FR 3 075 801 - B1

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

11 No de publication :

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

21 Nº d'enregistrement national :

17 63001

3 075 801

(51) Int Cl⁸: **C 08 G 18/09** (2018.01), C 08 G 18/72, C 09 D 123/ 16, C 09 D 175/04, E 01 C 9/00, E 04 F 13/00, E 04 F 15/00

(12) BREVET D'INVENTION

B1

- PROCEDE DE FABRICATION D'UN LIANT A BASE DE RESINE POUR REVETEMENT A BASE DE GRANULES DE MATIERE, LIANT OBTENU ET REVETEMENT REALISE.
- 22) Date de dépôt : 22.12.17.
- (30) Priorité :

- Références à d'autres documents nationaux apparentés :
 - Demande(s) d'extension :
- 71 **Demandeur(s):** SOCIETE NOUVELLE JUXTA Société par actions simplifiée FR.

- Date de mise à la disposition du public de la demande : 28.06.19 Bulletin 19/26.
- Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 29.11.19 Bulletin 19/48.
- 66 Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

(72) Inventeur(s): MICHAUD PHILIPPE, SGRO JULIEN et DAVID ETIENNE.

- Titulaire(s): SOCIETE NOUVELLE JUXTA Société par actions simplifiée.
- (4) Mandataire(s): Cabinet LAURENT et CHARRAS.

PROCEDE DE FABRICATION D'UN LIANT A BASE DE RESINE POUR REVETEMENT A BASE DE GRANULES DE MATIERE, LIANT OBTENU ET REVETEMENT REALISE

5 Domaine technique:

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un liant à base de résine pour revêtement à base de granulés de matière, ledit liant étant constitué d'une résine polyuréthane mono-composante comportant un composant de réaction unique formé d'une partie isocyanate, un solvant et un catalyseur.

L'invention concerne également un liant à base de résine obtenu par ledit procédé, et un revêtement obtenu par un mélange de granulés de matière avec ledit liant à base de résine polyuréthane mono-composante, ledit mélange étant agencé pour être appliqué sur une surface et pour former après polymérisation dudit liant un revêtement durable, résistant aux sollicitations mécaniques et aux rayonnements ultra-violets, de bel aspect et auto-drainant.

Technique antérieure:

20

25

30

10

15

Les revêtements à granulés de matière sont largement répandus pour recouvrir un sol, un mur, un escalier, une bordure, une plage bordant un bassin, une allée, un balcon, une terrasse, une aire de jeu, etc., ces exemples d'application n'étant pas limitatifs. Ils peuvent être appliqués sur tout type de surface, aussi bien à l'extérieur qu'à l'intérieur, pour un usage aussi bien professionnel que domestique. Il existe majoritairement deux types de revêtement, à savoir des revêtements dits souples réalisés à partir de granulés de caoutchouc ou similaire d'origine naturelle, synthétique ou recyclée, ou de granulés de plastique ou similaire d'origine synthétique ou recyclée, et des revêtements dits durs réalisés à partir de granulés de minéraux ou d'autres matières dures. Ces derniers revêtements sont appelés

communément des « moquettes de pierre » ou « tapis de pierre ». Ils sont généralement fabriqués à partir de granulés de pierres naturelles à base de marbre, de granite, de quartz, ou similaire, et d'un mélange de pierres permettant de jouer avec les couleurs, ces pierres pouvant être issues par exemple de gravières ou de carrières. Ils peuvent aussi être obtenus à partir de granulés de verre ou de toute autre matière dure. Ils offrent une alternative aux revêtements de sol classiques et ont l'avantage d'être particulièrement résistants au trafic piétonnier, d'être antidérapants et d'être auto-drainants évitant ainsi la stagnation de l'eau en surface en cas de pluie. La souplesse de ce type de revêtement est fonction des caractéristiques des granulés, qui sont choisis en fonction du domaine d'application visé. A titre indicatif, on privilégie les revêtements dits souples à base de granulés de caoutchouc plus ou moins flexibles pour des applications sportives et ludiques, et les revêtements dits durs pour les autres applications.

5

10

15

20

25

30

Les granulés de matière sont agglomérés entre eux et fixés à la surface à recouvrir par un liant, appelé aussi résine liant, de préférence transparent pour ne pas ternir la couleur des granulés et pour apporter en outre de la brillance, ce liant étant particulièrement résistant au jaunissement et permettant de réaliser un revêtement sans joint ni raccord. L'utilisation d'un liant à base de résine de polyuréthane bicomposant, comprenant deux composants de réaction, à savoir une partie polyol et une partie isocyanate, est connu depuis plusieurs années comme étant une technologie fiable, accessible et peu coûteuse. Toutefois, la technique de mise en œuvre de ce type de liant est contraignante étant donné qu'elle nécessite deux opérations de mélange avant de pouvoir appliquer le revêtement. En effet, il faut procéder à un premier mélange entre les deux composants de réaction du liant dans un rapport prédéfini précis, avant d'ajouter les granulés de matière et de procéder à un second mélange pour enrober de liant lesdits granulés de matière. Une fois ces deux mélanges effectués, le mélange granulés-liant obtenu peut être appliqué sur une surface à recouvrir. Ce type de liant bi-composant présente l'avantage de polymériser à l'air et à température ambiante permettant d'obtenir après polymérisation un revêtement compact, de bel aspect, très résistant aux sollicitations mécaniques, durable dans le temps, insensible aux rayonnements ultra-violets, et auto-drainant.

Pour simplifier la technique de mise en œuvre et éviter les erreurs de mélange, les formules du liant ont évolué pour devenir des liants mono-composants, c'est-à-dire à un composant de réaction unique. Ainsi, de la partie polyol et de la partie isocyanate du liant bi-composant d'origine, il ne reste plus que la partie isocyanate. Les liants bi-composants étaient obtenus grâce à la réaction de la partie polyol sur la partie isocyanate pour former une résine polyuréthane. Les liants mono-composants, composés uniquement d'isocyanate, et le cas échéant d'additifs, forment une résine poly-urée grâce à la réaction de l'isocyanate avec l'humidité de l'air, avec ou sans ajout de catalyseur en fonction de la rapidité de prise souhaitée, et avec ou sans solvant pour fluidifier ou non le liant.

On appelle « solvant » un agent liquide qui a la propriété de dissoudre et de diluer d'autres substances (solides, liquides ou gazeuses), sans modifier chimiquement les autres substances et sans lui-même se modifier. L'adjonction d'un solvant présente ici l'avantage de pouvoir contrôler et modifier la viscosité du liant qui conditionne la mise en œuvre du mélange « granulés-liant » et sa facilité à être appliqué sur une surface à recouvrir. Il a également l'avantage d'être volatil, ayant pour effet d'entrainer avec lui le gaz généré au cours de la réaction de polymérisation, et de permettre à la fois un séchage plus rapide et l'absence de bulles à la surface du revêtement. Or les solvants connus sont majoritairement des solvants inflammables. C'est pourquoi on a cherché tout d'abord des solutions de liant mono-composant sans solvant pour éviter ce risque.

Le choix d'un liant mono-composant sans solvant semblait par conséquent constituer le mode préférentiel du fait de l'absence de solvant. Des essais effectués en laboratoire ont donné des résultats concluants. Néanmoins, des essais en situation réelle sur chantier ont démontré que la formule de liant mono-composant sans

solvant n'était pas fiable pour des températures supérieures à des températures ambiantes, c'est-à-dire supérieures à 25°C. En effet, dans des conditions de température « extrême » (jusqu'à 45°C) avec une humidité relative extrême (HR jusqu'à 90%), la formule de liant mono-composant sans solvant réagit rapidement et mousse. La réaction entre l'isocyanate et les molécules d'eau contenues dans l'air à ces conditions extrêmes génère du gaz qui n'a pas le temps de s'échapper et reste prisonnier du liant. On a ainsi constaté que les bulles de gaz contenues dans le liant remontent à la surface du revêtement, restent en surface et créent un état de surface cloqué. Le revêtement ainsi obtenu est par conséquent recouvert de bulles, ce qui est inacceptable. Suite à ce constat d'échec, le choix d'un liant mono-composant sans solvant a été abandonné.

On a ensuite cherché d'autres solutions de liant mono-composant avec solvant, mais en prenant soin de sélectionner des solvants ininflammables. Différents essais de formulations ont été effectués avec différents solvants ininflammables connus tels qu'à titre d'exemples le diméthylsulfoxyde (DMSO), le NOVEXPANSTMN90 (solvant à base de 1,2 trans-dichloroéthylène), le NOVEXPANSTM N11B (solvant à base de succinate de diméthyle), etc. pour remplacer le solvant inflammable contenu dans le liant mono-composant mais sans résultat acceptable. En effet, le problème principal rencontré avec les solvants ininflammables réside justement dans le fait qu'ils sont très peu volatils. Leur faible volatilité ne leur permet pas d'évacuer le gaz généré au cours de la réaction de polymérisation de la résine. Ainsi, les résultats obtenus sont décevants, au même titre qu'un liant mono-composant sans solvant comme décrit ci-dessus.

In fine, le choix d'un liant mono-composant avec solvant inflammable s'est révélé être la meilleure solution. On a en effet constaté que, grâce à d'adjonction d'un solvant, le liant mono-composant obtenu est plus fluide, se travaille mieux, ne mousse pas et donne en outre des résultats supérieurs aux liants bi-composants traditionnels et au liant mono-composant sans solvant. Des essais en situation réelle

sur chantier ont permis de vérifier ces bons résultats obtenus en laboratoire, à savoir l'obtention d'un revêtement de sol de grande qualité aussi bien esthétique que mécanique, au moyen d'une formule de liant mono-composant avec solvant qui a été utilisée dans des conditions de température et d'humidité relative sévères : jusqu'à 45°C et jusqu'à 90% HR.

C'est ainsi qu'on trouve à ce jour de nombreux liants à base de résine monocomposant avec solvant inflammable, commercialisés pour des applications dans le domaine du revêtement de sol à partir de granulés de matière. Les solvants contenus dans ces liants peuvent être à titre d'exemple de l'acétone, du méthyléthylcétone, du xylène, du n-butyl-acétate, etc.

Bien qu'il ait été prouvé que le liant mono-composant avec solvant était un produit efficace pour ce type d'applications, il n'en demeure pas moins qu'il possède un défaut majeur lié à la présence de solvant inflammable. Ce solvant, indispensable à la mise en œuvre du liant mono-composant et aux bons résultats obtenus, a l'inconvénient majeur d'être inflammable et de dégager une légère odore désagréable. Par conséquent, sa mise en œuvre comporte des risques d'hygiène et de sécurité pour les opérateurs compte tenu de la toxicité des substances et du risque incendie. Ces risques sont aggravés si l'application du revêtement comportant ce type de liant est effectuée à l'intérieur d'un local dans un milieu fermé en partie ou en totalité.

Les solutions actuelles de liant mono-composant sans solvant ou avec solvant inflammable ou ininflammable ne donnent donc pas satisfaction.

Exposé de l'invention:

5

10

15

20

25

30

La présente invention vise à pallier ces inconvénients en proposant un liant à base de résine mono-composant avec solvant, sans danger pour les opérateurs même lorsque

l'application est effectuée en milieu clos, permettant une mise en œuvre et une application aisée, dans des conditions de température et d'humidité relativement sévères : au-delà de 35°C et jusqu'à 45°C, avec une humidité relative jusqu'à 90%, sans bullage, ni défaut d'aspect à la surface dudit revêtement obtenu, tout en garantissant de meilleures performances esthétiques et mécaniques du revêtement obtenu que les solutions actuellement connues. L'invention a pour but également de permettre d'une part de répondre aux nouvelles règlementations en matière de santé publique, et d'autre part d'obtenir une résine transparente, durable et résistante aux rayonnements ultra-violets, sans aucun défaut d'aspect, particulièrement adaptée aux applications dans le domaine du revêtement de sol à base de granulés de matière, et ce quelle que soit la nature desdites granulés.

Dans ce but, l'invention concerne un procédé de fabrication d'un liant tel que défini en préambule, caractérisé en ce que l'on utilise un solvant ininflammable et non toxique constitué par un agent de nettoyage 2,5,7,10-TetraOxaUndecane (TOU), en ce que l'on ajoute par mélange ledit solvant en masse dans ladite partie isocyanate pour former ladite résine polyuréthane mono-composante, en ce que l'on conditionne ladite résine polyuréthane mono-composante, et en ce que l'on obtient un liant à base de résine polyuréthane mono-composante ininflammable et non toxique, transparente, ayant un bon comportement même dans des conditions d'utilisation extrêmes de température jusqu'à 45°C et d'humidité relative jusqu'à 90% permettant de mélanger ledit liant à des granulés de matière dans un rapport prédéfini, d'appliquer ledit mélange sur une surface à recouvrir aussi bien en extérieur qu'en intérieur, ledit liant étant agencé pour polymériser à l'air et à température ambiante pour lier lesdits granulés de matière entre eux et à ladite surface recouverte et pour former, après polymérisation, un revêtement durable, résistant aux sollicitations mécaniques et aux rayonnements ultra-violets, de bel aspect et auto-drainant.

L'on peut ajouter ledit 2,5,7,10-TetraOxaUndecane (TOU) à hauteur d'au plus 25% en masse et préférentiellement d'au plus 15% en masse avec un minimum de 1% en masse de ladite résine.

L'on peut également utiliser avantageusement un catalyseur non toxique exempt de mercure agencé pour faire réagir les fonctions isocyanates dudit composant de réaction unique en présence de molécules d'eau contenues dans l'air ambiant. On peut choisir un catalyseur conventionnel exempt de mercure, à base de métal choisi dans le groupe comprenant l'étain, le plomb, le zinc, le bismuth, le cadmium, de l'antimoine, l'aluminium, le zirconium, pris seul ou en combinaison.

De manière préférentielle, on choisit un catalyseur à base de sel d'étain parmi les composés du dibutylétain, et de préférence parmi le groupe comprenant le diacétate de dibutylétain, le dilaurate de dibutylétain, et on ajoute ledit catalyseur à base de sel d'étain à hauteur d'au moins 200 ppm et d'au plus 5000 ppm, et de préférence d'au plus 300 ppm de ladite résine.

En fonction des variantes de réalisation, on peut ajouter dans ladite résine polyuréthane mono-composante au moins un additif choisi parmi un absorbeur de rayonnements ultra-violets à hauteur de 0,1 à 4% en masse, un stabilisateur de lumière à hauteur de 0,1 à 2% en masse. On peut également ajouter dans ladite résine polyuréthane mono-composante au moins un additif complémentaire choisi parmi un absorbeur d'humidité à hauteur de 0,1 à 3% en masse, un antioxydant à hauteur de 0,1 à 2% en masse.

25

15

20

Dans une forme préférée de l'invention, on sélectionne, pour ladite partie isocyanate, au moins un polyisocyanate aliphatique ayant trois fonctions isocyanates, représentant au moins 40% en masse et préférentiellement au moins 65% en masse avec un maximum de 99% en masse de ladite résine, choisi dans le groupe

comprenant un trimère de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI), un trimère de l'IPDI, un trimère du PDI, seul ou en combinaison.

En fonction des variantes de réalisation, on peut ajouter dans ladite partie isocyanate au moins un autre polyisocyanate aliphatique ayant deux ou plus de fonctions isocyanates, représentant au plus 60% en masse et préférentiellement au plus 35% en masse de ladite résine, choisi dans le groupe comprenant par exemple un biuret du HDI, un polymère du HDI, seul ou en combinaison.

On peut également choisir en partie ou en totalité au moins un polyisocyanate aliphatique biosourcé pour fabriquer un liant à tendance écologique.

Le but de l'invention est également atteint par un liant obtenu selon le procédé de fabrication décrit ci-dessus, par un revêtement de surface avantageusement obtenu par mélange dudit liant et de granulés de matière dans un rapport compris entre 1/20 et 1/5.

En fonction des applications, les granulés de matière peuvent être choisis dans des matières souples comprenant les caoutchoucs d'origine naturelle, synthétique et recyclée, les plastiques d'origine synthétique et recyclée, utilisées seules ou mélangées. Ils peuvent également être choisis dans des matières dures comprenant le marbre, le granite, le quartz, le verre, utilisées seules ou mélangées.

Le revêtement de surface obtenu peut former au choix un revêtement d'un seul tenant et sans raccord appliqué directement sur une surface à recouvrir, ou un revêtement de surface en plaques agencées pour être posées sur une surface à recouvrir.

Description de l'invention et de ses variantes :

5

15

20

De manière tout à fait fortuite, des essais de formulation de liant mono-composant ont été effectués avec un agent de nettoyage, le 2,5,7,10-TetraOxaUndecane, connu sous la dénomination « TOU », utilisé comme solvant pour des compositions de polyuréthane en dispersion. Ce produit a l'avantage d'être ininflammable, donc a priori peu volatil. Il est connu pour avoir un pouvoir dissolvant extrêmement élevé et un bon profil toxicologique et éco-toxicologique. Le TOU est par exemple un remplacement du NMP ou N-méthyl-pyrrolidone, qui est un amide cyclique souvent utilisé en tant que solvant organique. La publication WO 2016/144756 A1 divulgue l'utilisation de l'agent TOU comme primaire d'accrochage, et la publication WO 2017/1088072 A1 divulgue l'utilisation de l'agent TOU comme solvant pour des compositions de polyuréthane en dispersion.

5

10

15

20

25

30

Or, lors de ces essais fortuits, il a été découvert de manière surprenante et inattendue qu'en substituant l'agent TOU au solvant inflammable habituel en masse dans une résine polyuréthane mono-composante, le liant obtenu a un bon comportement et produit les effets techniques escomptés même pour des températures supérieures à des températures ambiantes, c'est-à-dire supérieures à 25°C. En effet, dans des conditions de température « extrême » (jusqu'à 45°C) avec une humidité relative extrême (HR jusqu'à 90%), la formule de liant mono-composant avec le TOU comme solvant ininflammable ne mousse pas. On a en effet constaté que le TOU est suffisamment volatil pour entraîner avec lui le gaz généré au cours de la réaction de polymérisation et éviter ainsi toute formation de bulle à la surface du revêtement. En outre, le liant obtenu est ininflammable, non toxique, de qualité homogène, transparent, d'une viscosité adaptée à l'application de revêtement envisagée, facile à travailler à température ambiante, en toute sécurité pour les opérateurs aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur.

Les essais ont ainsi démontré qu'il était tout à fait possible d'obtenir un liant monocomposant avec l'agent TOU comme solvant ininflammable, et que le liant obtenu permettait d'aboutir à des résultats comparables voire supérieurs à ceux obtenus dans les mêmes conditions de température et d'humidité relative que les liants monocomposants avec solvant inflammable.

L'invention concerne donc un liant composé d'une résine mono-composante dite « poly-urée » agencée pour créer des liaisons urées en polymérisant, mais appelée dans la suite de la description « résine polyuréthane » qui est le terme générique communément employé, ainsi qu'un procédé de fabrication dudit liant. Le liant obtenu après polymérisation est transparent, durable et résistant aux sollicitations mécaniques et aux rayonnements ultra-violets. Le liant de l'invention est réticulé grâce la réaction de l'humidité contenue dans l'air ambiant sur la seule partie isocyanate qui constitue ladite résine mono-composante.

5

10

15

20

25

Cette résine polyuréthane mono-composante comprend un ou plusieurs isocyanates aliphatiques. Elle inclut également un solvant ininflammable : le TOU. Enfin, elle contient de manière préférentielle un catalyseur pour limiter son temps de prise. Elle peut en outre contenir un ou plusieurs additifs, comme expliqué plus loin, pour ajouter des propriétés audit liant.

Le liant de l'invention est mélangé, selon un rapport défini, à des granulés de matière choisis en fonction du type de revêtement à réaliser, qui peuvent être des granulés de matière souple telle que le caoutchouc ou des granulés de matière dure telle que la pierre, comme expliqué en détail dans l'état de l'art. Ce rapport défini peut être compris entre 1/20 et 1/5, sans que cette plage ne soit limitative. Le mélange obtenu peut être ensuite appliqué sur une surface à recouvrir pour réaliser un revêtement de surface d'un seul tenant et sans raccord, qui va polymériser naturellement à l'air ambiant. Le mélange obtenu peut aussi être coulé dans un moule pour former des plaques de revêtement de surface qu'il suffira de poser avec ou sans colle sur une surface à recouvrir en fonction du type de revêtement à réaliser.

La résine polyuréthane mono-composante de la présente invention comporte un composant de réaction unique formé de sa seule partie isocyanate qui réticule grâce à ses fonctions isocyanates lesquelles vont réagir avec les molécules d'eau contenues dans l'air ambiant. Elle comprend à cet effet un ou plusieurs isocyanates aliphatiques et de préférence au moins un polyisocyanate aliphatique. Les polyisocyanates sont des composants ayant deux ou plus de fonctions isocyanates. Dans la présente invention, la résine est composée préférentiellement d'un polyisocyanate aliphatique ayant trois fonctions isocyanates (f=3), représentant au moins 40% en masse et de préférence au moins 65% en masse avec un maximum de 99% en masse de ladite résine. Le polyisocyanate aliphatique peut être le seul composé isocyanate, ou il peut être combiné avec d'autres polyisocyanates aliphatiques ayant deux ou plus de fonctions isocyanates (f>=2), tels que par exemple le trimère de l'IPDI, le trimère du PDI, synthétique ou biosourcé, le biuret du HDI, le polymère du HDI, etc. représentant au plus 60% en masse et préférentiellement au plus 35% en masse de ladite résine.

De manière préférentielle, la résine polyuréthane mono-composante selon l'invention nécessite un catalyseur qui a pour fonction d'accélérer la réaction des fonctions isocyanates du composant de réaction unique avec les molécules d'eau présentent dans l'air pour former des liaisons urées. On choisira un catalyseur, exempt de mercure au vu de sa toxicité, par exemple mais non exclusivement un catalyseur métallique choisi dans un groupe comportant l'étain, le plomb, le zinc, le bismuth, le cadmium, l'antimoine, l'aluminium, le zirconium, pris seul ou en combinaison, cette liste n'étant pas exhaustive. Le choix du catalyseur non toxique peut s'étendre à tout autre catalyseur non métallique connu de l'homme du métier. On préférera un catalyseur à base d'étain, notamment les composés de dibutylétain, et de manière préférentielle le dibutylétain diacétate ou le dibutylétain dilaurate. Le catalyseur est inclus à hauteur d'au moins 200 ppm et d'au plus 5000 ppm de la résine et plus préférentiellement à hauteur d'au plus 300 ppm de ladite résine.

Ladite résine polyuréthane mono-composante contient un solvant ininflammable : le 2, 5, 7, 10-tetraoxaundecane (TOU). Il est intégré à hauteur d'au plus 25% en masse et préférentiellement d'au plus 15% en masse avec un minimum de 1% en masse de ladite résine.

5

10

15

20

Optionnellement, la résine polyuréthane mono-composante selon l'invention peut inclure divers additifs. Par exemple, des absorbeurs UV (Ultra-Violet) peuvent être utilisés pour améliorer la résistance aux expositions extérieures du liant. Les absorbeurs UV généralement reconnu dans l'art sont convenables pour l'invention, tels qu'à titre d'exemple ceux commercialisés sous la marque Tinuvin® 312, sans que cet exemple ne soit limitatif. La quantité d'absorbeur UV est préférentiellement comprise entre 0,1 et 4% en masse de ladite résine.

Il est également possible d'utiliser un stabilisateur de lumière appelé HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) à la place ou en combinaison avec l'absorbeur UV. Il contribue à la photo stabilisation de la résine polyuréthane mono-composante en piégeant les radicaux alkoxy et hydroxy qui sont produits par la dissociation des hydroperoxydes. Les stabilisateurs HALS généralement reconnus dans l'état de l'art sont convenables pour l'invention, tels qu'à titre d'exemple ceux commercialisés sous la marque Chisorb® 292, sans que cet exemple ne soit limitatif. La quantité de HALS souhaitée se situe de préférence entre 0,1 et 2% en masse de ladite résine.

25

De plus, d'autres additifs peuvent éventuellement être intégrés dans la résine polyuréthane mono-composante comme les absorbeurs d'humidité et les antioxydants etc. Les produits conventionnels de ces catégories de produits reconnus dans l'état de l'art peuvent convenir dans l'invention pour améliorer les propriétés finales du liant. Les absorbeurs d'humidité sont préférentiellement inclus entre 0,1 et 3% en masse de ladite résine, et les antioxydants entre 0,1 et 2% en masse de ladite résine.

La viscosité de la résine polyuréthane mono-composante obtenue, avant le mélange avec les granulés de matière, est maintenue à une viscosité spécifique. La viscosité est mesurée sur un viscosimètre Brookfield RVT avec le mobile 2 à une vitesse de 10 tours par minute. Sa viscosité est maintenue dans un intervalle de 400 à 2000 mPa/s à 23°C et préférentiellement entre 500 et 2000 mPa/s à 23°C.

5

10

15

20

25

La viscosité de la résine polyuréthane mono-composante est importante pour l'application visée : une viscosité trop faible ne permettra pas un enrobage suffisant des granulés de matière, tandis qu'une viscosité trop élevée engendrera une difficulté pour l'opérateur d'étaler correctement son mélange sur la surface à recouvrir.

La résine polyuréthane mono-composante telle que décrite constitue ainsi le liant selon l'invention. Ce liant est conditionné dans un contenant. Le liant doit rester transparent, à savoir qu'il ne doit pas jaunir avec le temps sous l'effet du rayonnement des UV. Il est destiné à être mélangé sur le chantier avec des granulés de matière dans une proportion définie, par exemple dans un rapport compris entre 1/20 et 1/5, en fonction du type de revêtement à réaliser, sans que cette plage ne soit limitative. Le mélange obtenu est ensuite déposé et appliqué sur une surface à recouvrir d'un seul tenant et sans raccord. Le temps de travail du mélange granulésliant est estimé entre 40mn et 1h. Le liant polymérise naturellement à la température ambiante en agglomérant les granulés de matière entre eux et en les fixant solidairement à la surface recouverte par ledit mélange. Il forme ainsi un revêtement uniforme, durci, avec ou non une certaine souplesse en fonction du type de granulés de matière, très solide, résistant aux sollicitations mécaniques, aux intempéries et aux rayons ultra-violets, et auto-drainant. La réticulation s'effectue correctement à des températures comprises entre 5°C et 35°C, voire supérieures à 35°C et jusqu'à 45°C permettant de travailler en plein été, sans rencontrer de difficulté, et ce même dans des conditions d'humidité relative extrêmes jusqu'à 90% HR. Le niveau de gélification du revêtement, c'est-à-dire un revêtement hors poussière et accessible

avec prudence, est d'environ 12h après la pose à température ambiante, et le temps de durcissement définitif est de 7 jours après la pose.

Formule de base

5

Pour que le liant à base de résine dure dans le temps, il est courant d'intégrer des additifs notamment afin de le protéger contre le jaunissement sous l'effet prolongé des rayonnements ultra-violets émis par le soleil.

Deux variantes de formulation de la résine selon l'invention sont décrites ci-après : une première variante de résine sans additif et une seconde variante de résine intégrant des additifs.

Formulation de la résine sans additif

15

25

- 91,91 g de trimère de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI), 8 g de 2, 5, 7, 10-tetraoxaundecane (TOU) et 0,09 g de dilaurate de dibutylétain sont introduits dans le réacteur de production.
- La température du mélange est portée à 40°C.
- 20 Le mélange est agité pendant 2h sous vide.
 - Le produit est ensuite conditionné.

Comme énoncé, le mélange est chauffé à une température 40°C afin de diminuer sa viscosité et d'obtenir un mélange de qualité après environ 2h d'agitation. Toutefois, l'étape de chauffage est optionnelle. En effet, la formulation décrite ci-dessus peut se passer de l'étape de chauffage mais, dans ce cas, l'étape d'agitation du mélange durera quelques heures de plus.

Formulation de la résine avec additifs

5

15

20

- 91,57 g de trimère de l'hexaméthylène diisocyanate sont introduits dans le réacteur de production avec les additifs suivants : 0,37 g de Chisorb 1010 (pentaerythritol tetrakis(3-(3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate)) et 0,28 g de Chisorb 1033 (2-ethyl-2'-ethoxyoxanilidine).
 - La température du mélange est portée à 85°C.
 - Le mélange est agité pendant 4h sous vide.
 - Le chauffage est descendu à 50°C.
- Ensuite, 0,28 g de Chisorb 292 (0,232 g de bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebacate et 0,058 g de methyl 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl sebacate), 0,09 g de dilaurate de dibutylétain et 7,41 g de 2, 5, 7, 10-tetraoxaundecane (TOU) sont ajoutés au mélange dans le réacteur à 50°C.
 - L'agitation du mélange continue pendant environ 30 minutes avant un dégazage d'au moins 30 minutes sous agitation.
 - Le produit est conditionné.

Il existe des variantes dans le choix des additifs qui ne seront pas décrits et qui sont accessibles à l'homme du métier. Les formulations décrites ci-dessous avec les additifs indiqués sélectionnés constituent des formulations préférées de l'invention.

Tableaux des essais comparatifs réalisés

<u>Tableau 1 – Intérêt du solvant dans un liant selon l'invention mélangé à des granulés</u>

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5	
	Avec solvant	Sans solvant	Avec solvant	Sans solvant	Avec solvant	
	ininflammable		inflammable		ininflammable	
Résine (composition pour 100 grammes)					_	
Tolonate HDT- LV	91,57	98,90	-	-	98,90	Γ
Tolonate HDT-LV2	-	-	90,90	98,90	-	
Desmodur eco	-	-	-	-	-	T
N7300						
TOU	7,41	-	-	-	-	T
Additif OF	-	-	8,0	-	-	T
DMSO	-	-	-	-	8,0	T
Tinuvin 312	0,28	0,3	0,3	0,3	0,3	T
Irganox 1010	0,37	0,4	0,4	0,4	0,4	
Chisorb 292	0,28	0,3	0,3	0,3	0,3	T
PC CAT T-12 N	0,09	0,1	0,1	0,1	0,1	T
Clarté	Transparent	Transparent	Transparent	Transparent	Transparent	T
Bullage à 23°C	Non	Non	Non	Non	Non	Γ
Bullage à 45°C	Faible	Très important	Faible	Important	Important	Γ

Exemple 1:

Il s'agit d'une résine polyuréthane mono-composante selon l'invention comportant majotairement des polyisocyanates aliphatiques constituées par le Tolonate™ HDT-LV qui est un trimère de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) à hauteur de 91,57g, le solvant ininflammable TOU de l'invention à hauteur de 7,41g, un catalyseur à base d'étain le Dibutyltindilaurate PC CAT T-12 à hauteur de 0.09g et des additifs à hauteur de 0.93g.

Exemple 2:

Il est le pendant de l'exemple 1 mais sans le solvant ininflammable de l'invention.

Exemple 3:

5

20

Il s'agit d'une résine polyuréthane mono-composante comportant majotairement des polyisocyanates aliphatiques constituées par le Tolonate™ HDT-LV2 qui est un trimère de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) à hauteur de 90,90g, un solvant inflammable classique Additif OF à hauteur de 8g, un catalyseur à base d'étain le

Dibutyltindilaurate PC CAT T-12 à hauteur de 0.1g et des additifs à hauteur de 1g.

Exemple 4:

Il est le pendant de l'exemple 3 mais sans le solvant inflammable classique.

Exemple 5:

Il s'agit d'une résine polyuréthane mono-composante comportant majotairement des polyisocyanates aliphatiques constituées par le TolonateTM HDT-LV (comme les exemples 1 et 2) à hauteur de 98,90g, un solvant ininflammable classique le diméthylsulfoxyde DMSO à hauteur de 8g, un catalyseur à base d'étain le Dibutyltindilaurate PC CAT T-12 à hauteur de 0.1g et des additifs à hauteur de 1g.

Exemples 6 et 7:

Chacun de ces exemples concerne une résine polyuréthane mono-composante selon l'invention comportant une part de polyisocyanates aliphatiques constituée par le Tolonate™ HDT-LV qui est un trimère de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) à hauteur respectivement de 43,88g et de 81,91g, et une part de polyisocyanates biosourcées constituée par le Desmodur® eco N7300 à hauteur respectivement de 45g et de 10g, le solvant ininflammable TOU de l'invention à hauteur respectivement de

10,55g et de 8g, un catalyseur à base d'étain le Dibutyltindilaurate PC CAT T-12 à hauteur de 0.09g et des additifs à hauteur respectivement de 1g.

Le produit Desmodur N 7300 est un pentaméthylène diisocyanate (PDI) biosourcé, étant donné que sa matière première est un amidon de maïs non alimentaire. L'ajout d'une part d'isocyanates biosourcés dans la résine polyuréthane mono-composante selon l'invention permet de tendre vers un liant écologique, qui apporte un avantage supplémentaire au liant non toxique de l'invention.

5

20

Le tableau 1 ci-dessus illustre l'impact du solvant sur l'aspect final de la résine polyuréthane mono-composante après polymérisation et donc sur l'aspect final du revêtement obtenu. On observe avec les exemples 2 et 4 sans solvant des problèmes de bullage importants. Ces exemples 2 et 4 démontrent ainsi l'utilité d'intégrer un solvant dans une résine polyuréthane mono-composante pour l'application visée. En effet, pour des températures élevées notamment en période estivale, l'ajout d'un solvant permet d'obtenir une résine transparente non bullée. Ainsi, les résines avec solvant peuvent être employées en extérieure peu importe la période de l'année.

L'exemple 5 comportant comme solvant le DMSO montre que même avec un solvant ininflammable de base, la résine polyuréthane mono-composante obtenue n'est pas assurée d'être exempte de bullage. Bien qu'ayant un bullage moins important que celui observé avec les exemples 2 et 4, l'exemple 5 ne garantit aucunement la possibilité d'avoir un revêtement non bullé.

Les exemples 1 et 3 sont très proches l'un de l'autre. Même dans des conditions extrêmes (température de 45°C avec une humidité relative de 90%), la résine polyuréthane mono-composante obtenue n'est que très faiblement bullée et possède un aspect de surface correct. L'exemple 1 a l'avantage de contenir un solvant ininflammable, contrairement à l'exemple 3, ce qui permet de réduire la toxicité de la résine sans perdre en qualité sur le revêtement fini.

<u>Tableau 2 – Résistance à la flexion du revêtement obtenu issu du mélange « granulés</u> de marbre et liant »

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 6	Exemple 7
Force de flexion en N (Norme NF- T51-001)	89	76	55	99	91

Les exemples 1, 2, 3, 6 et 7 sont les mêmes pour les tableaux 1 et 2.

La résine polyuréthane mono-composante de l'exemple 2 est logiquement celle qui confère au revêtement de sol une résistance à la flexion la plus grande étant donné son absence de solvant. Or, les exemples 1, 6 et 7 contenant le solvant ininflammable TOU selon l'invention démontrent tout le contraire.

L'exemple 3, qui comporte un solvant inflammable classique dans les mêmes proportions que l'exemple 1, présente une résistance à la flexion bien inférieure à celle de l'exemple 2 sans solvant.

Ces essais comparatifs permettent de confirmer les effets techniques surprenants apportés par l'agent de nettoyage TOU utilisé comme solvant ininflammable dans une résine polyuréthane mono-composante destinée à former un liant pour un revêtement à base de granulés de matière.

20

15

5

<u>Tableau 3 : Validation d'un liant selon l'invention mélangé à des granulés de caoutchouc type EPDM</u>

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	
Résine (composition pour 100 grammes)				
Tolonate HDT-LV	91,57	65,78	45,78	
Tolonate X Flo 100	-	25,78	45,78	
TOU	7,41	7,41	7,41	
Irganox 1010	0,37	0,38	0,38	
Tinuvin 312	0,28	0,28	0,28	
Chisorb 292	0,28	0,28	0,28	
PC CAT T-12 N	0,09	0,09	0,09	
Clarté	Transparent	Transparent	Transparent	
Bullage à 23°C	Non	Non	Non	
Bullage à 45°C	Faible	Faible	Faible	

5

Remarque : L'exemple 1 du tableau 1 et l'exemple 1 du tableau 3 sont identiques. Cela permet de montrer qu'une même formule de liant peut être utilisée pour des granulés de matériau dur comme les granulés de marbre mais également pour des granulés de matériau souple comme les granulés d'EPDM.

10

15

Les exemples 2 et 3 sont d'autres formules de liant selon l'invention comportant une part de polyisocyanates aliphatiques à trois fonctionnalités (f=3), constituée par le TolonateTM HDT-LV qui est un trimère de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) à hauteur respectivement de 65,78g et de 45,78g, et une part de polyisocyanates aliphatiques à deux ou plus de fonctionnalités (f>=2), constituée par le TolonateTM X-Flo 100 à hauteur respectivement de 25,78g et de 45,78g, le solvant ininflammable TOU de l'invention à hauteur respectivement de 7,41, un catalyseur à base d'étain le Dibutyltindilaurate PC CAT T-12 à hauteur de 0.09g et des additifs à hauteur respectivement de 0,94g. L'ajout d'un polyisocyanate aliphatique complémentaire

ayant un nombre de fonctions isocyanates différent de trois permet notamment de modifier la dureté de la résine en fonction du revêtement à réaliser. Ces deux exemples permettent de démontrer la polyvalence du liant selon l'invention.

5 Matières utilisées

10

15

20

Désignation	Description
Tolonate HDT-LV	Polyisocyanate aliphatique à faible viscosité (f=3)
Tolonate HDT-LV2	Polyisocyanate aliphatique à très fiable viscosité (f=3)
Tolonate X FLO 100	Polyisocyanate aliphatique à très fiable viscosité (f>= 2)
Desmodur eco N7300	Pentaméthylène diisocyanate (PDI) biosourcé (f=3)
TOU	2,5,7,10-TetraOxaUndecane
Additif OF	Solvant pour polyuréthane
DMSO	Solvant polaire organique
Tinuvin 312	Anti-UV
Irganox 1010	Anti-oxydant
Chisorb 292	Stabilisateur HALS
PC CAT T-12 N	Dilaurate de dibutylétain

Ainsi, il ressort clairement de cette description que l'invention permet d'atteindre les buts fixés, à savoir un liant pour revêtement à base de granulés de matière, ininflammable, non toxique, transparent, insensible aux rayonnements ultra-violets, facile à mettre en œuvre, à mélanger et à appliquer, conservant un bon comportement même dans des conditions d'utilisation extrêmes de température et d'humidité relative, et permettant la réalisation de revêtements de haute qualité mécanique et esthétique. Le liant de l'invention peut ainsi constituer un liant dit universel compatible avec tout type de granulés de matière qu'ils soient souples ou durs, pouvant être appliqué aussi bien en extérieur qu'en intérieur.

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation décrits mais s'étend à toute modification et variante évidentes pour un homme du métier.

Revendications

5

10

15

20

- 1. Procédé de fabrication d'un liant à base de résine pour revêtement à base de granulés de matière, ledit liant étant constitué d'une résine polyuréthane mono-composante comportant un composant de réaction unique formé d'une partie isocyanate, un solvant et un catalyseur, <u>caractérisé</u> en ce que l'on utilise un solvant ininflammable et non toxique constitué par un agent de nettoyage 2,5,7,10-TetraOxaUndecane (TOU), en ce que l'on ajoute par mélange ledit solvant en masse dans ladite partie isocyanate pour former ladite résine polyuréthane mono-composante, en ce que l'on conditionne ladite résine polyuréthane mono-composante, et en ce que l'on obtient un liant à base de résine polyuréthane mono-composante ininflammable et non toxique, transparente, ayant un bon comportement même dans des conditions d'utilisation extrêmes de température jusqu'à 45°C et d'humidité relative jusqu'à 90% permettant de mélanger ledit liant à des granulés de matière dans un rapport prédéfini, d'appliquer ledit mélange sur une surface à recouvrir aussi bien en extérieur qu'en intérieur, ledit liant étant agencé pour polymériser à l'air et à température ambiante pour lier lesdits granulés de matière entre eux et à ladite surface recouverte et pour former, après polymérisation, un revêtement durable, résistant aux sollicitations mécaniques et aux rayonnements ultra-violets, de bel aspect et auto-drainant.
- 2. Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute ledit 2,5,7,10-TetraOxaUndecane (TOU) à hauteur d'au plus 25% en masse et préférentiellement d'au plus 15% en masse avec un minimum de 1% en masse de ladite résine.
- 3. Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un catalyseur non toxique exempt de mercure agencé pour faire réagir

les fonctions isocyanates dudit composant de réaction unique en présence de molécules d'eau contenues dans l'air ambiant.

- 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on choisit un catalyseur conventionnel exempt de mercure, à base de métal choisi dans le groupe comprenant l'étain, le plomb, le zinc, le bismuth, le cadmium, de l'antimoine, l'aluminium, le zirconium, pris seul ou en combinaison.
- 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on choisit un catalyseur à base de sel d'étain parmi les composés du dibutylétain, et de préférence parmi le groupe comprenant le diacétate de dibutylétain, le dilaurate de dibutylétain.
 - 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on ajoute le catalyseur à base de sel d'étain à hauteur d'au moins 200 ppm et d'au plus 5000 ppm, et de préférence d'au plus 300 ppm de ladite résine.
 - 7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute dans ladite résine polyuréthane mono-composante au moins un additif choisi parmi un absorbeur de rayonnements ultra-violets à hauteur de 0,1 à 4% en masse, un stabilisateur de lumière à hauteur de 0,1 à 2% en masse.
 - 8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute dans ladite résine polyuréthane mono-composante au moins un additif complémentaire choisi parmi un absorbeur d'humidité à hauteur de 0,1 à 3% en masse, un antioxydant à hauteur de 0,1 à 2% en masse.
 - 9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on sélectionne, pour ladite partie isocyanate, au moins un polyisocyanate aliphatique ayant trois fonctions isocyanates, représentant au moins 40% en masse et préférentiellement au moins 65% en masse avec un maximum de 99% en masse de ladite résine, choisi dans le groupe comprenant un trimère de

10

5

15

20

25

l'hexaméthylène diisocyanate (HDI), un trimère de l'IPDI, un trimère du PDI, seul ou en combinaison.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'on ajoute dans ladite partie isocyanate au moins un autre polyisocyanate aliphatique, ayant deux ou plus de fonctions isocyanates, représentant au plus 60% en masse et préférentiellement au plus 35% en masse de ladite résine, choisi dans le groupe comprenant par exemple un biuret du HDI, un polymère du HDI, seul ou en combinaison.

10

5

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on choisit en partie ou en totalité au moins un polyisocyanate aliphatique biosourcé.

15

20

12. Liant à base de résine polyuréthane mono-composante comportant un composant de réaction unique formé d'une partie isocyanate, un solvant et un catalyseur, ledit liant étant agencé pour lier des granulés de matière entre eux et former un revêtement sur une surface à recouvrir, <u>caractérisé</u> en ce que ledit liant est obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, en ce qu'il comporte un solvant ininflammable et non toxique constitué par un agent de nettoyage 2,5,7,10-TetraOxaUndecane (TOU) mélangé en masse à ladite partie isocyanate, et en ce que ladite résine polyuréthane mono-composante ainsi obtenue est ininflammable et non toxique, transparente, et agencée pour être utilisée dans des conditions extrêmes de température jusqu'à 45°C et d'humidité relative jusqu'à 90%.

25

13. Liant selon la revendication 12, caractérisé en ce que ledit 2,5,7,10-TetraOxaUndecane (TOU) représente au plus 25% en masse et préférentiellement au plus 15% en masse avec un minimum de 1% en masse de ladite résine.

14. Liant selon la revendication 12, caractérisé en ce que ladite résine polyuréthane mono-composante comporte un catalyseur non toxique exempt de mercure agencé pour faire réagir les fonctions isocyanates dudit composant de réaction unique en présence de molécules d'eau contenues dans l'air ambiant.

5

10

15

20

- 15. Liant selon la revendication 14, caractérisé en ce que ledit catalyseur non toxique exempt de mercure est un catalyseur à base de métal choisi dans le groupe comprenant l'étain, le plomb, le zinc, le bismuth, le cadmium, de l'antimoine, l'aluminium, le zirconium, pris seul ou en combinaison.
 - 16. Liant selon la revendication 15, caractérisé en ce que ledit catalyseur à base de sel d'étain est choisi parmi les composés du dibutylétain, et de préférence parmi le groupe comprenant le diacétate de dibutylétain, le dilaurate de dibutylétain.
- 17. Liant selon la revendication 16, caractérisé en ce que ledit catalyseur à base de sel d'étain représente au moins 200 ppm et au plus 5000 ppm, et de préférence au plus 300 ppm de ladite résine.
 - 18. Liant selon la revendication 12, caractérisé en ce que ladite résine polyuréthane mono-composante comporte au moins un additif choisi parmi un absorbeur de rayonnements ultra-violets à hauteur de 0,1 à 4% en masse, un stabilisateur de lumière à hauteur de 0,1 à 2% en masse de ladite résine.
 - 19. Liant selon la revendication 12, caractérisé en ce que ladite résine polyuréthane mono-composante comporte au moins un additif complémentaire choisi parmi un absorbeur d'humidité à hauteur de 0,1 à 3%

en masse de ladite résine, un antioxydant à hauteur de 0,1 à 2% en masse de ladite résine.

20. Liant selon la revendication 12, caractérisé en ce que ladite partie isocyanate comporte au moins un polyisocyanate aliphatique ayant trois fonctions isocyanates, représentant au moins 40% en masse et préférentiellement au moins 65% en masse avec un maximum de 99% en masse de ladite résine, choisi dans le groupe comprenant un trimère de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI), un trimère de l'IPDI, un trimère du PDI, seul ou en combinaison

10

5

21. Liant selon la revendication 12, caractérisé en ce que ladite partie isocyanate comporte au moins un autre polyisocyanate aliphatique ayant deux ou plus de fonctions isocyanates, représentant au plus 60% en masse et préférentiellement au plus 35% en masse de ladite résine, choisi dans le groupe comprenant par un exemple un biuret du HDI, un polymère du HDI, seul ou en combinaison.

15

22. Liant selon l'une quelconque des revendications 12 à 21, caractérisé en ce que ladite partie isocyanate comporte au moins un polyisocyanate aliphatique biosourcé.

20

25

23. Revêtement de surface obtenu par mélange de granulés de matière et de liant à base de résine polyuréthane mono-composante, ledit mélange étant agencé pour être appliqué sur une surface et pour former après polymérisation dudit liant un revêtement durable, résistant aux sollicitations mécaniques et aux rayonnements ultra-violets, de bel aspect et auto-drainant, <u>caractérisé</u> en ce que ledit liant est constitué d'une résine polyuréthane mono-composante selon l'une quelconque des revendications 12 à 22, et en ce que ladite résine polyuréthane mono-composante obtenue est ininflammable et non toxique, transparente et agencée pour avoir un bon comportement lui permettant d'être

appliquée aussi bien en extérieur qu'en intérieur, même dans des conditions d'utilisation extrêmes de température jusqu'à 45°C et d'humidité relative jusqu'à 90%.

- 5 24. Revêtement selon la revendication 23, caractérisé en ce qu'il est obtenu par mélange du liant et des granulés de matière dans un rapport compris entre 1/20 et 1/5.
 - 25. Revêtement selon la revendication 23, caractérisé en ce que les granulés de matière sont choisis dans des matières souples comprenant les caoutchoucs d'origine naturelle, synthétique et recyclée, les plastiques d'origine synthétique et recyclée, utilisées seules ou mélangées.
 - 26. Revêtement selon la revendication 23, caractérisé en ce que les granulés de matière sont choisis dans des matières dures comprenant le marbre, le granite, le quartz, le verre, utilisées seules ou mélangées.
 - 27. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 23 à 26, caractérisé en ce qu'il forme un revêtement de surface d'un seul tenant et sans raccord sur une surface à recouvrir.
 - 28. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 23 à 26, caractérisé en ce qu'il forme un revêtement de surface en plaques agencées pour être posées sur une surface à recouvrir.

25

20

10

N° d'enregistrement national : FR1763001 N° de publication : FR3075801

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.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 (nouveauté) 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'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE ☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire. [X] 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 CITES DANS LE PRESENT 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. [X] Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique

☐ 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.

général.

N° d'enregistrement national : FR1763001	N° de publication : FR3075801
1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BR	
NEANT	
2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE	II I USTRANT I 'ARRIFRF-PI AN
TECHNOLOGIQUE G	
JP 2003 166202 A (SK KAKEN CO LTD) 13 juin 2003 (20	03-06-13)
FR 2 915 750 A1 (RHODIA RECHERCHES & TECH [FR])	7 novembre 2008 (2008-11-07)
WO 2017/108872 A1 (SIKA TECH AG [CH]) 29 juin 2017	
3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DE LA VALIDITE DES P	
NEANT	