OE) et/ou (OP)), les amines alcoxylés (notamment (OE) et/ou (OP)), les amidoamines alcoxylés (notamment (OE) et/ou (OP)), les oxydes d'amines, les hydrocarbures terpéniques alcoxylés (notamment (OE) et/ou (OP)), les alkylpolyglucosides, les polymères ou oligomères amphiphiles, les alcools éthoxylés, les esters de sorbitan ou les esters de sorbitan oxyéthylénés.

A titre de tensioactifs amphotères, on peut citer de façon non limitative les bétaïnes, les dérivés de l'imidazoline, les polypeptides ou les lipoaminoacides. Plus particulièrement, les

bétaïnes convenant selon l'invention peuvent être choisis parmi la cocamidopropyl bétaïne, la bétaïne dodécylique, la bétaïne hexadécylique, la bétaïne octadécylique .

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'agent moussant non ionique peut être associé à au moins un agent moussant anionique.

A titre de tensioactifs amphiphiles, on peut citer de façon non limitative les polymères, oligomères ou copolymères au moins miscibles en phase aqueuse.

Les polymères ou oligomères amphiphiles peuvent avoir une répartition statistique ou une répartition multibloc.

Les polymères ou oligomères amphiphiles utilisés selon l'invention sont choisis parmi les polymères à blocs comprenant au moins un bloc hydrophile et au moins un bloc hydrophobe, le bloc hydrophile étant obtenu à partir d'au moins un monomère non ionique et/ou anionique.

A titre d'exemple de tels polymères ou oligomères amphiphiles, on peut citer notamment les polysaccharides ayant des groupements hydrophobes, notamment des groupements alkyle, le polyéthylène glycol et ses dérivés.

A titre d'exemple de polymères ou oligomères amphiphiles on peut également citer les polymères triblocs polyhydroxystéarate - polyéthylène glycol – polyhydroxystéarate ou les polyacrylamides hydrophobes.

Pour ce qui a trait aux polymères amphiphiles non ioniques plus particulièrement alcoxylés (notamment (OE) et/ou (OP)), ces derniers sont plus particulièrement choisis parmi les polymères dont au moins une partie (au moins 50 % en poids) est miscible dans l'eau.

A titre d'exemples de polymères de ce type, on peut citer entre autres les polymères triblocs polyéthylène glycol / polypropylène glycol / polyéthylène glycol.

De préférence, l'agent moussant utilisé selon l'invention est une protéine, en particulier une protéine d'origine animale, plus particulièrement la kératine.

De préférence, l'agent moussant utilisé selon l'invention est une protéine dont le poids moléculaire est compris de 1000 à 50 000 Daltons.

Les tensioactifs préférés selon l'invention sont les tensioactifs non-ioniques et les tensioactifs anioniques.

De préférence, l'agent moussant est utilisé selon l'invention à une concentration de 0,15 à 1 %, de préférence de 0,20 à 0,85 %, en masse d'agent moussant par rapport à la masse de coulis de ciment moussé. De préférence, le coulis de ciment moussé comprend au moins 0,1 % d'agent moussant par rapport à la masse de coulis de ciment moussé. De préférence, le coulis de ciment moussé comprend au moins 0,3 % d'agent moussant par rapport à la masse de coulis de ciment moussé.

Selon une variante de l'invention, le coulis de ciment moussé permettant de réaliser la mousse minérale selon l'invention peut comprendre en outre des particules minérales.

De préférence, le coulis de ciment moussé permettant de réaliser la mousse minérale selon l'invention peut comprendre de 15 à 50 % de particules minérales, de préférence de 15 à 40 %, encore plus de 20 à 35%, les pourcentages étant exprimés en masse par rapport à la masse de coulis de ciment moussé.

Les particules minérales convenant au coulis de ciment moussé pour réaliser la mousse minérale selon l'invention sont choisies parmi le carbonate de calcium, la silice, le verre broyé, les billes de verre pleines ou creuses, les granulés de verre, les poudres de verre expansé, les aérogels de silice, les fumées de silice, les laitiers, les sables siliceux sédimentaires broyés, les cendres volantes ou les matériaux pouzzolaniques ou leurs mélanges.

Les particules minérales utilisées selon l'invention peuvent être des matériaux pouzzolaniques (par exemple tels que définis dans la norme Européenne NF EN 197-1 de février 2001 paragraphe 5.2.3), des fumées de silice (par exemple telles que définies dans la norme Européenne NF EN 197-1 de février 2001 paragraphe 5.2.7), des laitiers (par exemple tels que définis dans la norme Européenne NF EN 197-1 de février 2001 paragraphe 5.2.2), des matériaux contenant du carbonate de calcium, par exemple du calcaire (par exemple tel que défini dans la norme Européenne NF EN 197-1 paragraphe 5.2.6) des additions siliceuses (par exemple telles que définies dans la norme « Béton » NF P 18-509 » des cendres volantes (par exemple celles telles que décrites dans la norme Européenne NF EN 197-1 de février 2001 paragraphe 5.2.4) ou leurs mélanges.

Une cendre volante est généralement une particule pulvérulente comprise dans les fumées des centrales thermiques alimentées au charbon. Elle est généralement récupérée par précipitation électrostatique ou mécanique.

La composition chimique d'une cendre volante dépend principalement de la composition chimique du charbon brûlé et du procédé utilisé dans la centrale thermique de laquelle elle est issue. Il en est de même pour sa composition minéralogique. Les cendres volantes utilisées selon l'invention peuvent être de nature siliceuse ou calcique.

Les laitiers sont généralement obtenus par refroidissement rapide du laitier fondu provenant de la fusion du minerai de fer dans un haut fourneau.

Les laitiers utilisés selon la présente invention peuvent être choisi parmi les laitiers granulés de haut fourneau selon la norme Européenne NF EN 197-1 de février 2001 paragraphe 5.2.2.

Les fumées de silice utilisées selon la présente invention peuvent être un matériau obtenu par réduction de quartz de grande pureté par du charbon dans des fours à arcs électriques utilisés pour la production de silicium et d'alliages de ferrosilicium. Les fumées de silice sont généralement formées de particules sphériques comprenant au moins 85% en masse de silice amorphe.

De préférence, les fumées de silice utilisées selon la présente invention peuvent être choisi parmi les fumées de silice selon la norme Européenne NF EN 197-1 de février 2001 paragraphe 5.2.7.

Les matériaux pouzzolaniques utilisés selon la présente invention peuvent être des substances naturelles siliceuses ou silico-alumineuses, ou une combinaison de celles-ci. Parmi les matériaux pouzzolaniques, on peut citer les pouzzolanes naturelles, qui sont en général des matériaux d'origine volcanique ou des roches sédimentaires, et les pouzzolanes naturelles calcinées, qui sont des matériaux d'origine volcanique, des argiles, des schistes ou des roches sédimentaires, activés thermiquement.

De préférence, les matériaux pouzzolaniques utilisés selon la présente invention peuvent être choisi parmi les matériaux pouzzolaniques selon la norme Européenne NF EN 197-1 de février 2001 paragraphe 5.2.3.

De préférence, les particules minérales utilisées selon l'invention peuvent être des poudres calcaires et/ou des laitiers et/ou des cendres volantes et/ou des fumées de silice. De préférence, les particules minérales utilisées selon l'invention sont des poudres calcaires et/ou des laitiers.

D'autres particules minérales convenant au coulis de ciment moussé pour réaliser la mousse minérale selon l'invention sont les poudres calcaires, siliceuses ou silico-calcaires, ou leurs mélanges.

Les particules minérales convenant au coulis de ciment moussé pour réaliser la mousse minérale selon l'invention peuvent provenir en partie ou en totalité du ciment lorsqu'il s'agit d'un ciment composé.

De préférence la taille moyenne des particules minérales convenant au coulis de ciment moussé pour réaliser la mousse minérale selon l'invention est comprise de 0,1 à 500 μm, par exemple de 0,1 à 250 μm. Le D_{50} des particules minérales est de préférence de 0,1 à 150 μm, plus préférentiellement de 0,1 à 100 μm.

Selon une variante, le coulis de ciment moussé permettant de réaliser la mousse minérale selon l'invention peut comprendre en outre un agent épaississant, comme par exemple une cellulose ou une argile bentonite.

De préférence, le coulis de ciment moussé permettant de réaliser la mousse minérale selon l'invention ne comprend pas de granulats légers comme décrit conformément à la norme européenne NF EN 206-1 d'avril 2004, par exemple la perlite.

Selon une autre variante de l'invention, le coulis de ciment moussé permettant de réaliser la mousse minérale selon l'invention ne comprend pas de charges légères, par exemple des billes de polystyrène.

D'autres additifs peuvent aussi être utilisés dans le coulis de ciment moussé permettant de réaliser la mousse minérale selon l'invention tel que par exemple des pigments colorés,

des agents hydrophobes, des agents dépolluants (par exemple des zéolites ou du dioxide de titane).

De préférence, la mousse minérale selon l'invention présente une densité de 100 à 550 kg /m^3, plus préférentiellement de 150 à 450 kg /m^3, encore plus préférentiellement de 150 à 300 kg /m^3. Il est à noter que la densité du coulis de ciment moussé (densité humide) diffère de la densité de la mousse minérale (densité de matériau durci).

L'invention offre comme avantage que la mousse minérale selon l'invention présente une grande légèreté, et notamment une densité très faible.

L'invention offre comme autre avantage que la mousse minérale selon l'invention possède d'excellentes propriétés de stabilité. Notamment il est possible d'obtenir une mousse qui ne s'affaisse pas ou très peu lorsque la mousse est coulée sur une hauteur d'au moins 1 mètre pour une section de 30 cm^2, et dont la distribution de la densité dans le matériau varie d'au plus 10%, préférentiellement d'au plus 5%, plus préférentiellement d'au plus 1%.

L'invention offre comme autre avantage que la mousse minérale selon l'invention possèdent d'excellentes propriétés thermiques, et notamment une très faible conductivité thermique. La conductivité thermique (encore appelée lambda (λ)) est une grandeur physique caractérisant le comportement des matériaux lors du transfert de chaleur par conduction. La conductivité thermique représente la quantité de chaleur transférée par unité de surface et par une unité de temps sous un gradient de température. Dans le système international d'unités, la conductivité thermique est exprimée en watts par mètre kelvin, ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$). Les bétons classiques ou traditionnels ont une conductivité thermique entre 1,3 et 2,1 mesurée à 23°C et 50 % d'humidité relative. La mousse minérale selon l'invention présente une conductivité thermique comprise de 0,05 à 0,5 W/m.K, de préférence de 0,08 à 0,3 W/m.K, plus préférentiellement de 0,08 à 0,2 W/m.K, encore plus préférentiellement de 0,08 à 0,18 W/m.K.

L'invention offre comme autre avantage que la mousse minérale selon l'invention possède de bonnes propriétés mécaniques, et notamment une bonne résistance à la compression comparé aux mousses minérales connues. La mousse minérale selon l'invention présente une résistance à la compression comprise de 0,1 à 10 MPa, de préférence de 0,1 à 8 MPa, plus préférentiellement de 0,2 à 4 MPa.

Procédé :

L'invention se rapporte ensuite un procédé de fabrication d'une mousse minérale selon l'invention comprenant les étapes suivantes :

- préparer indépendamment un coulis de ciment, un coulis de ciment d'aluminates de calcium et une mousse aqueuse ;

- mettre en contact le coulis de ciment avec le coulis de ciment d'aluminates de calcium pour obtenir un troisième coulis de ciment ;

- introduire ce troisième coulis de ciment dans la mousse aqueuse pour obtenir un coulis de ciment moussé ;

- mettre en forme le coulis de ciment moussé et laisser la prise s'effectuer.

Le procédé de fabrication d'une mousse minérale selon l'invention peut être mis en œuvre dans un système discontinu ou continu.

Les coulis de ciment ou ciment d'aluminates de calcium peuvent être préparés à l'aide de malaxeurs classiquement utilisés pour réaliser les coulis de ciment. Il peut s'agir d'un malaxeur à coulis, d'un malaxeur de centrale à béton, d'un malaxeur décrit dans la norme européenne NF EN 196-1 d'avril 2006 - Paragraphe 4.4, ou d'un mélangeur-batteur à mouvement planétaire.

Les coulis de ciment ou coulis de ciment d'aluminates de calcium peuvent être préparés en introduisant dans le malaxeur les différents matériaux sous forme de poudres. Les poudres sont malaxées pour obtenir un mélange homogène. Puis l'eau est introduite dans le malaxeur. Ensuite les particules minérales, les adjuvants tels que par exemple le réducteur d'eau, le plastifiant, le superplastifiant ou le retardateur sont introduits lorsqu'ils sont présents dans la formulation de la mousse minérale. La pâte obtenue est malaxée pour obtenir un mélange de coulis de ciment.

De préférence, le sulfate de calcium est introduit lors de la préparation du coulis de ciment, avant ou après l'ajout d'eau.

De préférence, le sulfate de calcium n'est pas introduit lors de la préparation du coulis de ciment d'aluminates de calcium.

De préférence, les coulis de ciment ou coulis de ciment d'aluminates de calcium sont maintenus sous agitation à l'aide de la pâle défloculeuse, pendant toute la durée du procédé de fabrication de la mousse minérale selon l'invention.

Les coulis de ciment ou coulis de ciment d'aluminates de calcium peuvent être générés de façon continue.

Le ratio eau / ciment total du coulis de ciment moussé utilisé pour réaliser la mousse minérale selon l'invention est de préférence de 0,25 à 0,5, plus préférentiellement de 0,3 à 0,45, encore plus préférentiellement environ 0,35. Ce ratio eau / ciment total peut varier par exemple à cause de la demande en eau des particules minérales lorsque celles-ci sont utilisées. Ce ratio eau / ciment total est défini comme étant le ratio en masse de la quantité d'eau (E) sur la masse de tous les ciments (C).

La mousse aqueuse peut être réalisée en mettant en contact de l'eau et un agent moussant, puis en y introduisant un gaz. Ce gaz est de préférence de l'air.

L'introduction d'air peut se faire par agitation, par bullage, par injection sous pression.

De préférence, la mousse aqueuse peut être réalisée à l'aide d'un mousseur turbulent (lit de billes de verre par exemple). Ce type de mousseur permet d'introduire de l'air sous pression dans une solution aqueuse comprenant un agent moussant.

La mousse aqueuse peut être générée de façon continue.

La mise en contact du coulis de ciment avec le coulis de ciment d'aluminates de calcium pour obtenir un troisième coulis de ciment peut se faire par tout moyen.

L'introduction du troisième coulis de ciment dans la mousse aqueuse pour obtenir un coulis de ciment moussé peut se faire par tout moyen et par exemple à l'aide d'un mélangeur statique.

Selon un mode de réalisation plus particulier, le troisième coulis de ciment est pompé selon un débit volumique précis fonction de la composition de coulis de ciment moussé cible. Puis ce troisième coulis de ciment est mis en contact avec la mousse aqueuse déjà mise en circulation dans le circuit du procédé. Le coulis de ciment moussé selon l'invention est alors généré. Ce coulis de ciment moussé est mis en forme et laissé jusqu'à ce que la prise s'effectue. Le mélangeur utilisé pour mettre en contact le mélange moussé et le coulis de ciment d'aluminates de calcium est de préférence un mélangeur statique.

Selon un autre mode de réalisation plus particulier, le coulis de ciment est mis en contact avec la mousse aqueuse pour former un mélange moussé. Ce mélange moussé est mis en contact avec le coulis de ciment d'aluminates de calcium à l'aide d'un mélangeur, pour obtenir un coulis de ciment moussé selon l'invention. Ce coulis de ciment moussé est mis en forme et laissé jusqu'à ce que la prise s'effectue. Le mélangeur utilisé pour mettre en contact le mélange moussé et le coulis de ciment d'aluminates de calcium est de préférence un mélangeur statique.

Avantageusement, le procédé selon l'invention ne nécessite pas d'étape d'autoclave, ni d'étape de cure, ni d'étape de traitement thermique, par exemple à 60-80°C afin d'obtenir une mousse minérale selon l'invention.

Utilisation :

La mousse minérale selon l'invention peut être un béton préfabriqué sur chantier, un béton prêt à l'emploi ou un béton fabriqué dans une usine de production d'éléments préfabriqués. De préférence, le béton selon l'invention est un béton prêt à l'emploi.

La mousse minérale selon l'invention peut être également directement préparée sur le chantier en installant un système de moussage sur le chantier.

L'invention se rapporte également à l'utilisation de la mousse minérale selon l'invention comme matériau de construction.

La mousse minérale selon l'invention peut être utilisée pour couler des murs pendant un chantier.

L'invention se rapporte également à l'utilisation de la mousse minérale selon l'invention comme matériau isolant.

Avantageusement, la mousse minérale selon l'invention permet de remplacer dans certains cas la laine de verre, la laine minérale ou les isolants en polystyrène.

Avantageusement, la mousse minérale selon l'invention peut être utilisée en comblement d'espace vide ou creux d'un bâtiment, d'un mur, d'une cloison, d'un sol ou d'un plafond. Dans ce cas, il s'agit d'une utilisation comme enduit de bouchage.

Avantageusement, la mousse minérale selon l'invention peut être utilisée comme revêtement de façade pour isoler un bâtiment par l'extérieur. Dans ce cas, la mousse minérale selon l'invention pourra être enduite par un enduit de finition.

L'invention a également pour objet un système comprenant la mousse minérale selon l'invention. La mousse minérale peut être présente dans le système comme matériau isolant. Le système selon l'invention est un système capable de résister aux transferts d'air et aux transferts thermohydriques c'est-à-dire que cet élément possède une perméabilité contrôlée aux transferts d'air, d'eau sous forme de vapeur ou de liquide.

Le système selon l'invention résistant à des transferts d'air et à des transferts thermohydriques pour le domaine de la construction comprend au moins une ossature. Celle-ci peut être secondaire ou primaire. Cette ossature peut être en métal, en fibres-ciment, en bois, en matériau composite ou en matériau de synthèse. Cette ossature peut être une structure métallique, un montant ou un rail.

Le système selon l'invention peut être utilisé pour réaliser un doublage, un système d'isolation, ou une cloison par exemple une cloison séparative, une cloison de distribution ou une contre-cloison.

La mousse minérale selon l'invention pourra être coulée en verticale entre deux parois, par exemple entre deux voiles béton ou deux plaques de plâtre, le tout formant un système.

L'invention se rapporte également à un élément de construction comprenant la mousse minérale selon l'invention.

EXEMPLES

Matériaux :

Le ciment est un ciment Portland CEM I 52,5 R provenant de la cimenterie Lafarge du Havre (Numéro du lot LHY-4062) ;

Le $CaSO_4$ est du sulfate de calcium anhydre broyé provenant de l'usine du Pin ;

Le ciment d'aluminates de calcium est un Ciment Fondu® provenant de la société Pyrallis ;

Le plastifiant est un mélange comprenant un polycarboxylate polyoxyde (PCP) provenant de la société Chryso sous le nom Chrysolab EPB 530-017 ; Il est basé sur le Premia 180 ne comprenant pas d'agent anti-mousse ;

L'agent retardateur est un acide citrique pur anhydre provenant de la société Verre Labo Mula.

L'agent moussant est une protéine animale provenant de la société Propump : Propump 26 dont le poids moléculaire est de 6000 Daltons.

Les particules minérales sont du carbonate de calcium fourni par la société OMYA sous le nom Betocarb HP Entrains dont le D_{50} est de 7,8 μm, et avec une taille maximum des particules de 200 μm (Numéro de lot ADD-0549) et du Durcal 1 dont le D_{50} est de 2,5 μm, et avec une taille maximum des particules de 20 μm (Numéro de lot ADD-0613);

Eau : eau du robinet.

Matériels :

Malaxeurs Rayneri utilisés :

- un mélangeur modèle R 602 EV (2003) qui a été fourni par la société Rayneri. Le mélangeur est composé d'un châssis sur lequel viennent se positionner des cuves allant de 10 à 60 litres. La pâle de 60 litres a été utilisée avec une pâle type palette adaptée au volume de la cuve. Cette palette est entrainée par un moteur électrique fonctionnant sur le 380 Volts à vitesse variable. Cette pâle exerce un mouvement de rotation sur elle-même, accompagné d'un mouvement planétaire autour de l'axe de la cuve.

- un mélangeur Turbotest (MEXP-101, modèlel Turbotest 33/300, N° de série : 123861) qui a été fourni par la société Rayneri. Il s'agit d'un malaxeur à axe vertical.

Dans la suite des exemples, 5 mousses minérales selon l'invention ont été réalisées. Elles sont numérotées 1 à 5. Chaque coulis de ciment et chaque mousse aqueuse porte le même numéro que la mousse minérale obtenue.

Réalisation des coulis de ciment et de ciment d'aluminates de calcium :

Les tableaux 1 et 2 ci-dessous présentent les compositions chimiques des différents coulis de ciment et de la mousse aqueuse qui ont été utilisés pour réaliser l'invention.

Le coulis de ciment Portland et le coulis de ciment d'aluminate de calcium sont réalisés avec le malaxeur Rayneri R 602 EV.

Tableau 1 :

		Formulations des coulis de ciment et de ciment d'aluminates de calcium				
		1	**2**	**3**	**4**	**5**
Coulis de ciment	Ciment CEM I 52,5 R	42,34	42,34	55,7	56,15	56,15
	Betocarb HP Entrains	38,48	38,48	0	0	0
	Durcal 1	0	0	22,41	22,59	22,59
	$CaSO_4$	2,12	2,12	3,90	2,81	2,81
	Eau	16,94	16,94	17,82	18,02	18,02
	Plastifiant	0,13	0,13	0,16	0,17	0,17
Coulis de ciment d'aluminates de calcium	Ciment d'aluminates de calcium	73.8	73.8	73.8	73.8	73.8
	Eau	25.83	25.83	25.83	25.83	25.83
	Acide citrique	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37

Les quantités du tableau 1 sont données en % en masse par rapport à la masse totale de chaque coulis.

Tableau 2 :

	Formulation de la mousse aqueuse[2]				
	1	**2**	**3**	**4**	**5**
Propump 26[1]	*4.5*	*4.5*	*4.5*	*4.5*	*4.5*
Eau	*95.5*	*95.5*	*95.5*	*95.5*	*95.5*

[1] la quantité de Propump 26 est la quantité de matière active du produit commercial.

[2] les quantités du tableau 2 sont données en % en masse par rapport par rapport à la masse totale de mousse aqueuse (eau + agent moussant)

Réalisation d'un coulis de ciment moussé selon l'invention :

La réalisation des coulis de ciment moussé (1 à 5) a été faite en continu. Les coulis de ciment, obtenus précédemment, ont été versés séparément chacun dans une cuve tampon maintenue sous agitation à l'aide d'un malaxeur Rayneri Turbotest (*MEXP-101)* comprenant une pâle défloculeuse (la vitesse de la pâle pouvant varier de 1000 tours / minute à 400 tours / minute en fonction du volume de coulis). Les coulis ont été pompés grâce à une pompe volumétrique de type Moineau :

- pompe à vis excentrée Seepex™ MD 003-12 - N° de commission : 245928 pour le coulis de ciment d'aluminates de calcium ; **et**
- pompe à vis excentrée Seepex™ BN025-12 - N° de commission 244921 pour le coulis de ciment;

aux débits mentionnés dans le Tableau 3.

Le tableau 3 ci-dessous présente les valeurs de débit de chaque ingrédient (coulis de ciment et mousse aqueuse) utilisés pour réaliser les coulis de ciment moussés selon l'invention.

Tableau 3 :

	Débit des coulis de ciment et coulis de ciment d'aluminates de calcium et de la mousse aqueuse				
	1	**2**	**3**	**4**	**5**
Coulis de ciment (4)	1584	2906	3197	3302	3370
Coulis de ciment d'aluminates de calcium (4)	30,95	58,4	124,28	124,28	184,67
Mousse aqueuse (4)	288,18	288,18	263,4	279,92	288,18
Débit d'air en L/min	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5

(4) les débits sont exprimés en g/ min

Fabrication de la mousse aqueuse :

La solution aqueuse d'agent moussant est co-introduite à travers le mousseur(*) avec l'air sous pression (plage allant de 1 à 6 bars) à l'aide d'une jonction en T. La mousse aqueuse est générée de façon continue au débit indiquée dans le Tableau 3 ;

(*) (lit de billes de verre de type SB30 de diamètre compris entre 0,8 et 1,4 mm, entassée selon un tube de longueur 100 mm et de diamètre 12 mm).

Le coulis de ciment et le coulis de ciment d'aluminates de calcium sont mis en contact pour obtenir un troisième coulis de ciment. Puis le troisième coulis de ciment est mis en contact avec la mousse aqueuse déjà mise en circulation dans le circuit du procédé. Le coulis de ciment moussé selon l'invention est alors généré.

Il a été obtenu cinq coulis de ciment moussé numérotés 1 à 5 dont la composition est reproduite dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4 :

	Formulations des coulis de ciment moussés[6]				
	1	2	3	4	5
Ciment CEM I 52,5 R	35,24	36,33	49,68	50,14	49,29
$CaSO_4$	1,76	1,82	3,48	2,51	2,46
Ciment d'aluminates de calcium	1,20	1,77	2,56	2,48	3,59
Betocarb HP Entrains	32,02	33,01	0	0	0
Durcal 1	0	0	19,99	20,18	19,83
Plastifiant	0,11	0,11	0,15	0,15	0,15
Acide citrique	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
Agent moussant[5]	0,68	0,53	0,33	0,34	0,34
Eau	30,34	27,48	24,53	24,89	25,00

[5] la quantité d'agent moussant est la quantité de matière active du produit commercial.

[6] les quantités du tableau 4 sont données en % en masse par rapport par rapport à la masse totale de coulis de ciment moussé

Réalisation de mousses minérale selon l'invention :

Les coulis de ciment moussé 1 à 5 sont ensuite coulés soit dans des colonnes de 1 ou 2 m de hauteur et 10 cm de diamètre en plexiglas, soit dans des cubes de 10X10X10 cm de coté en polystyrène. Les cubes sont démoulés à 24h00 et conservés 28 jours à 100% d'humidité relative et 20°C. Les colonnes sont démoulées à 24h00, conservées pendant 7 jours à 100% d'humidité relative et 20°C puis séchées à 45°C jusqu'à masse constante.

Stabilité des mousses minérales selon l'invention :

Après séchage à 45°C et obtention d'une masse constante, des tronçons de 10cm de hauteur sont découpés dans les colonnes à 2 cm du bas et 2 cm du haut de la colonne. Les tronçons sont soigneusement mesurés et les densités sont évaluées. La densité obtenue en bas de colonne et la différence de densité entre le haut et le bas sont reportées dans le Tableau 5.

Tableau 5 :

	Stabilité des colonnes				
	1	**2**	**3**	**4**	**5**
Densité sèche bas de colonne (kg/m^3)	271	447	467	466	471
Différence de densité entre le haut et le bas sur colonne de 1 m (en %)	0,4	7,5	n.d.	n.d.	n.d.
Différence de densité entre le haut et le bas sur colonne de 2 m (en %)	n.d.	n.d.	17,6	14	17,63

n.d. signifiant non déterminé

Conductivité thermique des mousses minérales selon l'invention :

La conductivité thermique a été mesurée à l'aide d'un appareil de mesure de la conductivité thermique : CT-mètre (Résistance 5 Ω, fil sonde 50 mm). Les échantillons ont été séchés jusqu'à masse constante dans une étuve à 45°C. L'échantillon a été ensuite coupé en deux morceaux égaux à l'aide d'une scie. La sonde de mesure a été placée entre les deux faces planes de ces deux moitiés d'échantillons (cotés sciés). La chaleur a été transmise de la source vers le thermocouple à travers le matériau entourant la sonde. L'élévation de température du thermocouple a été mesurée en fonction du temps et a permis de calculer la conductivité thermique de l'échantillon.

Les valeurs sont reportées dans le Tableau 6.

Tableau 6 :

	Conductuvité thermique				
	1	**2**	**3**	**4**	**5**
Conductivité thermique (W/ m.K)	0.114	0.188	0.159	0.166	0.164

Résistances mécaniques en compression des mousses minérales :

La résistance mécanique a été testée sur les cubes 10X10X10 cm. Chaque échantillon a été soumis à une contrainte mécanique en compression jusqu'à rupture de l'échantillon à l'aide d'une presse Zwick™ (PRES-0018-1997/03). Ainsi la valeur de la force maximale

exercée sur la surface de l'échantillon a été mesurée. Une résistance en compression en a été déduite. Les mesures ont été effectuées dans un environnement stabilisé en température (23°C) et 50% d'humidité relative. Les résultats qui ont été obtenus sont présentés dans le tableau 7. Chaque donnée est une moyenne de trois mesures.

Tableau 7 :

	Résistance en compression				
	1	**2**	**3**	**4**	**5**
Resistance en compression (Pa)	0.21	1.29	2.73	2.66	2.83

REVENDICATIONS

1. Mousse minérale présentant une densité de 100 à 600 kg/m^3 caractérisée en ce qu'elle est réalisée à partir d'un coulis de ciment moussé comprenant au moins en % en masse par rapport à la masse de coulis de ciment moussé

- de 20 à 70 % de ciment;
- de 1 à 5 % de $CaSO_4$;
- de 0,5 à 10 % de ciment d'aluminates de calcium ;
- de 0,05 à 3 % d'un agent réducteur d'eau, d'un plastifiant ou d'un superplastifiant;
- de 0,001 à 0,5 % d'un agent retardateur ;
- de 0,1 à 5 % d'un agent moussant ;
- de 15 à 40 % d'eau ;

le ratio ciment d'aluminates de calcium / $CaSO_4$ exprimé en pourcentage massique étant compris de 1,2 à 2,5 ;

le ratio $CaSO_4$ / ciment exprimé en pourcentage massique étant compris de 3 à 9.

2. Mousse minérale selon la revendication 1 dans laquelle le coulis de ciment moussé comprend de 15 à 50 % de particules minérales.

3. Mousse minérale selon la revendication 2 dans laquelle les particules minérales sont choisies parmi le carbonate de calcium, la silice, le verre broyé, les billes de verre pleines ou creuses, les granulés de verre, les poudres de verre expansé, les aérogels de silice, les fumées de silice, les laitiers, les sables siliceux sédimentaires broyés, les cendres volantes ou les matériaux pouzzolaniques ou leurs mélanges.

4. Mousse minérale selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le ratio ciment d'aluminates de calcium / $CaSO_4$ est compris de 1,5 à 2,2.

5. Mousse minérale selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le ratio $CaSO_4$ / ciment est compris de 4 à 8.

6. Procédé de fabrication d'une mousse minérale selon la revendication 1 comprenant les étapes suivantes :

- préparer indépendamment un coulis de ciment, un coulis de ciment d'aluminates de calcium et une mousse aqueuse ;
- mettre en contact le coulis de ciment avec le coulis de ciment d'aluminates de calcium pour obtenir un troisième coulis de ciment ;

- introduire ce troisième coulis de ciment dans la mousse aqueuse pour obtenir un coulis de ciment moussé ;
- mettre en forme le coulis de ciment moussé et laisser la prise s'effectuer.

7. Utilisation de la mousse minérale selon les revendications 1 à 5 comme matériau de construction.

8. Utilisation de la mousse minérale selon les revendications 1 à 5 comme matériau isolant.

9. Elément de construction comprenant une mousse minérale selon les revendications 1 à 5.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 765693
FR 1253237

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	WO 2006/018569 A2 (LAFARGE SA [FR]; GARTNER ELLIS [FR]; LI GUANSHU [FR]) 23 février 2006 (2006-02-23) * revendications 1-16; exemples 1-6 *	1-9	C04B38/10 E04B1/76
A	WO 2010/070214 A1 (LAFARGE SA [FR]; WALENTA GUENTHER [FR]; COMPARET CEDRIC [FR]; MORIN VI) 24 juin 2010 (2010-06-24) * revendications 1-15; exemple exemples *	1-9	
A	EP 2 105 419 A1 (LAFARGE SA [FR]) 30 septembre 2009 (2009-09-30) * revendications 1-11; exemples 1,2 *	1-9	
A	FR 2 941 450 A1 (LAFARGE SA [FR]) 30 juillet 2010 (2010-07-30) * revendications 1-14; exemple exemples *	1-9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C04B

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
19 décembre 2012	Burtan, M

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

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1253237 FA 765693

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 19-12-2012
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2006018569 A2	23-02-2006	AT 434592 T	15-07-2009
		BR PI0513507 A	06-05-2008
		CA 2574532 A1	23-02-2006
		CN 101023043 A	22-08-2007
		CN 102745918 A	24-10-2012
		CN 102765892 A	07-11-2012
		EP 1781579 A2	09-05-2007
		ES 2327254 T3	27-10-2009
		FR 2873366 A1	27-01-2006
		JP 2008506628 A	06-03-2008
		KR 20070043854 A	25-04-2007
		MA 28744 B1	02-07-2007
		PT 1781579 E	12-10-2009
		RU 2360874 C2	10-07-2009
		SI 1781579 T1	31-10-2009
		US 2007266903 A1	22-11-2007
		US 2010132590 A1	03-06-2010
		WO 2006018569 A2	23-02-2006
		ZA 200701333 A	30-07-2008
WO 2010070214 A1	24-06-2010	CA 2747347 A1	24-06-2010
		CN 102256911 A	23-11-2011
		EP 2379466 A1	26-10-2011
		US 2011259247 A1	27-10-2011
		WO 2010070214 A1	24-06-2010
EP 2105419 A1	30-09-2009	CA 2712437 A1	01-10-2009
		CN 101952216 A	19-01-2011
		EP 2105419 A1	30-09-2009
		EP 2285749 A1	23-02-2011
		JP 2011515323 A	19-05-2011
		KR 20100132498 A	17-12-2010
		RU 2010144065 A	10-05-2012
		US 2011041736 A1	24-02-2011
		WO 2009118652 A1	01-10-2009
FR 2941450 A1	30-07-2010	AUCUN	

EPO FORM P0465