

(19)



(11)

EP 4 159 974 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
05.04.2023 Bulletin 2023/14

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
E21D 9/06 (2006.01) C02F 11/148 (2019.01)

(21) Numéro de dépôt: **21306374.6**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
E21D 9/0678

(22) Date de dépôt: **01.10.2021**

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Etats d'extension désignés:
BA ME
Etats de validation désignés:
KH MA MD TN

(72) Inventeurs:
• **BOULANGE, Laurence**
38530 CHAPAREILLAN (FR)
• **DOOM, Florian**
77140 MONTEVRAIN (FR)
• **DOUMBIA, Masséré**
77000 MELUN (FR)

(71) Demandeur: **Eiffage GC Infra Linéaires**
78140 Vélizy-Villacoublay (FR)

(74) Mandataire: **Plasseraud IP**
66, rue de la Chaussée d'Antin
75440 Paris Cedex 09 (FR)

(54) **POLYMERE POUR LE TRAITEMENT DE MARIN ISSU D'UN TUNNELIER A PRESSION DE TERRE**

(57) La présente invention porte sur la séparation des composants de marins issus de tunnelier à pression de terre par ajout de polymère super absorbant pour valoriser des matériaux excavés.

EP 4 159 974 A1

Description**Domaine technique**

5 **[0001]** La présente divulgation relève du domaine de l'extraction de matériau par un tunnelier à pression de terre.

Technique antérieure

10 **[0002]** Lors de grands travaux en génie civil, il peut être fait appel à des tunneliers pour creuser des tunnels. Les tunneliers sont des foreuses excavant la section du tunnel circulaire à creuser. Il existe classiquement deux grandes familles de tunnelier, les tunneliers ouverts et les tunneliers à bouclier pressurisé, chaque famille étant adaptée à la qualité des terrains. Les tunneliers pressurisés sont adaptés aux formations meubles (sols) et aux terrains rencontrés sous la nappe phréatique.

15 **[0003]** Les tunneliers à pression de terre font partie de la famille des tunneliers à bouclier pressurisé. Les tunneliers à pression de terre sont particulièrement adaptés pour le creusement dans les formations meubles sous la nappe phréatique. Ils fonctionnent dans différentes granulométries allant des sols sableux aux sols argileux. Classiquement un tunnelier à pression de terre comprend :

- un bouclier,
- 20 - une roue de taille tournante qui assure l'abattage du matériau à excaver,
- une chambre d'abattage qui récupère le matériau excavé par la roue de taille,
- une vis d'Archimède qui évacue le marin de la chambre d'abattage, et
- un tapis convoyeur qui évacue le marin depuis la fin de la vis d'Archimède jusqu'à la sortie du tunnel creusé.

25 **[0004]** Le marin d'un tunnelier à pression de terre est un mélange pâteux qui permet de maintenir une pression de confinement sur le terrain, au front de taille et autour du bouclier, et qui garantit l'étanchéité au niveau de la vis d'Archimède. Ce mélange comprend généralement de l'eau, du matériau excavé et, éventuellement, des polymères et de la bentonite. Le marin doit présenter des propriétés rhéologiques spécifiques pour permettre la création d'un bouchon dans la vis d'Archimède afin de maintenir la pression de confinement dans la chambre d'abattage et pour être facilement évacué par la vis d'Archimède puis le tapis convoyeur. Les propriétés rhéologiques du marin dépendent de sa composition, et plus particulièrement de sa concentration en eau. En effet si la concentration en eau du marin est trop élevée alors le marin est trop liquide. Dans ce cas, il ne permet pas l'obtention d'une pâte nécessaire au maintien du confinement dans la chambre et le marin sera difficilement transportable et va couler hors du tapis convoyeur. A l'inverse si la concentration en eau est trop faible alors le marin est trop compact. Dans ce cas, il ne permet pas la création d'un bouchon et ne peut être évacué par la vis d'Archimède.

30 L'eau peut être ajoutée au marin pour en augmenter la concentration en eau. L'eau peut aussi être naturellement présente dans le marin, par exemple lorsque le matériau excavé se trouve sous la nappe phréatique. Dans ce cas, la concentration en eau dans le marin peut être contrôlée par l'ajout de polymères absorbant l'eau.

35 De la bentonite peut également être injectée à travers la roue de taille pour modifier les propriétés rhéologiques du matériau à excaver afin d'améliorer, dans un premier temps, la stabilité du front de taille et l'étanchéité au niveau de la roue de taille tournante puis, dans un second temps, l'évacuation du marin en contrôlant ses propriétés rhéologiques.

40 **[0005]** En fonction de ses propriétés physico-chimiques, le matériau excavé compris dans le marin d'un tunnelier à pression de terre peut être valorisé dans une formulation de béton et/ou mortier pour la construction et le BTP. Cependant l'eau, les polymères et la bentonite compris dans le marin dégradent les propriétés mécaniques et les temps de prise du béton et du mortier produit à partir du matériau excavé. Il est donc nécessaire de séparer les différents composants du marin pour récupérer le matériau excavé en vue de le valoriser.

45 **[0006]** Actuellement, les polymères et la bentonite sont séparés du matériau excavé par un lavage à l'eau qui nécessite une grande quantité d'eau qu'il faut ensuite éliminer. L'eau est ensuite séparée du matériau excavé par séchage à l'air libre, ce qui peut prendre de 1 à 3 semaines. Ces différentes étapes étant longues et fastidieuses, il est rare que le matériau excavé soit valorisé.

50 **[0007]** Il existe donc un besoin d'un procédé permettant de faciliter la séparation des composants du marin d'un tunnelier à pression de terre pour récupérer et valoriser le matériau excavé. Ce besoin est d'autant plus important qu'un tunnelier à pression de terre peut évacuer jusqu'à 800 tonnes de marin par jour.

Résumé

[0008] Après de nombreuses recherches, la Demanderesse a mis au point un procédé de traitement d'un marin d'un tunnelier à pression de terre qui résout ce problème.

[0009] Ainsi la présente invention porte sur un procédé de traitement d'un marin d'un tunnelier à pression de terre, le marin comprenant un matériau excavé et de l'eau, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) mélange du marin avec un polymère super absorbant pour obtenir un marin traité, et
- b) séparation des composants du marin traité pour récupérer d'une part un matériau excavé sec et d'autre part un polymère super absorbant gonflé comprenant de l'eau,

caractérisé en ce que

le polymère super absorbant comprend une fonction acide carboxylique, et

le polymère super absorbant présente une granulométrie supérieure à 1,5 mm et inférieure ou égale à 10 mm, en particulier comprise entre 1,75 mm et 5 mm, plus particulièrement comprise entre 2 mm et 3 mm.

[0010] De façon avantageuse, en absorbant l'eau du marin très rapidement lors de l'étape a), le polymère super absorbant du procédé de l'invention permet de diminuer très rapidement le taux d'humidité du matériau excavé. Par exemple, le taux d'humidité du sable de Fontainebleau compris dans un marin peut diminuer de 25% à 5% en 30 minutes.

[0011] En absorbant l'eau du marin, le polymère super absorbant du procédé de l'invention gonfle pour produire le polymère super absorbant gonflé et le matériau excavé sec. La différence de granulométrie entre le polymère super absorbant gonflé et le matériau excavé sec permet de les séparer simplement et efficacement, par exemple par tamisage, lors de l'étape b).

[0012] L'étape a) est une simple étape de mélange et l'étape b) peut être une simple étape de tamisage. Ces étapes du procédé de l'invention sont donc faciles à mettre en œuvre.

[0013] Le procédé de l'invention permet donc un séchage simple et rapide du matériau excavé du marin et une séparation simple et efficace des composants du marin en peu de temps. Ainsi le matériau excavé sec peut ensuite être valorisé dans une formulation de béton et/ou mortier pour la construction et le BTP.

[0014] En outre le procédé de l'invention est économe car le polymère super absorbant du procédé de l'invention peut être facilement récupéré puis recyclé. En effet, l'absorption de l'eau par le polymère super absorbant est réversible grâce à la fonction acide carboxylique dudit polymère super absorbant. En effet, en mettant en contact le polymère super absorbant gonflé avec une solution de pH acide, il est possible de facilement récupérer l'eau d'une part et le polymère super absorbant d'autre part pour recycler tout ou partie du polymère super absorbant dans l'étape a) de mélange.

Description des modes de réalisation

[0015] Selon un premier aspect, la présente invention porte sur un procédé de traitement d'un marin d'un tunnelier à pression de terre, le marin comprenant un matériau excavé et de l'eau, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) mélange du marin avec un polymère super absorbant pour obtenir un marin traité, et
- b) séparation des composants du marin traité pour récupérer d'une part un matériau excavé sec et d'autre part un polymère super absorbant gonflé comprenant de l'eau,

caractérisé en ce que

le polymère super absorbant comprend une fonction acide carboxylique, et

le polymère super absorbant présente une granulométrie supérieure à 1,5 mm et inférieure ou égale à 10 mm, en particulier comprise entre 1,75 mm et 5 mm, plus particulièrement comprise entre 2 mm et 3 mm.

[0016] Au sens de la présente demande, "tunnelier à pression de terre" désigne un tunnelier à pression de terre classique comprenant :

- un bouclier,
- une roue de taille tournante qui assure l'abattage du matériau à excaver,
- une chambre d'abattage qui récupère le matériau excavé par la roue de taille,
- une vis d'Archimède qui évacue le marin de la chambre d'abattage, et
- un tapis convoyeur qui évacue le marin depuis la fin de la vis d'Archimède jusqu'à la sortie du tunnel creusé.

[0017] Au sens de la présente demande, "marin" désigne les déblais évacués d'un tunnelier à pression de terre. Typiquement le marin est un matériau pâteux comprenant du matériau excavé et de l'eau. Le marin peut également

comprendre des additifs facilitant le travail du tunnelier et/ou son évacuation.

[0018] Au sens de la présente demande, "polymère super absorbant comprenant une fonction acide carboxylique" désigne un polymère comprenant une fonction acide carboxylique qui est capable d'absorber, à son état sec, au moins 20 fois son propre poids en eau (soit 20 g d'eau absorbée par gramme de polymère), en particulier de 250 à 1500 fois son propre poids en eau, plus particulièrement de 500 à 1000 fois son propre poids en eau.

[0019] Ces caractéristiques d'absorption d'eau sont définies aux conditions normales de température (25°C) et de pression (760 mm Hg soit 100000 Pa) et pour de l'eau distillée. La valeur de la capacité d'absorption d'eau d'un polymère peut être déterminée en dispersant 0,5 g du polymère dans 150 g d'une solution d'eau, en attendant 20 minutes, en filtrant la solution non absorbée sur un filtre de 150 pm pendant 20 minutes et en pesant l'eau non absorbée.

[0020] La granulométrie du polymère super absorbant est déterminée à son état sec par tamisage. Cette technique de détermination de la granulométrie des poudres est bien connue de l'homme du métier, il saura donc l'adapter au polymère super absorbant du procédé de l'invention.

[0021] Lors de l'étape a), le polymère super absorbant se présente sous la forme d'une poudre, i.e. dans un état particulaire individualisé. Le polymère super absorbant gonflé conserve cet état particulaire individualisé après absorption de l'eau comprise dans le marin. Cela facilite avantageusement l'étape b) de séparation.

[0022] Selon un mode de réalisation, le polymère super absorbant est choisi parmi un acide polyacrylique, un sel d'acide polyacrylique, un copolymère d'acide polyacrylique, un copolymère de polyacide D-galacturonique et de méthacrylate de méthyle et leurs mélanges, en particulier un acide polyacrylique, un sel d'acide polyacrylique et leur mélange, plus particulièrement est un sel d'acide polyacrylique.

[0023] Typiquement, le copolymère d'acide polyacrylique peut être choisi parmi un copolymère d'acide polyacrylique, de poly(N-isopropylacrylamide) et de poly([2-(methacryloyloxy)ethyl] triméthylammonium chloride), un copolymère de poly(acide acrylique-co-acrylamide) et leur mélange.

[0024] De façon avantageuse, ces copolymères présentent des propriétés d'absorption adaptées au traitement d'un marin d'un tunnelier à pression de terre.

[0025] Typiquement, le sel d'acide polyacrylique peut être choisi parmi le polyacrylate d'ammonium, le polyacrylate d'argent, le polyacrylate de calcium, le polyacrylate de césium, le polyacrylate de chrome, le polyacrylate de cuivre, le polyacrylate de fer, le polyacrylate de lithium, le polyacrylate de magnésium, le polyacrylate de manganèse, le polyacrylate de palladium, le polyacrylate de potassium, le polyacrylate de rhodium, le polyacrylate de rubidium, le polyacrylate de sodium, polyacrylate de zinc et leurs mélanges, en particulier parmi le polyacrylate d'ammonium, le polyacrylate de calcium, le polyacrylate de cuivre, le polyacrylate de fer, le polyacrylate de magnésium, le polyacrylate de manganèse, le polyacrylate de potassium, le polyacrylate de sodium, polyacrylate de zinc et leurs mélanges, plus particulièrement est le polyacrylate de potassium.

[0026] Selon un mode de réalisation spécifique, le polymère super absorbant est le polyacrylate de potassium.

[0027] La cinétique d'absorption de l'eau par le polyacrylate de potassium est avantageusement compatible avec le procédé de creusement de tunnel par un tunnelier à pression de terre. De plus, il présente une résistance mécanique adaptée à la réalisation de l'étape b) de séparation par une méthode simple tel que le tamisage.

[0028] Selon un mode de réalisation spécifique, le polymère super absorbant présente une granulométrie comprise entre 2 mm et 3 mm et est le polyacrylate de potassium.

[0029] Le polymère super absorbant peut être utilisé seul ou en mélange avec un silicate naturel ou synthétique super adsorbant tel que la laponite.

[0030] Au sens de la présente demande, "matériau excavé" (aussi appelé "matériau d'excavation") désigne tout matériau issu de travaux de génie civil ou de construction que ce soit à la surface de la Terre, par exemple lors de fouilles ou de création de fondation, ou dans le sous-sol, par exemple lors du creusement de tunnels, cavernes et galeries. Le matériau excavé comprend alors des :

- terrains meubles tels que graviers, sables, limons, argiles ou leurs mélanges ;
- rochers concassés ;
- matériaux provenant de constructions antérieures ou de sites pollués tels que des décharges ; ou
- boues.

[0031] Par exemple, le matériau excavé est le matériau extrait par un tunnelier utilisé pour la construction d'une ligne de métro, d'une ligne de train ou d'une route.

[0032] Le matériau excavé du marin peut être choisi parmi du sable, de l'argile, du limon et leurs mélanges, en particulier du sable, de l'argile et leur mélange, tout particulièrement du sable.

[0033] Selon un mode de réalisation spécifique, le matériau excavé est du sable iso-granulaire.

[0034] Au sens de la présente demande, "sable iso-granulaire" désigne un matériau excavé dont la granulométrie, mesurée par tamisage et réalisation de courbes granulométrique, est comprise entre 0,0625 mm et 2 mm, dont la taille des grains est homogène et dont entre 80% et 90%, en masse, des grains sont de taille identique. La granulométrie est

considérée comme homogène lorsque les grains du matériau excavé passent au travers d'un seul et même tamis lors de la mesure par tamisage. Les grains sont considérés de taille identique lorsque la majorité, en masse, des grains du matériau excavé se retrouve entre deux tamis lors de l'élaboration de la courbe granulométrique par une colonne de tamis. De façon avantageuse, le sable iso-granulaire permet de produire des matériaux de construction de grande qualité car il est dépourvu d'argile et de limon. Par exemple, la stabilité du béton produit par du sable iso-granulaire est très bonne. Le sable de Fontainebleau et le sable de Cuise sont des exemples de sables fins iso-granulaires rencontrés dans la région parisienne.

[0035] Typiquement, lors de l'étape a), la concentration massique en polymère super absorbant dans le marin peut être comprise entre 0,1% et 10%, en particulier entre 1% et 8%, tout particulièrement entre 2% et 4%.

[0036] Une concentration massique en polymère super absorbant dans le marin comprise dans ces gammes offre un bon compromis entre la quantité de polymère super absorbant mis en œuvre dans le procédé et les propriétés d'absorption de l'eau (cinétique et quantité d'eau absorbée) lors de l'étape a) du procédé.

[0037] L'étape a) de mélange peut être réalisée par toutes techniques de mélange connues de l'homme du métier. Par exemple, elle peut être réalisée dans un malaxeur positionné à la sortie d'un tapis convoyeur du tunnelier à pression de terre, dans la chambre d'abattage du tunnelier à pression de terre, dans la vis d'Archimède du tunnelier à pression de terre ou leurs combinaisons, en particulier dans un malaxeur positionné à la sortie d'un tapis convoyeur du tunnelier à pression de terre.

[0038] De façon avantageuse, réaliser l'étape a) dans le malaxeur est simple. Réaliser l'étape a) dans la chambre d'abattage ou dans la vis d'Archimède du tunnelier à pression de terre peut garantir la création d'un bouchon pour permettre le bon fonctionnement du tunnelier en maintenant la pression de confinement.

[0039] Le marin traité issu de l'étape a) et subissant l'étape b) est un mélange sec de matériau excavé et de polymère super absorbant gonflé. Ainsi l'étape b) peut être réalisée par toutes techniques connues de l'homme du métier permettant de séparer des composés d'un mélange sec. Par exemple, l'étape b) de séparation peut être réalisée par séparation à air, par séparation centrifuge, par séparation cyclone, par tamisage ou leurs combinaisons, en particulier par séparation cyclone, par tamisage ou leur combinaison, plus particulièrement par tamisage. Toutes ces techniques de séparation sont des techniques connues de l'homme du métier qui saura les adapter au procédé de la présente invention. Par exemple, le tamisage peut être réalisée à l'aide d'un système à tambour comprenant plusieurs tamis ou avec un tamis vibrant plat.

[0040] Le tamisage est une technique économique et simple à mettre en œuvre. Elle permet la séparation facile entre le polymère super absorbant gonflé et le matériau excavé sec car la granulométrie du matériau excavé sec est très différente de, souvent très inférieure à, la granulométrie du polymère super absorbant gonflé.

[0041] Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention comprend en outre les étapes suivantes :

c) mise en contact du polymère super absorbant gonflé récupéré lors de l'étape b) avec une solution de pH acide, en particulier de pH compris entre 1 et 5, tout particulièrement de pH compris entre 2,5 et 3,5 et récupération d'une part du polymère super absorbant et d'autre part de l'eau, et

d) recyclage dans l'étape a) de tout ou partie du polymère super absorbant récupéré à l'issue de l'étape c).

[0042] Au cours de l'étape c) de mise en contact, la fonction acide carboxylique du polymère super absorbant gonflé est protonée. Sans vouloir être liée par aucune théorie, les inventeurs sont d'avis que cette protonation permet la séparation de l'eau et du polymère super absorbant puis la récupération du polymère super absorbant.

[0043] De façon avantageuse, recycler tout ou partie du polymère super absorbant récupéré à la fin de l'étape c) permet de diminuer le coût économique en matière première du procédé selon l'invention et donc d'améliorer sa viabilité industrielle.

[0044] De la bentonite est couramment injectée à travers la roue de taille du tunnelier à pression de terre. Elle permet de modifier les propriétés rhéologiques du matériau à excaver afin d'obtenir un mélange pâteux dans la chambre d'abattage qui permet d'appliquer un confinement uniforme au front de taille et qui permet d'assurer la formation d'un bouchon dans la vis d'Archimède pour le maintien de la pression de confinement. De la bentonite peut également être injectée dans la chambre d'abattage du tunnelier à pression de terre pour contrôler les propriétés rhéologiques du marin.

[0045] Ainsi, selon un mode de réalisation, le marin comprend en outre de la bentonite et un mélange de bentonite et du matériau excavé sec est récupéré à l'issue de l'étape b) de séparation.

[0046] Sans vouloir être lié par aucune théorie, la Demanderesse est d'avis que la bentonite et le matériau excavé sont récupérés en mélange à l'issue de l'étape b) de séparation car la bentonite est une argile dont la granulométrie est inférieure à la granulométrie du polymère super absorbant gonflé et à la granulométrie du matériau excavé. Ceci est d'autant plus vrai si le matériau excavé est du sable iso-granulaire, en particulier du sable de Fontainebleau.

[0047] Selon ce mode de réalisation, le procédé peut comprendre en outre une étape e) de séparation du mélange de bentonite et du matériau excavé sec pour récupérer d'une part un matériau excavé sec purifié et d'autre part la bentonite.

[0048] Cette étape e) de séparation peut typiquement être réalisée par séparation à air, par séparation centrifuge, par séparation cyclone, par tamisage ou leurs combinaisons, en particulier par séparation cyclone, par tamisage ou leur combinaison, plus particulièrement par tamisage. Toutes ces techniques de séparation sont des techniques connues de l'homme du métier qui saura les adapter au procédé de la présente invention. Par exemple, le tamisage peut être

réalisée à l'aide d'un système à tambour comprenant plusieurs tamis ou avec un tamis vibrant plat.

[0049] Le tamisage est une technique économique et simple à mettre en œuvre. Elle permet la séparation facile entre le matériau excavé sec purifié et la bentonite car la granulométrie du matériau excavé sec purifié est très différente de, souvent très inférieure à, la granulométrie de la bentonite.

[0050] Le matériau excavé sec purifié peut ensuite avantageusement être valorisé dans une formulation de béton et/ou de mortier pour la construction et le BTP.

[0051] La concentration massique en bentonite dans le marin peut être comprise entre 0,1% et 10%, en particulier entre 0,25% et 5%, plus particulièrement entre 0,5% et 1%.

[0052] De façon avantageuse, un marin comprenant une telle concentration massique en bentonite présente des propriétés rhéologiques adaptées à son évacuation.

[0053] Le procédé de l'invention peut comprendre une étape d'injection de bentonite, en particulier sous forme de boue de bentonite, à travers la roue de taille du tunnelier à pression de terre, dans la chambre d'abattage du tunnelier à pression de terre ou leur combinaison.

[0054] La boue de bentonite est classiquement une suspension aqueuse comprenant de la bentonite. La concentration massique en bentonite de la boue de bentonite peut être comprise entre 1% et 20%, en particulier entre 5% et 15%, plus particulièrement de 10%.

[0055] Tout ou partie de la bentonite injectée au cours de cette étape d'injection ou la bentonite de la boue de bentonite peut être la bentonite récupérée à l'issue de l'étape e) de séparation.

[0056] La Demanderesse a découvert qu'il était avantageux d'ajouter au marin présent dans la chambre d'abattage du tunnelier à pression de terre ou dans la vis d'Archimède du tunnelier à pression de terre, en particulier dans la chambre d'abattage du tunnelier à pression de terre, un polymère super absorbant présentant une granulométrie inférieure à 1,5 mm et, de préférence, une structure chimique similaire à la structure chimique du polymère super absorbant mis en œuvre dans l'étape a) de mélange. En effet, cet ajout permet :

au marin de présenter des propriétés rhéologiques permettant d'assurer et de maintenir le confinement dans la chambre du tunnelier, de créer un bouchon dans la vis d'Archimède et son évacuation facile, et de faciliter la séparation des composants du marin traité lors de l'étape b) du procédé de la présente invention.

[0057] Ainsi, selon un mode de réalisation, le marin comprend en outre un polymère super absorbant présentant une granulométrie inférieure à 1,5 mm et un mélange du polymère super absorbant présentant une granulométrie inférieure à 1,5 mm et du polymère super absorbant gonflé est récupéré à l'issue de l'étape b) de séparation.

[0058] Dans la suite de la description, le polymère super absorbant présentant une granulométrie inférieure à 1,5 mm peut être nommé polymère super absorbant B.

[0059] Selon un mode de réalisation, le polymère super absorbant B présente une structure chimique similaire à la structure chimique du polymère super absorbant mis en œuvre dans l'étape

a) de mélange.

[0060] Sans vouloir être lié par aucune théorie, la Demanderesse est d'avis que le polymère super absorbant B et le polymère super absorbant gonflé sont récupérés sous forme de mélange à l'issue de l'étape b) de séparation grâce à leur affinité chimique. Ceci est d'autant plus vrai quand les deux polymères super absorbants ont une structure chimique similaire.

[0061] En particulier, la granulométrie du polymère super absorbant B peut être comprise entre 0,08 mm et 1,25 mm. La granulométrie du polymère super absorbant B est déterminée à sec par tamisage.

[0062] Selon un mode de réalisation spécifique, le polymère super absorbant B présente une granulométrie comprise entre 0,08 mm et 1,25 mm et est le polyacrylate de potassium.

[0063] La concentration massique en polymère super absorbant B dans le marin peut être inférieure à 2%, en particulier être entre 0,01% et 0,5%, plus particulièrement être entre 0,05% et 0,1%.

[0064] De façon avantageuse, un marin comprenant une telle concentration massique en polymère super absorbant B présente des propriétés rhéologiques adaptées à son évacuation.

[0065] Selon un mode de réalisation, le mélange du polymère super absorbant B et du polymère super absorbant gonflé subit l'étape c) pour récupérer d'une part un mélange de polymères super absorbants et d'autre part de l'eau puis tout ou partie du mélange de polymères super absorbants récupéré subit l'étape d) de recyclage.

[0066] Selon un mode de réalisation, le procédé peut alternativement comprendre une étape f) de séparation du

mélange du polymère super absorbant B et du polymère super absorbant gonflé pour récupérer le polymère super absorbant gonflé qui subit ensuite l'étape c).

[0067] Le procédé de l'invention peut comprendre une étape d'injection du polymère super absorbant B dans la chambre d'abattage du tunnelier à pression de terre, dans la vis d'Archimède du tunnelier à pression de terre ou leur combinaison, en particulier dans la chambre d'abattage du tunnelier à pression de terre.

[0068] Selon un mode de réalisation spécifique,

- la concentration massique en bentonite dans le marin est comprise entre 0,1% et 10%, en particulier entre 0,25% et 5%, plus particulièrement entre 0,5% et 1%, et
- la concentration massique en polymère super absorbant B dans le marin est inférieure à 2%, en particulier être entre 0,01% et 0,5%, plus particulièrement être entre 0,05% et 0,1%.

[0069] De façon avantageuse, un marin comprenant de telles concentrations massiques en bentonite et en polymère super absorbant B présente des propriétés rhéologiques adaptées à son évacuation.

[0070] Selon ce mode de réalisation spécifique, le procédé de l'invention peut comprendre :

- une étape d'injection de bentonite, en particulier sous forme de boue de bentonite, à travers la roue de taille du tunnelier à pression de terre, dans la chambre d'abattage du tunnelier à pression de terre ou leur combinaison, et
- une étape d'injection du polymère super absorbant B dans la chambre d'abattage du tunnelier à pression de terre ou leur combinaison.

[0071] Selon un autre aspect, l'invention porte également sur un procédé de traitement d'un marin d'un tunnelier à pression de terre, ledit procédé comprenant une étape de mélange du marin avec un polymère super absorbant,

caractérisé en ce que

le polymère super absorbant comprend une fonction acide carboxylique, et

le polymère super absorbant présente une granulométrie inférieure à 1,5 mm.

[0072] En particulier, la granulométrie du polymère super absorbant présente une granulométrie inférieure à 1,5 mm (aussi appelé polymère super absorbant B) peut être comprise entre 0,08 mm et 1,25 mm. La granulométrie du polymère super absorbant B est déterminée à sec par tamisage.

[0073] Selon un mode de réalisation, le polymère super absorbant B est choisi parmi un acide polyacrylique, un sel d'acide polyacrylique, un copolymère d'acide polyacrylique, un copolymère de polyacide D-galacturonique et de méthacrylate de méthyle et leurs mélanges, en particulier un acide polyacrylique, un sel d'acide polyacrylique et leur mélange, plus particulièrement être un sel d'acide polyacrylique.

[0074] Typiquement, le copolymère d'acide polyacrylique peut être choisi parmi un copolymère d'acide polyacrylique, de poly(N-isopropylacrylamide) et de poly([2-(méthacryloyloxy)éthyl] triméthylammonium chloride), un copolymère de poly(acide acrylique-co-acrylamide) et leur mélange.

[0075] De façon avantageuse, ces copolymères présentent des propriétés d'absorption adaptées au traitement d'un marin d'un tunnelier à pression de terre.

[0076] Typiquement, le sel d'acide polyacrylique peut être choisi parmi le polyacrylate d'ammonium, le polyacrylate d'argent, le polyacrylate de calcium, le polyacrylate de césium, le polyacrylate de chrome, le polyacrylate de cuivre, le polyacrylate de fer, le polyacrylate de lithium, le polyacrylate de magnésium, le polyacrylate de manganèse, le polyacrylate de palladium, le polyacrylate de potassium, le polyacrylate de rhodium, le polyacrylate de rubidium, le polyacrylate de sodium, polyacrylate de zinc et leurs mélanges, en particulier parmi le polyacrylate d'ammonium, le polyacrylate de calcium, le polyacrylate de cuivre, le polyacrylate de fer, le polyacrylate de magnésium, le polyacrylate de manganèse, le polyacrylate de potassium, le polyacrylate de sodium, polyacrylate de zinc et leurs mélanges, plus particulièrement est le polyacrylate de potassium.

[0077] La cinétique d'absorption de l'eau par le polyacrylate de potassium est avantageusement compatible avec le procédé de creusement de tunnel par un tunnelier à pression de terre.

[0078] Selon un mode de réalisation spécifique, le polymère super absorbant B est le polyacrylate de potassium.

[0079] Le polymère super absorbant B peut être utilisé seul ou en mélange avec un silicate naturel ou synthétique super adsorbant tel que la laponite.

[0080] Selon un mode de réalisation spécifique, le polymère super absorbant B présente une granulométrie comprise entre 2 mm et 3 mm et est le polyacrylate de potassium.

[0081] La concentration massique en polymère super absorbant B dans le marin peut être inférieure à 2%, en particulier être entre 0,01% et 0,5%, plus particulièrement être entre 0,05% et 0,1%.

[0082] De façon avantageuse, un marin comprenant une telle concentration massique en polymère super absorbant

B présente des propriétés rhéologiques adaptées à son évacuation.

[0083] Selon un mode de réalisation l'étape de mélange est réalisée dans la chambre d'abattage du tunnelier à pression de terre, dans la vis d'Archimède du tunnelier à pression de terre ou leur combinaison, en particulier dans la chambre d'abattage du tunnelier à pression de terre.

[0084] Selon ce mode de réalisation, le procédé de l'invention peut comprendre une étape d'injection du polymère super absorbant B dans la chambre d'abattage du tunnelier à pression de terre.

[0085] Le procédé de l'invention peut également comprendre, avant ou après l'étape de mélange, une étape d'injection de bentonite, en particulier sous forme de boue de bentonite, à travers la roue de taille du tunnelier à pression de terre, dans la chambre d'abattage du tunnelier à pression de terre ou leur combinaison.

[0086] Ainsi le marin peut en outre comprendre de la bentonite et la concentration massique en bentonite dans le marin peut être comprise entre 0,1% et 10%, en particulier entre 0,25% et 5%, plus particulièrement entre 0,5% et 1%.

[0087] De façon avantageuse, un marin comprenant de telles concentrations massiques en bentonite et en polymère super absorbant B présente des propriétés rhéologiques adaptées à son évacuation.

[0088] La boue de bentonite est classiquement une suspension aqueuse comprenant de la bentonite. La concentration massique en bentonite de la boue de bentonite peut être comprise entre 1% et 20%, en particulier entre 5% et 15%, plus particulièrement de 10%.

Exemples

[0089] Les exemples qui suivent permettent d'illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

Exemple 1 : Séparation d'un marin comprenant de l'eau et du sable de Fontainebleau par du polyacrylate de potassium de granulométrie comprise entre 2 mm et 3 mm.

[0090] Dans une bétonnière, de l'eau est ajoutée à du sable de Fontainebleau iso-granulaire sec issu de la carrière Sobelco (granulométrie comprise entre 0,125 mm et 0,25 mm) de sorte que le taux d'humidité du sable soit de 10%, 20% ou 30% (le taux d'humidité moyen du sable de Fontainebleau sous la nappe phréatique sur le futur tracé de la

ligne 18-3 du métro Grand Paris Express est de 25%). Le taux d'humidité est égal au ratio $\frac{(masse\ totale - masse\ sèche)}{masse\ totale}$, la masse sèche étant déterminée après séchage de la masse totale à 145°C pendant 30 minutes.

[0091] Du polyacrylate de potassium (N° CAS : 25608-12-2, fournisseur : Alquera et référence commerciale : PV-NFR1-S40D) dont la granulométrie est comprise entre 2 mm et 3 mm est ajouté au sable humide de sorte que sa concentration massique dans le sable humide est de 1%. Le taux d'humidité est mesuré au bout de 30 minutes après ajout du polyacrylate de potassium. Les résultats sont présentés dans le Tableau 1.

[Tableau 1]

Taux d'humidité du sable initial	Taux d'humidité du sable après 30 minutes
10%	3,36%
20%	3,31%
30%	5,35%

[0092] Le Tableau 1 met en évidence que le taux d'humidité du sable de Fontainebleau est fortement diminué à des valeurs inférieures ou du même ordre de grandeur que le taux d'humidité moyen du sable de Fontainebleau sec, *i.e.* 5%, en seulement 30 minutes. Cette durée est bien moins longue que les trois semaines nécessaires avec les méthodes classiques.

[0093] L'exemple 1 met donc en évidence qu'il est possible de séparer efficacement du sable de Fontainebleau et de l'eau compris dans un marin afin de valoriser le sable de Fontainebleau récupéré grâce à l'ajout du polyacrylate de potassium dont la granulométrie est comprise entre 2 mm et 3 mm en seulement 30 minutes.

Exemple 2 : Séparation d'un marin comprenant de l'eau, du sable de Fontainebleau, et de la bentonite par du polyacrylate de potassium de granulométrie comprise entre 2 mm et 3 mm.

[0094] Dans une bétonnière, de l'eau est ajoutée à du sable de Fontainebleau iso-granulaire sec issu de la carrière Sobelco (granulométrie comprise entre 0,125 mm et 0,25 mm) de sorte que le taux d'humidité du sable soit de 25%. Une suspension aqueuse de bentonite à 10% de concentration massique (fournisseur : Clariant, référence commerciale

6103319) est ajoutée de sorte que la concentration massique en bentonite dans le sable humide est 1%. Le mélange est homogénéisé pendant 5 minutes.

[0095] Du polyacrylate de potassium (N° CAS : 25608-12-2, fournisseur : Alquera et référence commerciale : PV-NFR1-S40D) dont la granulométrie est comprise entre 2 mm et 3 mm est ajouté au mélange de sorte que la concentration massique en polyacrylate de potassium dans le mélange est de 2% ou de 4%. Le taux d'humidité est mesuré chaque 30 minutes pendant 24 heures après ajout du polyacrylate de potassium. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.

[0096] Le Tableau 2 met en évidence que le taux d'humidité du sable de Fontainebleau est diminué à des valeurs du même ordre de grandeur que le taux d'humidité moyen du sable de Fontainebleau sec, i.e. 5%, en seulement 3h avec la concentration massique de 4% et en 24h avec la concentration massique de 2%. Ces durées sont bien moins longues que les trois semaines nécessaires avec les méthodes classiques.

[0097] L'exemple 2 met donc en évidence qu'il est possible de séparer efficacement du sable de Fontainebleau et de l'eau compris dans un marin comprenant également de la bentonite pour valoriser le sable de Fontainebleau grâce à l'ajout du polyacrylate de potassium dont la granulométrie est comprise entre 2 mm et 3 mm en seulement 3h.

[Tableau 2]

Concentration massique en polyacrylate de potassium	Temps après ajout du polyacrylate de potassium	Taux d'humidité du mélange sable, bentonite, polyacrylate de potassium
2%	30 minutes	14,13%
	1h	12,69%
	2h	10,80%
	3h	10,60%
	24h	6,88%
4%	30 minutes	9,12%
	1h30	7,48%
	2h	7,99%
	2h30	5,88%
	3h	5,87%

Exemple 3 : Propriétés rhéologiques d'un marin comprenant de l'eau, du sable de Fontainebleau, bentonite et polyacrylate de potassium de granulométrie inférieure à 1,5 mm.

[0098] Dans cet exemple 3, les mélanges suivants ont été réalisés dans une bétonnière :

- 12 kg de sable de Fontainebleau issu de la carrière Sobelco ayant un taux d'humidité de 25% ,
- une solution de bentonite à 10% de concentration massique (fournisseur : Clariant, référence commerciale 6103319) de sorte que les mélanges comprennent différentes concentrations massiques en bentonite, et
- un polyacrylate de potassium de granulométrie inférieure à 1,5 mm en poudre (fournisseur : Sigma Aldrich, référence : 435325) de sorte que les mélanges comprennent différentes concentrations massiques en polyacrylate de potassium.

[0099] Chaque mélange est homogénéisé pendant 5 minutes, puis subit le test slump de la norme NF EN 12350-2, juin 2019 pour déterminer son taux d'affaissement. Un marin dont le taux d'affaissement est de 100 mm à 200 mm présente des propriétés rhéologiques adaptées à son évacuation. Les mélanges et leurs résultats au test slump sont présentés dans le Tableau 3 ci-dessous.

[0100] Le Tableau 3 met en évidence que les mélanges testés présentent des propriétés rhéologiques adaptées à leur évacuation. Le mélange dont la concentration massique en bentonite est de 10% et dont la concentration massique en polyacrylate de potassium de granulométrie inférieure à 1,5 mm est de 0,1% présente un taux d'affaissement de 110 mm. Ce taux d'affaissement est le plus compatible avec l'utilisation d'un tunnelier à pression de terre.

EP 4 159 974 A1

[Tableau 3]

Concentration massique en bentonite dans le mélange	Concentration massique en polyacrylate de potassium de granulométrie inférieure à 1,5 mm	Taux d'affaissement (mm)
5%	0,1%	180
	1%	160
	0,5%	120
	0,25%	200
10%	0,25%	160
	0,1%	110

Exemple 4 : Séparation d'un marin comprenant de l'eau, du sable de Fontainebleau, bentonite et éventuellement du polyacrylate de potassium de granulométrie inférieure à 1,5 mm.

[0101] Un Marin 1 comprenant les composants suivants est produit dans une bétonnière :

- sable de Fontainebleau issu de la carrière Sobelco ayant un taux d'humidité de 25%,
- polyacrylate de potassium de granulométrie comprise entre 2 mm et 3 mm (N° CAS : 25608-12-2, fournisseur : Alquera et référence commerciale : PV-NFR1-S40D) à une concentration massique de 3%, et
- bentonite à une concentration massique de 1% (fournisseur : Clariant, référence commerciale 6103319).

[0102] Un Marin 2 comprenant les composants suivants est produit dans une bétonnière :

- sable de Fontainebleau issu de la carrière Sobelco ayant un taux d'humidité de 25%,
- polyacrylate de potassium de granulométrie comprise entre 2 mm et 3 mm (N° CAS : 25608-12-2, fournisseur : Alquera et référence commerciale : PV-NFR1-S40D) à une concentration massique de 3%,
- bentonite à une concentration massique de 1% (fournisseur : Clariant, référence commerciale 6103319), et
- polyacrylate de potassium de granulométrie inférieure à 1,5 mm (fournisseur : Sigma Aldrich, référence : 435325) à une concentration massique de 0,1%.

[0103] Chaque marin est homogénéisé pendant 15 minutes puis un échantillon est prélevé et analysé par spectroscopie de Fluorescence X pour déterminer la part d'éléments légers et la part de silicium en pourcentage dans l'échantillon analysé.

Le reste de chaque marin est tamisé à l'aide d'un tamis 2 mm pour séparer d'une part l'eau et le ou les polyacrylates de potassium et d'autre part le sable sec et la bentonite. Puis le sable sec et la bentonite sont tamisés à l'aide d'un tamis 125 μ m pour récupérer le sable sec. Un échantillon du sable sec est ensuite analysé par spectroscopie de Fluorescence X.

[0104] Le Tableau 4 présente les résultats de ces analyses par spectroscopie de Fluorescence X.

[0105] Selon le Tableau 4, le sable sec du Marin 1 et le sable sec du Marin 2 présentent des teneurs en éléments légers et en silicium très proches de celles du sable de Fontainebleau. Ceci met donc en évidence que l'ajout de polyacrylate de potassium de granulométrie comprise entre 2 mm et 3 mm permet une bonne séparation entre le sable de Fontainebleau et les autres composants des deux marins.

[0106] Le Tableau 4 met également en évidence que le polyacrylate de potassium de granulométrie inférieure à 1,5 mm améliore la séparation entre le sable de Fontainebleau et les autres composants. En effet la teneur en silicium du sable sec du Marin 2 est dans la gamme de teneur en silicium du sable de Fontainebleau. De plus, la teneur en éléments légers du sable sec du Marin 2 est très proche de la teneur en éléments légers du sable de Fontainebleau.

[Tableau 4]

Echantillon analysés	Eléments légers (%)	silicium (%)
Marin 1	72,4%	25,9%
Sable sec du Marin 1	66,5%	31,3%
Marin 2	70,6%	27,6%
Sable sec du Marin 1	64,6%	33,2%

(suite)

Echantillon analysés	Eléments légers (%)	silicium (%)
Sable de Fontainebleau pur	63% - 64%	33% - 34%

Revendications

1. Procédé de traitement d'un marin d'un tunnelier à pression de terre, le marin comprenant un matériau excavé et de l'eau, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
 - a) mélange du marin avec un polymère super absorbant pour obtenir un marin traité, et
 - b) séparation des composants du marin traité pour récupérer d'une part un matériau excavé sec et d'autre part un polymère super absorbant gonflé comprenant de l'eau,

caractérisé en ce que

le polymère super absorbant comprend une fonction acide carboxylique, et

le polymère super absorbant présente une granulométrie supérieure à 1,5 mm et inférieure ou égale à 10 mm.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le polymère super absorbant est choisi parmi un acide polyacrylique, un sel d'acide polyacrylique, un copolymère d'acide polyacrylique, un copolymère de polyacide D-galacturonique et de méthacrylate de méthyle et leurs mélanges.
3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2 dans lequel le polymère super absorbant est un sel d'acide polyacrylique choisi parmi le polyacrylate d'ammonium, le polyacrylate d'argent, le polyacrylate de calcium, le polyacrylate de césium, le polyacrylate de chrome, le polyacrylate de cuivre, le polyacrylate de fer, le polyacrylate de lithium, le polyacrylate de magnésium, le polyacrylate de manganèse, le polyacrylate de palladium, le polyacrylate de potassium, le polyacrylate de rhodium, le polyacrylate de rubidium, le polyacrylate de sodium, polyacrylate de zinc et leurs mélanges.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le matériau excavé du marin est choisi parmi du sable, de l'argile, du limon et leurs mélanges.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel, lors de l'étape a), la concentration massique en polymère super absorbant dans le marin est comprise entre 0,1% et 10%.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'étape a) de mélange est réalisée dans un malaxeur positionné à la sortie d'un tapis convoyeur du tunnelier à pression de terre, dans la chambre d'abattage du tunnelier à pression de terre, dans la vis d'Archimède du tunnelier à pression de terre ou leurs combinaisons.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'étape b) de séparation est réalisée par séparation à air, par séparation centrifuge, par séparation cyclone, par tamisage ou leurs combinaisons.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant en outre les étapes suivantes :
 - c) mise en contact du polymère super absorbant gonflé récupéré lors de l'étape b) avec une solution de pH acide et récupération d'une part du polymère super absorbant et d'autre part de l'eau, et
 - d) recyclage dans l'étape a) de tout ou partie du polymère super absorbant récupéré à l'issue de l'étape c).
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le marin comprend en outre de la bentonite et un mélange de bentonite et du matériau excavé sec est récupéré à l'issue de l'étape b) de séparation.
10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel le procédé comprend en outre une étape e) de séparation du mélange de bentonite et du matériau excavé sec pour récupérer d'une part un matériau excavé sec purifié et d'autre part la bentonite.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le marin comprend en outre un

polymère super absorbant présentant une granulométrie inférieure à 1,5 mm et un mélange du polymère super absorbant présentant une granulométrie inférieure à 1,5 mm et du polymère super absorbant gonflé est récupéré à l'issue de l'étape b) de séparation.

- 5 12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel polymère super absorbant présentant une granulométrie inférieure à 1,5 mm présente une structure chimique similaire à la structure chimique du polymère super absorbant mis en œuvre dans l'étape a) de mélange.
- 10 13. Procédé selon la revendication 11 ou la revendication 12 dans lequel le mélange du polymère super absorbant présentant une granulométrie inférieure à 1,5 mm et du polymère super absorbant gonflé subit l'étape c) pour récupérer d'une part un mélange de polymères super absorbants et d'autre part de l'eau puis tout ou partie du mélange de polymères super absorbants récupéré subit l'étape d) de recyclage.
- 15 14. Procédé selon la revendication 11 ou la revendication 12 comprenant en outre une étape f) de séparation du mélange du polymère super absorbant présentant une granulométrie inférieure à 1,5 mm et du polymère super absorbant gonflé pour récupérer le polymère super absorbant gonflé qui subit ensuite l'étape c).
- 20 15. Procédé de traitement d'un marin d'un tunnelier à pression de terre comprenant un matériau excavé et de l'eau, ledit procédé comprenant une étape de mélange du marin avec un polymère super absorbant,

caractérisé en ce que

le polymère super absorbant comprend une fonction acide carboxylique, et
le polymère super absorbant présente une granulométrie inférieure à 1,5 mm.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 21 30 6374

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	JP 2000 160152 A (TOAGOSEI CO LTD; KONOIKE CONST) 13 juin 2000 (2000-06-13) * alinéas [0001] - [0002], [0015], [0023]; figures 1-2 *	1-15	INV. E21D9/06 C02F11/148
A	JP 2006 070211 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 16 mars 2006 (2006-03-16) * alinéas [0001] - [0002], [0031]; figure 1 *	1-15	
A	JP 2015 063669 A (MAGUMA KK) 9 avril 2015 (2015-04-09) * abrégé * * alinéas [0001], [0038] - [0044]; revendication 5 *	1-15	
A	Le Frapper Patrick: "Master Système Transport Ferroviaire - Module Génie Civil: les tunneliers", / 8 janvier 2016 (2016-01-08), pages 1-26, XP055900499, Extrait de l'Internet: URL:https://www.afgc.asso.fr/app/uploads/2016/01/Fiche-technique-tunneliers.pdf [extrait le 2022-03-11] * pages 10-13 *	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) E21D C02F
1 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 14 mars 2022	Examineur Brassart, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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 antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 21 30 6374

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

14-03-2022

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2000160152 A	13-06-2000	AUCUN	
JP 2006070211 A	16-03-2006	AUCUN	
JP 2015063669 A	09-04-2015	AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Littérature non-brevet citée dans la description

- *CHEMICAL ABSTRACTS*, 25608-12-2 [0091]
[0095] [0101] [0102]