



HAL
open science

Composition liante pour la mise en forme de matériaux de construction

Gilles Escadeillas, Claire Oms, Camille Magniont, Pascale de Caro

► **To cite this version:**

Gilles Escadeillas, Claire Oms, Camille Magniont, Pascale de Caro. Composition liante pour la mise en forme de matériaux de construction. N° de brevet: FR2946641. 2009, 18 p. hal-02818201

HAL Id: hal-02818201

<https://hal.inrae.fr/hal-02818201>

Submitted on 6 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①① N° de publication :

2 946 641

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

②① N° d'enregistrement national :

09 54050

⑤① Int Cl⁸ : **C 04 B 28/22** (2006.01)

①②

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ COMPOSITION LIANTE POUR LA MISE EN FORME DE MATERIAUX DE CONSTRUCTION.

②② Date de dépôt : 16.06.09.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 17.12.10 Bulletin 10/50.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 26.08.11 Bulletin 11/34.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : UNIVERSITE PAUL SABATIER
TOULOUSE III , INSTITUT NATIONAL DES
SCIENCES APPLIQUEES Etablissement public et
INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
TOULOUSE INPT Etablissement public à caractère
scientifique et culturel — FR.

⑦② Inventeur(s) : ESCADEILLAS GILLES, OMS
CLAIRE, MAGNIONT CAMILLE et DE CARO
PASCALE.

⑦③ Titulaire(s) : UNIVERSITE PAUL SABATIER
TOULOUSE III, INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES
APPLIQUEES Etablissement public, INSTITUT
NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE INPT
Etablissement public à caractère scientifique et
culturel.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET MORELLE ET BARDOU.

FR 2 946 641 - B1



COMPOSITION LIANTE POUR LA MISE EN FORME
DE MATERIAUX DE CONSTRUCTION

- 5 La présente invention se rapporte au domaine de l'écoconstruction. Plus précisément, elle concerne une composition dotée de propriétés liantes pour la fabrication de matériaux de construction à faible impact environnemental.

Domaine de l'invention

10

L'évolution de la construction, dans un contexte général de développement durable, tend à se faire à la fois dans le respect des ressources naturelles (en privilégiant les ressources renouvelables), des économies d'énergie (à la fois à la fabrication et surtout lors de l'utilisation), et de la santé et du confort (aussi bien des personnes chargées de la mise en œuvre que de l'utilisateur final). Enfin, le devenir du matériau en fin de vie doit se faire sans engendrer de nouveaux déchets non réutilisables. Dans cette optique, il est essentiel de disposer de matériaux de construction à la fois résistants et non polluants.

Art antérieur

20

Dans le domaine de la construction, le liant le plus répandu est le ciment. Le terme de « ciment » désigne une matière pulvérulente formant avec l'eau ou avec une solution saline une pâte plastique liante, capable d'agglomérer, en durcissant, des substances variées. Il désigne également, dans un sens plus large, tout matériau interposé entre deux corps durs pour les lier. De manière générale, le durcissement apparaît rapidement et la résistance maximum du ciment est obtenue en quelques jours. Après séchage, cette pâte conserve sa résistance et sa stabilité même dans l'eau. Son emploi le plus fréquent est sous forme de poudre utilisée avec de l'eau pour agréger du sable fin et des graviers (granulats) pour donner le béton, matériau de prédilection dans le secteur du bâtiment.

30

Or, la production du ciment nécessite une grande quantité d'énergie et génère d'importantes émissions de CO₂. Ceci pose des problèmes environnementaux, notamment liés à la contribution à l'effet de serre et au réchauffement climatique (C.A. Hendricks and

al. « Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry, Proceedings of the 4th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Interlaken, Austria Aug.30-Sept.2, IEA GHG R&D Programme, UK 1998).

- 5 La quantité de CO₂ émise lors de la production du ciment peut être divisée en deux parties suivant sa source. La première provient de la combustion d'énergie fossile nécessaire à la calcination du cru, elle représente environ 390 kilos par tonne de ciment. La deuxième est induite par la décarbonatation des matières carbonées contenues dans le cru, elle représente environ 425 kilos par tonne de ciment. En moyenne c'est donc 815 kilos de CO₂ qui sont
10 rejetés pour chaque tonne de ciment produite (Gartner E. « Industrially interesting approaches to « low- CO₂» cement », *Cement and Concrete Research*, vol. 34, 2004, p. 1489-98).

Dans le cadre du développement de matériaux à faible impact environnemental, de précédentes études ont envisagé l'utilisation de liant à base de chaux hydraulique (contenant 10
15 % en volume de pouzzolanes) et de chaux aérienne. La résistance mécanique de ce type de liant varie entre 4 MPa à 14 jours et 5 MPa à 15 mois (Cérézo V., « Propriétés mécaniques thermiques et acoustiques d'un matériau à base de particules végétales : approche expérimentale et modélisation théorique », thèse de l'Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat, 2005). De plus, ces travaux ont mis en évidence un temps de séchage long et pénalisant pour la mise en œuvre du matériau.
20

Brève description de l'invention

La présente invention vise à pallier les inconvénients de l'art antérieur et propose une
25 composition liante pour la mise en forme de matériaux de construction respectueuse de l'environnement, notamment en ce qu'elle permet l'incorporation d'agroressources, comprenant une base de chaux hydraulique, du métakaolin et au moins un durcisseur hydrofuge réducteur de retrait.

30 Par mise en forme de matériaux de construction, on entend le coulage dans des moules ou réceptacles de formes géométriques variées d'une composition comprenant un liant selon l'invention dans le but d'obtenir un matériau apte à être utilisé pour l'édification de structures d'habitation ou autre élément de construction.

Par agroressources, on entend toute matière végétale susceptible d'être incorporée telle quelle ou après divers procédés de traitement chimiques ou physiques (notamment thermique) à une phase liante afin de lui conférer diverses propriétés spécifiques liées au végétal
5 considéré.

Le liant selon la présente invention représente une alternative aux ciments classiques en générant un impact plus faible sur l'environnement. En effet, la température de calcination de la chaux hydraulique naturelle est plus faible que celle du ciment (1 000°C environ
10 contre 1 450°C). En ce qui concerne le métakaolin, sa production est basée sur la déshydroxylation de la kaolinite, processus chimique qui génère uniquement une émission de vapeur d'eau.

Description détaillée

15

Plus précisément, la présente invention concerne une composition liante utilisée pour la mise en forme de matériaux de construction incorporant des agroressources, caractérisée en ce qu'elle comprend 50 à 80 % en masse de liant de chaux naturelle, 20 à 50 % en masse de liant de métakaolin et 0,25 à 2 % en masse de liant d'au moins un adjuvant comprenant
20 un durcisseur hydrofuge réducteur de retrait, avec un rapport eau/liant compris entre 0,3 et 0,7.

Le rapport eau/liant déterminé selon l'invention permet d'obtenir une viscosité optimale permettant le mélange du liant avec tout type d'agroressources. L'eau prise en compte dans
25 ce rapport est l'eau dite « efficace », c'est à dire l'eau disponible pour l'hydratation du liant. N'est pas comprise dans ce rapport l'eau qui est absorbée par la ou les agroressources associées au liant. Dans cette fourchette de valeurs, le liant obtenu présente une consistance qui permet de le manipuler et de le mettre en forme selon diverses techniques connues de l'Homme du métier telles que le coulage ou le vibrocompactage.

30

La chaux naturelle est obtenue par calcination d'une roche composée essentiellement de carbonate de calcium et, selon le gisement, d'éléments qui lors de la cuisson se transforment en silicates et aluminates de calcium. Il peut donc s'agir d'une chaux aérienne ou hy-

draulique naturelle. Pour obtenir un liant aux propriétés mécaniques optimisées, on choisit, de préférence, une chaux hydraulique naturelle comme par exemple, une chaux du type NHL 5 (SOCLI). De préférence, le liant selon la présente invention comprend 50 à 70 % en masse de liant de chaux naturelle.

5

Le métakaolin présent dans le liant selon l'invention est un matériau artificiel issu de la cuisson entre 650 et 800 °C de kaolin broyé. Il est composé principalement d'alumine et de silice amorphe. Il possède un caractère pouzzolanique et réagit ainsi avec l'hydroxyde de calcium de la chaux. Il peut être obtenu, par exemple, par calcination flash de kaolin
10 (ARGECO, Fumel). De préférence, le liant selon la présente invention comprend 30 à 50 % en masse de liant de métakaolin.

Dans le cas d'un liant utilisant un métakaolin obtenu de manière traditionnelle (d'abord calciné pendant quelques heures, puis broyé), le pourcentage utilisé est plus proche de 30
15 %. Dans le cas d'un métakaolin obtenu par calcination flash (broyé avant calcination), le pourcentage est plus proche de 50 %. Dans ce dernier cas, la durée globale du procédé d'obtention du liant est plus faible, ce qui représente un intérêt économique.

Le liant selon l'invention présente des propriétés hygroscopiques meilleures que celles du
20 ciment, il joue le rôle de régulateur d'humidité interne et on peut le qualifier de matériau respirant car il permet un transport de vapeur d'eau entre l'intérieur et l'extérieur sans poser de problème de condensation (Samri D. « Analyse physique et caractérisation hygrothermique des matériaux de construction : approche expérimentales et modélisation numérique », thèse de l'Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat, 2008).

25

Le liant proposé présente également des propriétés mécaniques surpassant celles de matériaux utilisés pour des usages similaires en construction. Sa résistance en compression est supérieure à celle du plâtre (Eve S. and al. « Microstructural and mechanical behaviour of polyamide fibre-reinforced plaster composites », *Journal of the European Ceramic Society*,
30 vol.22, 2002, p. 2269-2275) ainsi qu'à celle des chaux hydrauliques naturelles normalisées. De plus, le développement des résistances se fait dès le jeune âge. Une chaux hydraulique naturelle normalisée NHL 5 garantit une résistance de 5 MPa à 28 jours, le liant proposé dépasse les 10 MPa dès 14 jours et atteint 17 MPa à 28 jours.

Enfin, les performances mécaniques de ce liant sont maintenues dans le cas d'une immersion dans l'eau, ce qui n'est pas le cas du plâtre par exemple.

- 5 Le liant proposé présente un impact environnemental limité par rapport à un liant cimentaire classique. Il possède des propriétés hygroscopiques et de perméabilité à la vapeur valorisables dans le bâtiment en termes de qualité de l'air intérieur.

10 Sa résistance en compression, à court et à long termes, surpasse celles du plâtre ou de la chaux hydraulique et reste constante en cas d'immersion dans l'eau. Cette propriété permettrait une utilisation en extérieur ou dans des conditions d'exposition à l'eau (salle de bain, cuisine).

15 De manière préférée, le durcisseur hydrofuge réducteur de retrait de la composition liante selon l'invention est un carbonate de glycérol. Ce composé conduit en effet à de bonnes qualités de durcissement et présente en outre l'avantage d'être d'origine végétale et produit selon un procédé écocertifié, ce qui correspond à un objectif de respect de l'environnement de l'invention. Le pourcentage de pureté du carbonate de glycérol peut être variable. L'incorporation de carbonate de glycérol permet un durcissement accéléré de la pâte ainsi
20 que des résistances mécaniques au jeune âge plus élevées. Ces résultats sont particulièrement intéressants dans le cas d'une production en préfabrication, en permettant un démoulage plus rapide, voire immédiat.

25 Dans un mode particulier de réalisation de l'invention, ledit au moins un adjuvant comprend en outre au moins un entraîneur d'air. De préférence, l'entraîneur d'air est choisi parmi des molécules amphiphiles d'origine végétale. Parmi ces molécules amphiphiles, le sorbitan monolaurate éthoxylé et/ou le glycérol monococoate acétylé sont préférés.

30 Une maniabilité accrue est obtenue grâce au sorbitan monolaurate éthoxylé et au glycérol monococoate acétylé, ce qui facilite la mise en œuvre du matériau à l'état frais. De plus, ces adjuvants présentent également un effet entraîneur d'air, responsable de la création d'un réseau poreux fermé important perdurant à l'état durci.

L'ajout de carbonate de glycérol, de sorbitan monolaurate éthoxylé et de glycérol monocooate acétylé induit une limitation du retrait et par conséquent un risque de microfissuration en surface réduit.

- 5 Un accélérateur de durcissement peut également être ajouté à la composition liante selon la présente invention. Ce composé est de préférence d'origine minérale comme le chlorure de calcium par exemple. Il vise à améliorer le temps de prise ainsi que la résistance du matériau de construction obtenu par le mélange du liant avec les agroressources choisies.
- 10 La composition liante ainsi définie selon l'invention trouve une application particulièrement avantageuse pour la fabrication de matériaux de construction en combinaison avec des matières végétales se présentant sous la forme de fibres ou de granulats.

L'écoliant selon la présente invention est destiné à entrer dans la formulation de matériaux à faible impact environnemental dans le domaine du bâtiment. Il constitue la matrice liante incorporant des agroressources. Plusieurs types de produits finis peuvent être envisagés.

Par exemple, des éléments de type plaques de parement préfabriquées ou enduit projeté peuvent être réalisés. Dans ce cas, l'incorporation de fibres végétales au mélange permettra d'améliorer sa résistance en flexion et de diminuer sa fragilité (la résistance en flexion du matériau contenant 1 % en masse sèche de liant de fibre de lin atteint 6 MPa contre 2,5 MPa pour le liant seul).

La confection en préfabrication de blocs autoporteurs ou de carreaux est également possible. L'ajout de granulats légers comme la chènevotte de chanvre ou encore la moelle de tournesol confère alors au produit des propriétés d'isolation thermique. Ces éléments pourraient être utilisés en remplissage sur une ossature bois ou en cloison séparative dans les bâtiments.

La résistance à l'eau du liant permet dans tous les cas d'envisager une application en extérieur ou dans des pièces dans lesquelles il serait soumis à des projections d'eau (salle de bain, cuisine).

Le raidissement rapide du liant et ses résistances au jeune âge relativement élevées permettent d'envisager une production en préfabrication avec un démoulage immédiat. Cette technique permet de réduire les coûts de production en optimisant la rotation des moules.

- 5 Ce liant, grâce à son impact environnemental réduit et ses propriétés hygroscopiques, pourrait être associé à des agroressources renouvelables pour formuler un éco-matériau répondant aux nouvelles exigences des consommateurs en termes d'impact environnemental, de confort et de qualité de l'air intérieur.

10

Les propriétés et avantages de la composition objet de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lueur des exemples qui suivent. Ceux-ci sont donnés à titre purement illustratif et ne doivent pas être interprétés comme une quelconque limitation à la portée de la composition selon l'invention qui s'étend notamment aux moyens équivalents à ceux qui
15 sont décrits dans la présente demande.

Les figures suivantes servent également à illustrer la présente invention :

- Figure 1** : Evolution de la résistance en compression (R_c) au cours du temps d'une composition selon l'invention et d'une composition témoin.
20

-**Figure 2** : Retrait total d'une composition selon l'invention et d'une composition témoin.

-**Figure 3** : Résistances mécaniques d'une composition selon l'invention et d'une composition témoin.

- Figure 4** : Propriétés mécaniques d'une composition selon l'invention renforcée par des
25 fibres végétales de lin et d'une composition témoin à base de plâtre fibré ou non.

EXEMPLES

- 30 Exemple 1: *Bilan en émission de CO_2 de la fabrication d'un liant selon l'invention*

Un mélange liant composé de 49.5% de chaux hydraulique naturelle NHL 5 de Saint Astier, de 49.5% de métakaolin et de 1% de Carbonate de Glycérol (CG) est réalisé avec un

rapport $E_{\text{eff}}/L = 0.5$. Au total, ce liant induit l'émission d'environ 482 kilos de CO_2 par tonne de liant produit soit une réduction de 44 % par rapport au ciment classique.

Exemple 2 : *Caractérisation des propriétés d'un liant selon l'invention*

5

Un mélange identique à l'exemple 1 est réalisé. Sa résistance en compression (R_c) est comparée à un liant témoin comprenant 50 % de NHL5 de Saint Astier et 50 % de métakaolin. Comme illustré sur la figure 1, le liant selon l'invention présente une R_c améliorée de 50 % à une échéance de 9 jours et de 15 % après 49 jours par rapport au témoin.

10

Ce même mélange permet une réduction de retrait total d'environ 30% par rapport au mélange témoin, comme indiqué sur la Figure 2. De plus, pour un mélange composé de 49% de métakaolin, 49% de chaux hydraulique naturelle NHL5 de Saint Astier, de 1% de CG et de 1% de Sorbitan Monolaurate Ethoxylé (SME), l'effet limiteur de retrait est maintenu (Figure 2).

15

Sur la figure 3, sont représentées les résistances en compression à 28 jours (R_{c28j}) et les résistances en flexion à 28 jours (R_{f28j}), de mélanges témoin et selon l'invention contenant 1% de CG comme précédemment définis. Ces résultats mettent en évidence l'amélioration des propriétés mécaniques par ajout de CG quelles que soient les conditions de conservation (100% d'humidité relative, 65% d'humidité relative et en immersion dans l'eau).

20

La résistance à l'eau du liant est à souligner.

Exemple 3 : *Utilisation d'un liant selon l'invention associé à des fibres végétales de lin.*

25

Un matériau composite a été fabriqué par incorporation de 1 % en masse de liant sec de fibres de lin à une matrice selon l'invention composée de 49 % de NHL5 de Saint Astier, 49 % de métakaolin, de 1 % de CG et de 1% de SME. Le rapport E_{eff}/L a été fixé à 0.5.

30

Les résultats présentés sur la figure 4 mettent en évidence une amélioration de la résistance en flexion du composite de plus de 186% par rapport à la matrice brute.

La performance en compression de l'écoliant brut selon l'invention surpasse celle du plâtre, et le composite fibré présente des performances mécaniques largement supérieures à celles du plâtre fibré.

REVENDICATIONS

- 5 1- Composition liante utilisée pour la mise en forme de matériaux de construction incorporant des agroressources, *caractérisée en ce qu'elle* comprend 50 à 80 % en masse de liant de chaux naturelle, 20 à 50 % en masse de liant de métakaolin et 0,25 à 2 % en masse de liant d'au moins un adjuvant comprenant un durcisseur hydrofuge réducteur de retrait, avec un rapport eau/liant compris entre 0,3 et 0,7.
- 10 2- Composition liante selon la revendication 1, *caractérisée en ce que* ledit au moins un adjuvant comprend en outre au moins un entraîneur d'air.
- 3- Composition liante selon la revendication 1 ou 2, *caractérisée en ce que* ledit au moins un adjuvant comprend en outre au moins un accélérateur de durcissement.
- 15 4- Composition liante selon l'une quelconque des revendications précédentes, *caractérisée en ce que* la chaux est une chaux hydraulique naturelle.
- 20 5- Composition liante selon l'une quelconque des revendications précédentes, *caractérisée en ce que* le durcisseur hydrofuge réducteur de retrait est un carbonate de glycérol.
- 6- Composition liante selon l'une quelconque des revendications précédentes, *caractérisée en ce que* ledit au moins un entraîneur d'air est choisi parmi des molécules amphiphiles d'origine végétale.
- 25 7- Composition liante selon la revendication 6, *caractérisée en ce que* ledit au moins un entraîneur d'air est choisi parmi le sorbitan monolaurate éthoxylé et/ou le glycérol monococoate acétylé.
- 30 8- Composition liante selon l'une quelconque des revendications précédentes, *caractérisée en ce que* l'accélérateur de durcissement est un composé d'origine minérale.

9- Composition liante selon l'une quelconque des revendications précédentes, *caractérisée en ce qu'elle* comprend 50 à 70 % en masse de liant de chaux naturelle.

10- Composition liante selon l'une quelconque des revendications précédentes, *caractérisée en ce qu'elle* comprend 30 à 50 % en masse de liant de métakaolin.

11- Utilisation d'une composition liante selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour la fabrication de matériaux de construction en combinaison avec des matières végétales se présentant sous la forme de fibres ou de granulats.

1/4

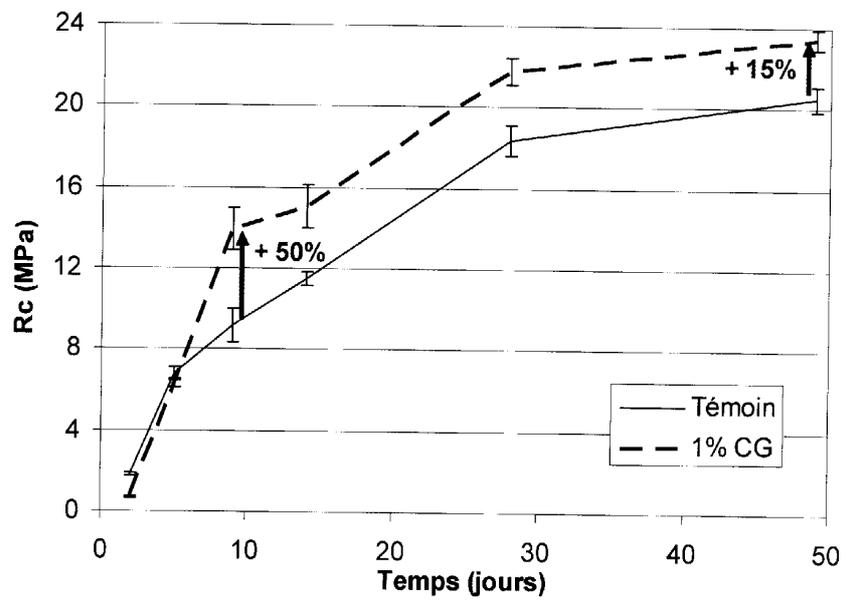


FIGURE 1

2/4

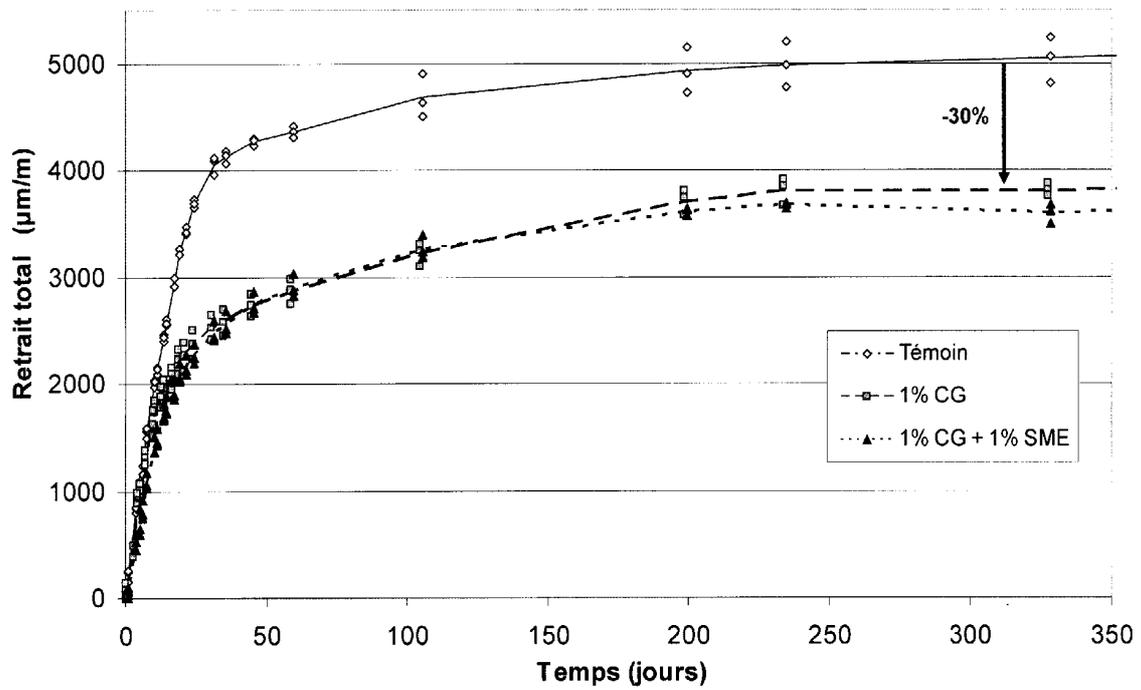


FIGURE 2

3/4

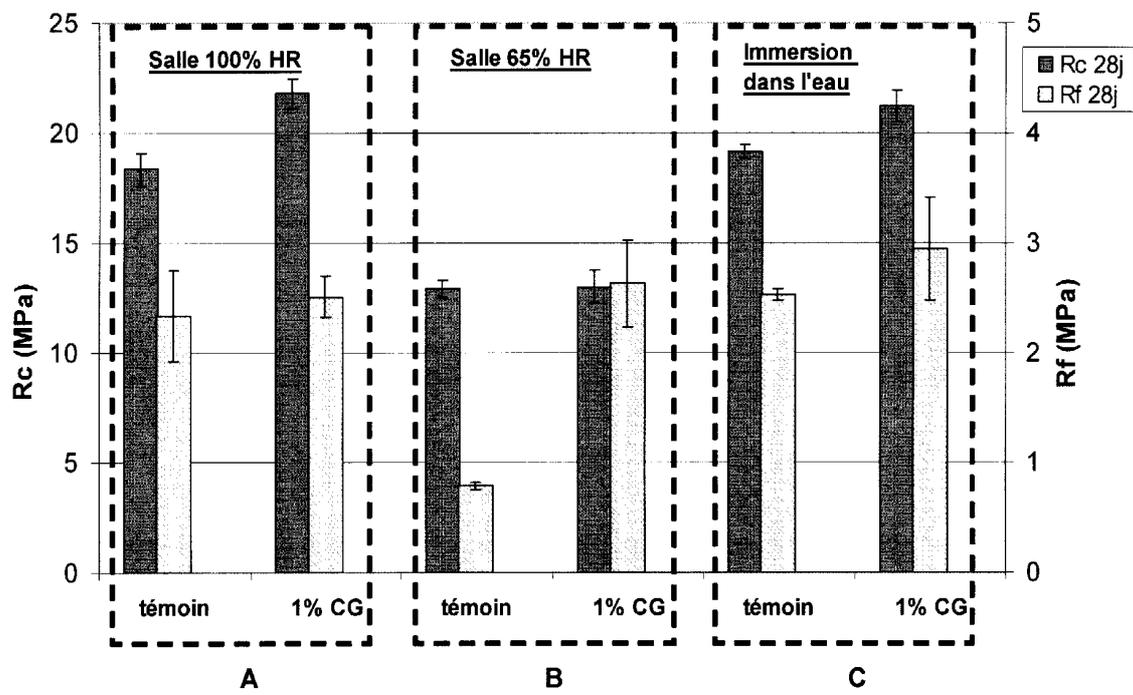


FIGURE 3

4/4

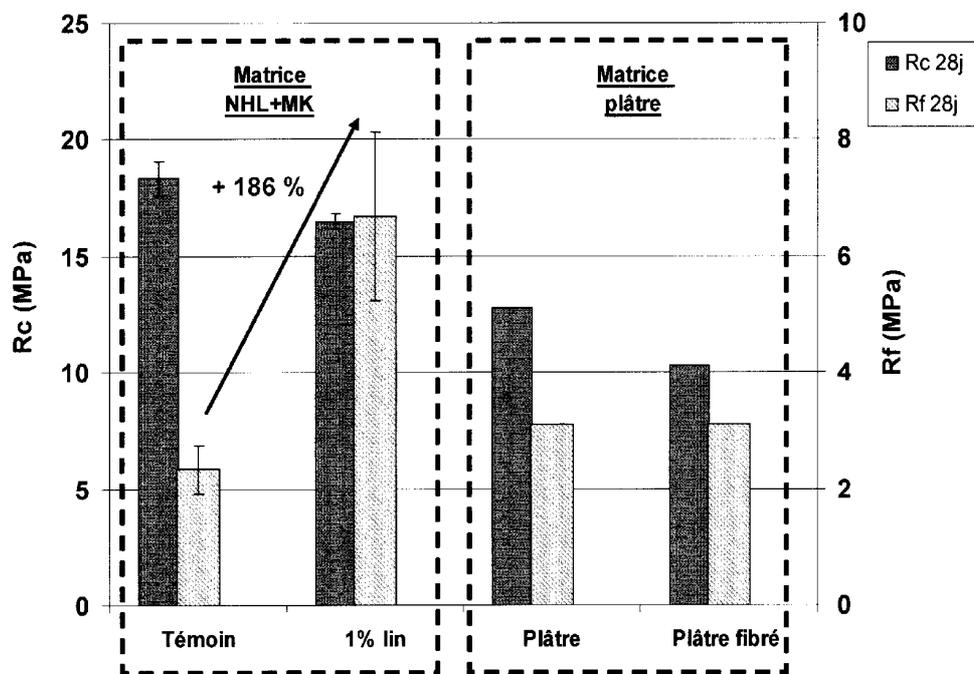


FIGURE 4

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- Le demandeur a maintenu les revendications.
- Le demandeur a modifié les revendications.
- Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL

CERNY R ET AL: "Effect of pozzolanic admixtures on mechanical, thermal and hygric properties of lime plasters" CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS, ELSEVIER, vol. 20, no. 10, 1 décembre 2006 (2006-12-01), pages 849-857, XP025079968 ISSN: 0950-0618 [extrait le 2006-12-01]

BAKOLAS A ET AL: "Evaluation of pozzolanic activity and physicommechanical characteristics in metakaolin-lime pastes" JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DO, vol. 84, no. 1, 1 avril 2006 (2006-04-01), pages 157-163, XP019255957 ISSN: 1572-8943

EP 1 950 187 A2 (SIMOES CARTAXO FERNANDO RAIMUN [PT]; DE SA LEITE CORREIA DA COSTA P [P])
30 juillet 2008 (2008-07-30)

KAJIMA CORP.: "Soil Strengthening" CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 10, 5 mars 1984 (1984-03-05), page 296, XP000184259 ISSN: 0009-2258

WO 2005/042430 A1 (HUNTSMAN SPEC CHEM CORP [US]; CLEMENTS JOHN H [US]; DARRAGAS KATTY [BE])
12 mai 2005 (2005-05-12)

FR 2 826 360 A1 (STRASSERVIL EROVENTE S A [FR])
27 décembre 2002 (2002-12-27)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT