

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
29 octobre 2020 (29.10.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/217021 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08G 18/08 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01) C08L 95/00 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01) C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01) C08G 18/32 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2020/050686

(22) Date de dépôt international :

22 avril 2020 (22.04.2020)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

19 04357 25 avril 2019 (25.04.2019) FR

(71) Déposants : SOPREMA [FR/FR] ; 14 Rue de Saint Nazaire, 67100 STRASBOURG (FR). EIFFAGE INFRASTRUCTURES [FR/FR] ; 3-7 place de l'EUROPE, 78140 VELIZY VILLACOUBLAY (FR). INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON [FR/FR] ; 20 avenue Albert Einstein, 69100 VILLEURBANNE (FR). UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1 [FR/FR] ; 43 Boulevard du 11 novembre 1918, 69100 VILLEURBANNE (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS - [FR/FR] ; 3, rue Michel Ange, 75016 PARIS (FR). UNIVERSITE JEAN MONNET SAINT ETIENNE [FR/FR] ; Maison de l'Université 10 rue Trefilerie, 42100 SAINT ETIENNE (FR).

(72) Inventeurs : PERRIN, Rémi ; 16 rue des Vosges, 67530 BOERSCH (FR). BINDSCHEDLER, Pierre Etienne ; 31 sentier de l'Aubépine, 67000 STRASBOURG (FR). ROBACH, Christine ; 4 rue de la fontaine, 67990 OSTHOFEN (FR). LOUP, Frédéric ; 4 rue de la Solidarité, 69100 VILLEURBANNE (FR). OLARD, François ; 130 rue Vendôme, 69006 LYON (FR). GALLU, Raïssa ; 5 Impasse Henri, 69100 VILLEURBANNE (FR). DALMAS, Florent ; 49 rue du Bon Pasteur, 69001 LYON (FR). GERARD, Jean-François ; 8 bis avenue des Colonnes, 69500 BRON (FR). MECHIN, Françoise ; 51 rue Sully, 69006 LYON (FR).

(72) Inventeur : PASCAULT, Jean-Pierre (décédé).

(74) Mandataire : PLASSERAUD IP ; 66 rue de la Chaussée d'Antin, 75440 PARIS CEDEX 09 (FR).

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

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

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

(54) Title: POLYURETHANE THERMOPLASTIC ELASTOMER BASED ON HEXAMETHYLENE DIISOCYANATE

(54) Titre : POLYURÉTHANE ÉLASTOMÈRE THERMOPLASTIQUE À BASE D'HEXAMÉTHYLÈNE DIISOCYANATE

(57) Abstract: The present invention relates to a polyurethane thermoplastic elastomer, to a composition comprising said polyurethane and a binder, for example bitumen and/or a biobased binder, and also to the use of the composition for the preparation of a waterproofing membrane, a soundproofing membrane, a liquid sealing system, a bituminous mix surfacing, a mastic asphalt surfacing, a primer, a varnish, a mastic, an adhesive or a binder emulsion

(57) Abrégé : La présente invention concerne un polyuréthane élastomère thermoplastique, une composition comprenant ledit polyuréthane et un liant, par exemple du bitume et/ou un liant biosourcé, ainsi que l'utilisation de la composition pour la préparation d'une membrane d'étanchéité, d'une membrane insonorisante, d'un système d'étanchéité liquide, d'un revêtement en enrobés bitumineux, d'un revêtement en asphalte coulé, d'un primaire, d'un vernis, d'un mastic, d'une colle ou d'une émulsion de liant.



WO 2020/217021 A1

Description

Titre : Polyuréthane élastomère thermoplastique à base d'hexaméthylène diisocyanate

Domaine technique

5 [0001] La présente divulgation concerne un polyuréthane élastomère thermoplastique, une composition comprenant ledit polyuréthane et un liant, par exemple du bitume et/ou un liant biosourcé, ainsi que l'utilisation de la composition pour la préparation d'une membrane d'étanchéité, d'une membrane insonorisante, d'un système d'étanchéité liquide, d'un revêtement de chaussées, d'un primaire, 10 d'un vernis, d'un mastic, d'une colle ou d'une émulsion de liant.

Technique antérieure

[0002] On connaît depuis de nombreuses années les enrobés bitumineux et les membranes à base de bitume modifié par les polymères du type SBS (Styrène Butadiène Styrène) ou APP (= PPA : Polypropylène Atactique) ou PE 15 (Polyéthylène), qui se sont largement développés depuis les années 1970 dans le secteur de la construction routière, de l'étanchéité des toitures terrasse ou de l'insonorisation.

[0003] La modification des bitumes de distillation directe issus du raffinage du pétrole brut est une nécessité. En effet, les bitumes classiques présentent une 20 susceptibilité thermique qui les rendent fragiles pour des températures typiquement inférieures à -5°C (fissuration à froid) et occasionnent leur fluage pour des températures supérieures à l'ambient (fluage/orniérage).

[0004] Or, ces températures d'utilisation sont trop limitatives pour un emploi sur des toitures ou en revêtements de chaussées, pour lesquels la plage de 25 températures de service en fonction des climats peut varier entre -40°C et jusqu'à 110°C.

[0005] Il est donc nécessaire de modifier le bitume. Les techniques classiques consistent à ajouter au bitume des polymères thermoplastiques de type élastomères à blocs [SBS, SEBS (Styrène Ethylène Butadiène Styrène)] ou

plastomères [Polyoléfine du type PPA, EVA (éthylène vinyl acétate), PPI (polypropylène isotactique), APAO (alpha polyoléfine amorphe), PE (polyéthylène)].

5 **[0006]** Ainsi, par une modification à l'aide d'élastomères SBS, on peut obtenir une composition bitumineuse ayant un point de ramollissement allant jusqu'à 125°C et une souplesse à basses températures, c'est-à-dire pouvant atteindre -30°C environ. La plage d'utilisation d'un bitume modifié aux polymères plastomères est généralement comprise entre -15°C et 150°C.

10 **[0007]** Toutefois, les membranes réalisées à base de bitumes modifiés aux polymères précités ont leurs limites :

- les polymères SBS sont sensibles aux UV et, de ce fait, la dernière couche (couche de surface) nécessite une protection spécifique supplémentaire contre l'agression des UV ;

15 - les polymères plastomères présentent des souplesses médiocres à basses températures et les joints de membranes réalisés avec des compositions contenant ces polymères n'offrent pas une tenue à chaud satisfaisante.

[0008] Les revêtements de chaussées à base de bitumes modifiés aux polymères ont également leurs limites :

20 – comme pour les membranes, les polymères SBS sont sensibles aux UV ce qui peut occasionner un vieillissement des couches de surface (fissuration, décohésion, ..) ;

- les polymères plastomères entraînent une fragilité aux basses températures qui se traduit également par l'apparition de fissures.

25 **[0009]** Le trafic circulant sur ces revêtements génère également des contraintes qui se cumulent aux contraintes thermiques précitées et sont par conséquent à l'origine de dégradations supplémentaires (fluage, orniérage, fatigue).

30 **[0010]** Dans le cadre des membranes, la protection spécifique supplémentaire contre l'agression des UV, lorsqu'elle est intégrée à la membrane préfabriquée, est actuellement réalisée soit avec des feuillards métalliques (Aluminium, Cuivre ou inox), soit par des paillettes ou granulés d'ardoises ou de mica saupoudrées en surface lors du procédé de fabrication. Ces protections dites "auto-protections"

amènent un surpoids pouvant aller jusqu'à 1,5 kg/m², représentant jusqu'à 30% du poids de la membrane et renchérissent le prix de revient de la membrane finale.

[0011] Outre les UV, ces produits connus précités vieillissent rapidement par rapport à la durée de vie des ouvrages sur lesquels ils sont appliqués et se dégradent par oxydation, n'autorisant pas une étanchéité valable sur une longue durée ou une pérennité des couches de chaussées. La périodicité d'une réfection de l'étanchéité est de l'ordre de 15-20 ans et de 10-15 ans pour une couche de roulement en enrobé bitumineux.

[0012] Depuis quelques années se sont développés des revêtements bitumineux modifiés aux polyuréthanes. Ces produits trouvent surtout une application dans les revêtements routiers et l'étanchéité des ouvrages d'art et des bâtiments. Les produits connus de ce type sont soit :

- applicables à froid : le produit se présente sous forme liquide, mono ou bicomposant, et atteint ses caractéristiques après la réticulation qui a lieu à l'air libre ;
- applicables à chaud : la polymérisation-réticulation se fait dans le bitume à chaud juste avant son application sur chantier.

[0013] Par exemple, la demande de brevet français n° 2 064 750 au nom de la société NAPHTACHIMIE décrit une composition bitumineuse thermoplastique contenant moins de 10% en poids de polyuréthane thermodurcissable. Les polyols utilisés pour synthétiser le polyuréthane ont des fonctionnalités supérieures à 2, pouvant aller jusqu'à 8 et le rapport NCO/OH est compris entre 1 et 2, de préférence voisin de 1,1. Cette composition bitumineuse présente des propriétés thermoplastiques du fait de la présence de polyuréthane et peut être appliquée sur un support fibreux pour réaliser une membrane préfabriquée. Toutefois, le faible pourcentage de polyuréthane introduit ne permet pas d'obtenir des membranes suffisamment élastiques et résistantes.

[0014] Par ailleurs, par la demande de brevet européen n° 1 013 716 au nom de la société SOPREMA, on connaît une composition liquide monocomposante à base de bitume et de prépolymère de polyuréthane qui polymérise directement sur le support à étanchéifier lors de son application à froid sur chantier. Ainsi, cette

composition bitumineuse n'est pas thermoplastique et n'est pas destinée à la préparation de membranes préfabriquées en usine.

[0015] Par la demande de brevet WO 97/03253 au nom de la société INTERFACE, INC., on connaît un matériau en feuille destiné à former une barrière contre l'humidité et comprenant une couche d'un mélange bitume / polyuréthane protégée par un film polymère et recouverte d'un film détachable. Le polyuréthane utilisé dans le mélange bitumineux est préparé avec un polybutadiène polyol ayant une fonctionnalité entre 2,2 et 2,6. Ainsi, le polyuréthane résultant est thermodurcissable et sensible, de par sa nature chimique, à la dégradation par les U.V. d'où la nécessité de protéger la couche bitumineuse avec un film polymère. Le matériau de cette demande de brevet n'est pas thermoplastique et il est appliqué à froid sur la surface à étanchéifier et maintenu en place par le pouvoir collant de la composition bitumineuse, éventuellement amélioré par l'ajout d'un agent collant particulier.

[0016] La société SOPREMA a décrit, dans la demande de brevet français n° 2 844 283, une membrane d'étanchéité préfabriquée à base de bitume modifié au polyuréthane thermoplastique présentant la formulation suivante, les pourcentages étant des pourcentages en poids par rapport au poids total de la composition :

- 40 à 90% de bitume,
- 10 à 50% de polyuréthane thermoplastique obtenu par réaction entre un polyester polyol, le diphenylméthylène diisocyanate (MDI) et le 1,4-butanediol,
- 0 à 10% d'huile aromatique,
- 0 à 50% de charges, et
- 0 à 0,5% de catalyseur.

Toutefois, la composition bitumineuse obtenue dans cette demande présente des propriétés mécaniques limitées et est sensible à la dégradation à haute température.

Problème technique

[0017] Après de nombreuses recherches, la Demanderesse a trouvé qu'il était possible d'obtenir un polyuréthane élastomère thermoplastique (TPU) aux

propriétés améliorées en utilisant un diisocyanate spécifique, le 1,6-diisocyanatohexane ou hexaméthylène diisocyanate. Le TPU de la présente invention présente une compatibilité élevée avec les liants de type bitumes et/ou liants biosourcés. Ainsi, la composition obtenue en mélangeant le TPU de l'invention avec un liant présente une structure cristalline particulière ce qui confère à la composition de l'invention un écoulement caoutchoutique à plus basse température par rapport aux compositions de l'art antérieur. Un autre avantage du TPU de la présente invention est qu'il présente un module G' plus élevé par rapport aux TPU de l'art antérieur. Ainsi, à quantité de TPU égale, le TPU de l'invention permet d'obtenir un revêtement présentant des propriétés mécaniques améliorées par rapport à celles d'un revêtement comprenant un TPU de l'art antérieur. Alternativement, avec le TPU de l'invention, il est possible de diminuer les quantités de TPU utilisées tout en conservant les propriétés mécaniques du revêtement obtenu, ce qui permet avantageusement de diminuer les coûts de production.

Résumé de l'invention

[0018] Ainsi, l'invention a pour objet un polyuréthane élastomère thermoplastique obtenu par réaction entre :

- un polyol comprenant une chaîne linéaire ou ramifiée en C12-C60, de préférence C24-C50, plus préférentiellement C30-C40, ledit polyol ayant une fonctionnalité comprise entre 1,75 et 2,2, de préférence entre 1,85 et 2,1, plus préférentiellement entre 1,95 et 2,05, et une masse molaire moyenne en nombre comprise entre 500 et 6000 g/mol, de préférence entre 900 et 5000 g/mol, plus préférentiellement entre 1500 et 3500 g/mol;
 - l'hexaméthylène diisocyanate ; et
 - un diol allongeur de chaîne choisi parmi le 1,4-butanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,4-cyclohexanediméthanol, et leurs mélanges ;
- avec un ratio NCO/OH compris entre 0,95 et 1,02, de préférence entre 0,97 et 1,1, plus préférentiellement entre 0,98 et 1.

[0019] Un autre objet de l'invention est une composition comprenant un liant et le polyuréthane élastomère thermoplastique selon la présente invention, la

composition comprenant 3 à 30%, de préférence 5 à 22%, en poids de polyuréthane élastomère thermoplastique par rapport au poids total du liant et du polyuréthane élastomère thermoplastique.

- 5 [0020] L'invention a également pour objet l'utilisation de la composition selon l'invention pour la préparation d'une membrane d'étanchéité, d'une membrane insonorisante, d'un système d'étanchéité liquide, d'un revêtement de chaussées, d'un primaire, d'un vernis, d'un mastic, d'une colle ou d'une émulsion de liant.

Brève description des dessins

- 10 [0021] D'autres caractéristiques, détails et avantages apparaîtront à la lecture de la description détaillée ci-après, et à l'analyse des dessins annexés, sur lesquels :

Fig. 1

[0022] [Fig. 1] montre la courbe du module G' en fonction de la température mesuré par AMD pour les TPU 1, 2 et 7 obtenus à l'exemple 1.

Fig. 2

- 15 [0023] [Fig. 2] montre la courbe du module G' en fonction de la température mesuré par AMD pour les TPU 4, 5 et 8 obtenus à l'exemple 1.

Fig. 3

[0024] [Fig. 3] montre la courbe du module G' en fonction de la température mesuré par AMD pour les Compositions 1, 2 et 3 obtenues à l'exemple 2.

- 20 **Fig. 4**

[0025] [Fig. 4] montre la courbe du module G' en fonction de la température mesuré par AMD pour les Compositions 4, 5 et 6 obtenues à l'exemple 2.

Description détaillée

Polyuréthane élastomère thermoplastique

- 25 [0026] Le polyuréthane élastomère thermoplastique selon l'invention est obtenu par réaction entre un polyol, l'hexaméthylène diisocyanate et un diol allongeur de chaîne.

[0027] Par « thermoplastique » on entend, au sens de la présente invention, un matériau qui ramollit sous l'action de la chaleur et qui durcit en refroidissant de manière réversible sans perte de propriétés.

[0028] Par « élastomère » on entend, au sens de la présente invention, un matériau qui est capable de subir une forte déformation élastique, c'est-à-dire qui est capable de revenir à sa forme initiale lorsque l'on supprime les contraintes auxquelles il est soumis.

[0029] Le polyuréthane élastomère thermoplastique de la présente invention peut notamment être obtenu par polymérisation de trois composés : (i) un polyol comprenant une chaîne linéaire ou ramifiée en C12-C60, de préférence C24-C50, plus préférentiellement C30-C40, ledit polyol ayant une fonctionnalité comprise entre 1,75 et 2,2, de préférence entre 1,85 et 2,1, plus préférentiellement entre 1,95 et 2,05, et une masse molaire moyenne en nombre (M_n) comprise entre 500 et 6000 g/mol, de préférence entre 900 et 5000 g/mol, plus préférentiellement entre 1500 et 3500 g/mol; (ii) l'hexaméthylène diisocyanate ; et (iii) un diol allongeur de chaîne choisi parmi le 1,4-butanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,4-cyclohexanedimethanol, et leurs mélanges ; dans des proportions spécifiques.

[0030] Ainsi, le ratio NCO/OH des trois composés entrant dans la synthèse du polyuréthane élastomère thermoplastique est compris entre 0,95 et 1,1, de préférence entre 0,97 et 1,02, plus préférentiellement entre 0,98 et 1. En effet, si le ratio NCO/OH est supérieur à 1,1, on obtient un polyuréthane ayant des sites réactifs libres pouvant entraîner des réactions secondaires et ainsi nuire à sa compatibilité avec le liant donc à l'obtention de performances adaptées. Si le ratio NCO/OH est inférieur à 0,95, on obtient un polyuréthane présentant un déficit en segments rigides et une masse molaire trop faible et donc un niveau de performances insuffisant.

[0031] Par « fonctionnalité du polyol », on entend, au sens de la présente invention, le nombre total de fonctions hydroxyles réactives par mole de polyol.

[0032] Le polyol a un indice d'hydroxyle (I_{OH}) qui est directement lié à la fonctionnalité et à la masse molaire moyenne en nombre (M_n) dudit polyol et peut être calculé avec la formule suivante

$IOH = (\text{fonctionnalité du polyol} \times 56109,37) / M_n \text{ polyol}$

L'indice d'hydroxyle correspond au nombre de mg de KOH nécessaire pour neutraliser l'acide ou l'anhydride qui se combine par estérification à un gramme de polyol.

- 5 Ainsi, selon un mode de réalisation, le polyol a un indice hydroxyle compris entre 18 mg KOH/g et 224 mg KOH/g, préférentiellement entre 32 mg KOH/g et 75 mg KOH/g.

L'indice d'hydroxyle peut être déterminé par dosage inverse en utilisant de la potasse.

- 10 **[0033]** Selon l'invention, la masse molaire moyenne en nombre (M_n) du polyol peut être évaluée par différentes méthodes telles que la chromatographie d'exclusion stérique ou la résonance magnétique nucléaire.

- [0034]** Ainsi, une fois l'indice d'hydroxyle et la masse molaire moyenne en nombre du polyol déterminés, il est possible de déterminer la valeur de la fonctionnalité du polyol.

[0035] Ou inversement, une fois la fonctionnalité et la valeur de l'indice d'hydroxyle déterminées, il est possible de déterminer la masse molaire moyenne en nombre.

- 20 **[0036]** Par « ratio NCO/OH » on entend, au sens de la présente invention, le rapport stœchiométrique entre le nombre de fonctions NCO du diisocyanate et le nombre de fonctions OH du polyol et du diol allongeur de chaîne. Le ratio NCO/OH est calculé avec la formule suivante :

[0037] [Math 1]

$$\text{Ratio NCO/OH} = \frac{m_{diiso} / ME_{diiso}}{(m_{polyol} / ME_{polyol}) + (m_{diol} / ME_{diol})}$$

- 25 **[0038]** où

m_{diiso} est la masse de l'hexaméthylène diisocyanate ;

m_{polyol} est la masse du polyol ;

m_{diol} est la masse du diol allongeur de chaîne ;

ME_{diiso} est la masse équivalente de l'hexaméthylène diisocyanate et correspond

au ratio entre la masse molaire de l'hexaméthylène diisocyanate et la fonctionnalité de l'hexaméthylène diisocyanate ;

ME_{polyol} est la masse équivalente du polyol et correspond au ratio entre la masse molaire moyenne en nombre du polyol et la fonctionnalité du polyol ;

- 5 ME_{diol} est la masse équivalente du diol allongeur de chaîne et correspond au ratio entre la masse molaire du diol allongeur de chaîne et la fonctionnalité du diol allongeur de chaîne.

10 **[0039]** Par « fonctionnalité de l'hexaméthylène diisocyanate », on entend, au sens de la présente invention, le nombre total de fonctions isocyanate réactives par mole d'hexaméthylène diisocyanate, à savoir 2.

[0040] Par « fonctionnalité du diol allongeur de chaîne », on entend, au sens de la présente invention, le nombre total de fonctions hydroxyle réactives par mole de diol allongeur de chaîne, à savoir 2.

15 **[0041]** Le polyol entrant dans la synthèse du polyuréthane élastomère thermoplastique de la présente invention présente une fonctionnalité comprise entre 1,75 et 2,2, de préférence entre 1,85 et 2,1, plus préférentiellement entre 1,95 et 2,05, et une masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) comprise entre 500 et 6 000 g/mol, de préférence entre 900 et 5 000 g/mol, plus préférentiellement entre 1 500 et 3 500 g/mol.

20 **[0042]** Selon un mode de réalisation préféré, le polyol présente une fonctionnalité moyenne de 2.

[0043] Le polyol comprend une chaîne linéaire ou ramifiée en C12-C60, de préférence C24-C50, plus préférentiellement C30-C40.

25 **[0044]** Par « chaîne linéaire ou ramifiée en C12-C60 », on entend, au sens de la présente invention, un radical hydrocarbylène divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé comprenant 12 à 60 atomes de carbone, ledit radical pouvant comprendre un ou plusieurs cycles aliphatiques et/ou aromatiques ayant chacun 6 atomes de carbone. La chaîne linéaire ou ramifiée en C12-C60 peut être interrompue par une ou plusieurs fonctions éther (-O-). Selon un mode de

réalisation particulièrement préféré, ladite chaîne hydrocarbonée n'est pas substituée par un ou plusieurs groupes halogénés, azotés ou hydroxylés.

[0045] Ledit polyol peut notamment être choisi parmi un polyéther polyol, un polyester polyol, un polycarbonate polyol, une polyoléfine polyol, un polyol à base
5 d'huile végétale et leurs mélanges. De préférence, le polyol est un polyester polyol ou un mélange de polyester polyols.

[0046] Les polyesters polyols sont obtenus par réaction entre un acide dicarboxylique et un diol ou par réaction entre un ester cyclique et un diol. Des
10 exemples d'acides dicarboxyliques utilisables sont l'acide succinique, l'acide glutamique, l'acide octanedioïque, l'acide sébacique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide phtalique, l'acide isophtalique et l'acide téréphtalique. L'acide dicarboxylique est avantageusement un acide gras dicarboxylique, c'est-à-dire un acide dicarboxylique aliphatique saturé ou insaturé comprenant de 12 à 60 atomes
15 de carbone entre les fonctions acide carboxylique pouvant, par exemple, être synthétisé par dimérisation d'acides monocarboxyliques aliphatiques insaturés ou d'esters aliphatiques insaturés ayant entre 8 et 22 atomes de carbone tels que l'acide linoléique et l'acide linolénique. Un exemple d'ester cyclique utilisable est l' ϵ -caprolactone. Des exemples de diols utilisables sont l'éthanediol, le diéthylène glycol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le dipropylène glycol, le 1,4-
20 butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,10-décanediol, la glycérine, le triméthylolpropane, le tripropylène glycol, le tétraéthylène glycol, le tétrapropylène glycol, le tétraméthylène glycol et le 1,4-cyclohexane-diméthanol. Le diol peut être un diol gras, c'est-à-dire un diol aliphatique saturé ou insaturé comprenant de 12 à 60 atomes de carbone entre les fonctions hydroxyle pouvant,
25 par exemple, être synthétisé par réduction d'un acide gras dicarboxylique décrit ci-dessus.

[0047] Selon un mode de réalisation particulier, le polyol est un polyester polyol formé par réaction entre :
- un acide dicarboxylique linéaire ou ramifié comprenant 12 à 60, de préférence 24
30 à 50, plus préférentiellement 30 à 40 atomes de carbone entre les fonctions acide carboxylique (-COOH) ; et

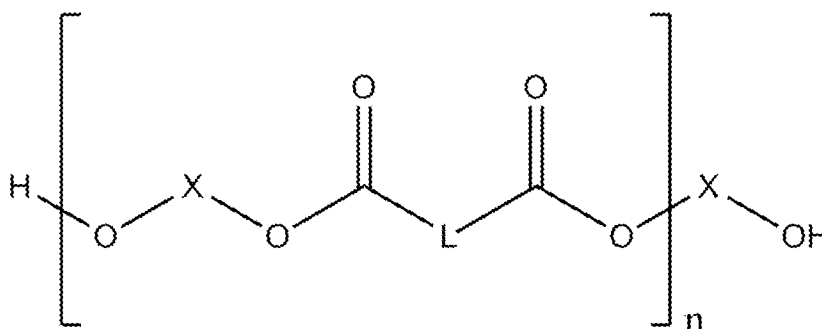
- un diol comprenant 2 à 12, de préférence 3 à 10, plus préférentiellement 4 à 6 atomes de carbone entre les fonctions hydroxyle (-OH).

[0048] Alternativement, le polyol peut être un polyester polyol formé par réaction entre :

- 5 - un diol linéaire ou ramifié comprenant 12 à 60, de préférence 24 à 50, plus préférentiellement 30 à 40 atomes de carbone entre les fonctions hydroxyle (-OH) ; et
- un acide dicarboxylique comprenant 2 à 12, de préférence 3 à 10, plus préférentiellement 4 à 6 atomes de carbone entre les fonctions acide carboxylique (-COOH).

[0049] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le polyol correspond à la formule suivante :

[0050] [Chem 1]



- 15 **[0051]** dans laquelle

X est un radical hydrocarbylène divalent linéaire saturé comprenant 2 à 12, de préférence 3 à 10, plus préférentiellement 4 à 6 atomes de carbone ;

- L est un radical hydrocarbylène divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé comprenant 12 à 60, de préférence 24 à 50, plus préférentiellement 30 à 40 atomes de carbone, ledit radical pouvant comprendre un ou plusieurs cycles aliphatiques et/ou aromatiques ayant chacun 6 atomes de carbone ; plus préférentiellement L est un radical hydrocarbylène divalent ramifié comprenant 30 à 40 atomes de carbone, ledit radical comprenant un cycle aliphatique ayant 6 atomes de carbone,

- 25 n va de 1,5 à 10, de préférence de 2 à 8, plus préférentiellement de 2,5 à 6.

[0052] Le diisocyanate entrant dans la synthèse du polyuréthane élastomère thermoplastique de la présente invention est l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) qui est un diisocyanate aliphatique ayant 2 fonctions NCO.

[0053] Le diol allongeur de chaîne entrant dans la synthèse du polyuréthane élastomère thermoplastique de la présente invention est choisi dans le groupe consistant en le 1,4-butanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,4-cyclohexanediméthanol, et leurs mélanges.

[0054] Selon un mode de réalisation particulier, le diol allongeur de chaîne est le 1,4-butanediol.

[0055] Selon un mode de réalisation particulier, le diol allongeur de chaîne est le 1,6-hexanediol.

[0056] Selon un autre mode de réalisation particulier, le diol allongeur de chaîne est le 1,4-cyclohexanediméthanol.

[0057] La réaction de polymérisation peut éventuellement être réalisée en présence d'un catalyseur. Le catalyseur peut notamment être choisi parmi les catalyseurs organométalliques à base d'étain, de zinc ou de bismuth. Des exemples de catalyseur à base d'étain utilisables sont notamment les composés de formule R_nSnX_m dans laquelle R est un groupe alkyle ayant entre 1 et 10 atomes de carbone ; X est un groupe carboxylate issu d'un acide carboxylique ayant 1 à 20 atomes de carbone ; n est égal à 1, 2 ou 3 ; m est égal à 1, 2 ou 3 ; et $n+m=4$; tels que le dilaurate de dibutylétain ou le tris(2-éthylhexanoate) de butylétain. Des exemples de catalyseur à base de zinc utilisables sont notamment le bis(2-éthylhexanoate) de zinc et les sels de zinc d'acides gras linéaires ou ramifiés ayant 2 à 20 atomes de carbone. Un exemple de catalyseur à base de bismuth utilisable est notamment le trisnéodécanoate de bismuth. La quantité de catalyseur utilisée est comprise entre 0.001 et 1%, de préférence entre 0,005 et 0.5% en poids par rapport au poids total du polyol, de l'hexaméthylène diisocyanate et du diol allongeur de chaîne.

[0058] Selon un mode de réalisation particulier, le polyuréthane élastomère thermoplastique de la présente invention présente une masse molaire moyenne

en nombre (M_n) comprise entre 10 000 et 100 000 g/mol, de préférence entre 20 000 et 80 000 g/mol, plus préférentiellement entre 40 000 et 60 000 g/mol et encore plus préférentiellement entre 30 000 et 60 000 g/mol.

[0059] Le polyuréthane élastomère thermoplastique de la présente invention est
5 constitué de segments rigides et de segments souples. Les segments rigides proviennent du diisocyanate, des liaisons uréthane et du diol allongeur de chaîne tandis que les segments souples proviennent de la longue chaîne du polyol.

[0060] Le taux de segments rigides (en %) (poids de diisocyanate + poids de diol allongeur de chaîne par rapport au poids du polyuréthane) peut notamment être
10 compris entre 8 et 18%, de préférence entre 11 et 18%, plus préférentiellement entre 12 et 17%, et encore plus préférentiellement entre 13 et 16,5% et le taux de segments souples (en %) (poids de polyol par rapport au poids du polyuréthane) peut notamment être compris entre 82 à 89%, de préférence entre 83 et 88%, plus préférentiellement entre 83,5 et 87%.

[0061] En particulier, le taux de segments rigides peut être calculé selon la formule suivante :

[0062] [Math 2]

$$\frac{m_{diiso} + m_{diol}}{m_{diiso} + m_{diol} + m_{polyol}}$$

[0063] où

20 m_{diiso} est la masse de l'hexaméthylène diisocyanate ;
 m_{diol} est la masse du diol allongeur de chaîne ; et
 m_{polyol} est la masse du polyol.

[0064] Selon un mode de réalisation particulier, le polyuréthane élastomère thermoplastique de la présente invention présente une température de transition
25 vitreuse (T_g) comprise entre -70°C et 0°C, de préférence entre -65°C et -10°C, plus préférentiellement entre -60°C et -20°C.

[0065] Selon un mode de réalisation particulier, le polyuréthane élastomère thermoplastique de la présente invention présente une température de transition

vitreuse (Tg) comprise entre 20°C et 125°C, de préférence entre 30°C et 115°C, plus préférentiellement entre 35°C et 105°C.

5 [0066] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le polyuréthane élastomère thermoplastique de la présente invention comprend deux températures de transition vitreuse. Ainsi, le polyuréthane peut présenter une première Tg (liée aux segments souples) entre -70°C et 0°C, de préférence entre -65°C et -10°C, plus préférentiellement entre -60°C et -20°C et une deuxième Tg (liée aux segments rigides) entre 20°C et 125°C, de préférence entre 30°C et 115°C, plus préférentiellement entre 35°C et 105°C.

10 [0067] Le polyuréthane élastomère thermoplastique de la présente invention peut notamment présenter une température de fusion entre 110°C et 220°C, de préférence entre 130°C et 200°C, plus préférentiellement entre 140°C et 180°C.

15 [0068] En outre, le polyuréthane élastomère thermoplastique de la présente invention peut notamment présenter une enthalpie de fusion entre 1 et 10 J/g, de préférence entre 4 et 10 J/g.

[0069] Le polyuréthane élastomère thermoplastique de la présente invention peut notamment être utilisé pour modifier les propriétés mécaniques d'un bitume ou d'un liant biosourcé à haute ou basse température. Ainsi, la présente invention concerne également une composition comprenant un liant, par exemple du bitume et/ou un liant biosourcé, et le polyuréthane élastomère thermoplastique de l'invention.

20

Composition

[0070] La composition de la présente invention comprend un liant et le polyuréthane élastomère thermoplastique selon l'invention décrit ci-dessus.

25 [0071] Par « liant » on entend, au sens de la présente invention, une substance agglomérante, de préférence étanche à l'eau, qui peut se présenter sous forme liquide, pâteuse ou poudreuse.

[0072] Le liant introduit dans la composition selon l'invention peut notamment être choisi parmi un bitume, un liant biosourcé, et un mélange de ceux-ci.

[0073] Par « liant biosourcé » on entend, au sens de la présente invention, un liant, et plus particulièrement une substance agglomérante, de préférence étanche à l'eau, qui est entièrement ou partiellement issu(e) de la biomasse.

[0074] Le bitume pouvant être introduit dans la composition de la présente invention est avantageusement un bitume de distillation directe également appelé bitume pur. Des exemples de bitumes pouvant être utilisés sont les bitumes des grades 10/20, 20/30, 35/50, 50/70, 70/100 ou 160/220, les grades étant définis selon la pénétrabilité d'une aiguille dans 100 g de bitume à 25°C après 5 secondes, exprimée en 1/10ème de mm et mesurée selon la norme EN 1426 de Janvier 2018.

[0075] Selon un mode de réalisation avantageux, le bitume de la composition est un bitume de grade 35/50 ou 50/70. Un tel bitume est particulièrement adapté pour la préparation de revêtements routiers.

[0076] Selon un mode de réalisation avantageux, le bitume de la composition est un bitume de grade 70/100 ou 160/220. Un tel bitume est particulièrement adapté pour la préparation de revêtements d'étanchéités.

[0077] Selon un mode de réalisation avantageux, le bitume de la composition peut être un bitume peu compatible avec les polyuréthanes de l'art antérieur, tel que notamment un bitume riche en résines. En particulier, le bitume peut comprendre 16 à 30%, par exemple 18 à 25%, en poids de résines par rapport au poids total des fractions SARA (saturés, aromatiques résines et asphaltènes). Plus particulièrement, le bitume peut comprendre 30 à 70%, par exemple 50 à 58%, en poids d'aromatiques par rapport au poids total des fractions SARA.

[0078] Le liant biosourcé pouvant être introduit dans la composition de la présente invention peut notamment présenter des propriétés viscoélastiques comparables à celles d'un bitume. Ainsi, le liant biosourcé peut présenter une pénétrabilité à l'aiguille à 25°C, telle que mesurée selon la norme EN 1426 de Janvier 2018, de 10 à 300 1/10ème de mm. En outre, le liant biosourcé peut présenter une température de Bille anneau, telle que mesurée selon la méthode décrite ci-après, de 20 à 80°C.

[0079] Le liant biosourcé peut notamment comprendre un ou plusieurs composés choisis parmi une huile, une résine végétale, une résine végétale modifiée, une poix de tall-oil, une poix de tall-oil modifiée, une colophane, une colophane fortifiée, un terpène, un acide résinique, un marc de raisins, un composé extrait d'algues ou de microalgues (lipide et/ou saccharide), un acide gras, un ester d'acide gras, un ester méthylique d'acide gras, la lignine, une résine de coumarone-indène, une résine de copal, une résine de dammar, une résine d'accroïde, la bétaine, et les dérivés de ceux-ci.

[0080] Le terme « dérivés de ceux-ci » englobe les composés obtenus par transformation chimique ou traitement thermique des composés cités précédemment. Des exemples de transformations chimiques sont l'estérification, l'hydrogénation, la dismutation, la dimérisation, la polymérisation ou encore une réaction de Diels-Alder. Des exemples de traitements thermiques sont la distillation ou la décarboxylation.

[0081] L'huile peut notamment être une huile d'origine végétale, une huile d'origine animale, et leurs mélanges. Au sens de la présente invention, par « huile d'origine animale » ou « huile d'origine végétale » on entend les huiles obtenues à partir de végétaux ou d'animaux, soit directement soit après une ou plusieurs étapes de séparation et/ou de transformation chimique.

[0082] Des exemples d'huiles végétales pouvant être introduites dans le liant biosourcé sont l'huile de lin, l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile de soja, l'huile d'olive, l'huile de palme, l'huile de ricin, l'huile de maïs, l'huile de pépins de raisin, l'huile de jojoba, l'huile de sésame, l'huile de noix, l'huile de noisette, l'huile d'amande, l'huile de karité, l'huile de macadamia, l'huile de coton, l'huile de luzerne, l'huile de coco, l'huile de coprah, l'huile de carthame, l'huile d'arachide, l'huile de courge, l'huile de bois de chine, et leurs mélanges.

[0083] Des exemples d'huiles animales pouvant être introduites dans le liant biosourcé sont le suif, le saindoux et leurs mélanges.

[0084] L'huile peut également être choisie parmi les huiles polyesters saturées, les huiles polyesters insaturées, les huiles végétales à haute teneur en acide oléique et leurs mélanges. Au sens de la présente invention, par « huile polyester

saturée », on entend le produit de réaction entre un polyol et deux, trois ou quatre acides carboxyliques saturés. Au sens de la présente invention, par « huile polyester insaturée », on entend le produit de réaction entre un polyol et deux, trois ou quatre acides carboxyliques insaturés. Les polyols pouvant être utilisés pour faire des huiles polyesters saturées ou insaturées sont le 1,1,1-triméthylolpropane, le pentaérythritol, l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le tétraéthylène glycol, le pentaéthylène glycol, l'hexaéthylène glycol, le glycérol, le dipropylène glycol, le tripropylène glycol, 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol, le néopentyl glycol, leurs dérivés éthoxylés et/ou propoxylés, c'est-à-dire les polyols cités ci-dessus comprenant en outre des unités $-(O-CH_2-CH_2)-$ et/ou $-(O-CH(CH_3)-CH_2)-$ entre les fonctions alcool, et leurs mélanges. Les acides carboxyliques saturés pouvant être utilisés pour faire des huiles polyesters saturées sont les acides carboxyliques linéaires ou ramifiés saturés ayant de 8 à 32 atomes de carbone. Les acides carboxyliques insaturés pouvant être utilisés pour faire des huiles polyesters insaturées sont les acides carboxyliques linéaires ou ramifiés ayant de 8 à 32 atomes de carbone et 1 à 6 doubles liaisons $C=C$. L'huile pouvant être introduite dans le liant biosourcé peut notamment être une huile polyester insaturée. Un exemple d'huile polyester insaturée est le tétraoléate de pentaérythritol.

[0085] Une résine végétale est un liquide visqueux qui circule dans les canaux résinogènes se trouvant sur le pourtour d'arbres résineux tels que notamment les arbres du genre *Pinus*. La résine végétale peut être obtenue par une opération nommée gemmage qui est réalisée en enlevant l'écorce sur une petite partie de l'arbre, en pratiquant une incision dans le bois et en récoltant la résine qui s'écoule.

La résine végétale comprend des terpènes et des acides résiniques. Des exemples de terpènes sont des terpènes bicycliques tels que l'alpha-pinène, le beta-pinène et le delta-3-carène; des terpènes monocycliques tels que le limonène et le terpinolène ; des sesquiterpènes tels que le longifolène et le caryophyllène ; et leurs mélanges. Des exemples d'acides résiniques sont des acides résiniques tels que l'acide abiétique et ses isomères, l'acide pimarique et ses isomères; et leurs mélanges. Le mélange desdits acides résiniques, également appelé colophane ou rosine, peut être le résidu solide obtenu après distillation de la

résine végétale naturelle. Les principaux constituants de la résine végétale, c'est-à-dire les terpènes et les acides résiniques peuvent également être obtenus à partir de sous-produits issus de la fabrication de pâte à papier par le procédé Kraft. Ainsi, les terpènes peuvent être obtenus par distillation des essences de papeterie à pression réduite et la colophane par distillation du brut de tall-oil à pression réduite. Au sens de la présente invention, le terme « résine végétale » comprend les produits issus du gemmage ou du procédé de fabrication de pâte à papier par le procédé Kraft, qui comprennent des terpènes et/ou des acides résiniques.

[0086] Au sens de la présente invention, le terme « résine végétale modifiée » comprend les produits issus de la transformation par réaction chimique de la résine végétale naturelle telle que définie ci-dessus. La résine végétale modifiée peut notamment être une résine terpène phénolique ou un ester de colophane fortifiée. Par « résine terpène phénolique » on entend, au sens de la présente invention, une résine végétale modifiée obtenue par réaction chimique d'un terpène ou d'un mélange de terpènes avec un phénol éventuellement substitué. Des exemples non-limitants de terpènes sont les terpènes mono-cycliques, les terpènes bicycliques, les terpènes linéaires et les mélanges de ceux-ci ; tels que notamment l'alpha-pinène, le bêta-pinène, le delta-3-carène, le dipentène, le terpinolène, le myrcène, l'alloocimène. Par « ester de colophane fortifiée » on entend, au sens de la présente invention, une résine végétale modifiée obtenue par réaction d'estérification d'un polyol avec une colophane fortifiée. Des exemples non-limitants de polyols adaptés pour estérifier la colophane fortifiée sont le pentaérythritol, le 1,1,1-triméthylolpropane, l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le polyéthylène glycol, le glycérol, le dipropylène glycol, le tripropylène glycol, le 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol, le néopentyl glycol, et leurs mélanges. Par « colophane fortifiée » on entend, au sens de la présente invention, une résine végétale modifiée obtenue par réaction chimique de type Diels-Alder d'une colophane avec un composé α - β insaturé comprenant de un à trois groupes indépendamment choisis parmi acide carboxylique (-COOH) et anhydride d'acide (-C(O)OC(O)-). La colophane fortifiée a ainsi une température de ramollissement plus élevée que la colophane correspondante. Des exemples non-limitants de composés α - β

insaturés comprenant de un à trois groupes indépendamment choisis parmi acide carboxylique (-COOH) et anhydride d'acide ($-C(O)OC(O)-$) adaptés pour fortifier la colophane sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide sorbique, l'acide maléique, ainsi que leurs formes anhydrides.

- 5 **[0087]** La poix de tall-oil est un sous-produit issu de la fabrication de pâte à papier par le procédé Kraft. Ainsi, lorsque des copeaux de bois de conifères sont traités par un mélange de soude et de sulfure de sodium à chaud, la lignine et l'hémicellulose se dégradent et se solubilisent dans la liqueur alors que la cellulose peut être récupérée sous forme de pulpe et ensuite lavée. La liqueur, qui
- 10 contient également des acides sous la forme de carboxylates de sodium, est récupérée et concentrée. La mousse qui se forme à la surface de la liqueur concentrée est récupérée puis acidifiée à chaud avec de l'acide sulfurique pour conduire au brut de tall-oil. Le brut de tall-oil est ensuite distillé à pression réduite et la fraction non-volatile résiduelle est la poix de tall-oil. La poix de tall-oil,
- 15 référencée sous le n° CAS [8016-81-7], comprend majoritairement des acides gras tels que l'acide palmitique, l'acide linoléique et l'acide oléique ; des esters d'acides gras ; des acides résiniques tels que l'acide abiétique et ses isomères, l'acide pimarique, l'acide isopimarique et l'acide sandaracopimarique ; des esters d'acides résiniques ; des alcools diterpéniques ; des alcools gras et des stérols. La
- 20 composition de la poix de tall-oil varie selon l'espèce de conifère utilisée et sa provenance.

- [0088]** La poix de tall-oil modifiée peut être obtenue par estérification de poix de tall-oil avec un alcool, un polyol ou un mélange de ceux-ci. Les alcools et/ou polyols utilisés pour modifier la poix de tall-oil peuvent notamment être d'origine
- 25 végétale. Des exemples non-limitants d'alcools pouvant être utilisés pour modifier la poix de tall-oil sont les alcools comprenant de 1 à 18 atomes de carbone, tels que notamment le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol, les alcools terpéniques, les alcools gras tels que l'alcool laurylique, l'alcool myristylique, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, et leurs mélanges. Des exemples non-
- 30 limitants de polyols pouvant être utilisés pour modifier la poix de tall-oil sont les polyols terpéniques, le 1,1,1-triméthylolpropane, le pentaérythritol, l'éthylène glycol,

le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le polyéthylène glycol, le glycérol, le dipropylène glycol, le tripropylène glycol, le 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol, le néopentyl glycol, et leurs mélanges. La poix de tall-oil modifiée peut également être obtenue par décarboxylation thermique de
5 poix de tall-oil. La décarboxylation thermique de poix de tall-oil peut notamment être réalisée à une température de 250 à 450°C, en particulier de 275 à 375°C, plus particulièrement de 300 à 360°C.

[0089] Selon un mode de réalisation particulier, le liant biosourcé peut notamment comprendre :

- 10 - 65 à 85%, de préférence 70 à 80%, plus préférentiellement 75%, d'une fraction plastifiante comprenant une poix de tall-oil modifiée ;
 - 15 à 35%, de préférence 20 à 30%, plus préférentiellement 25%, d'une fraction structurante comprenant une résine végétale modifiée ;
- les % étant des % en poids par rapport au poids du liant biosourcé.

15 Un tel liant biosourcé est décrit dans le brevet EP 3081599 au nom de SOPREMA.

[0090] Selon un autre mode de réalisation particulier, le liant biosourcé peut notamment comprendre :

- 30 à 50%, de préférence 35 à 45%, plus préférentiellement 40%, d'une fraction plastifiante comprenant une huile ;
 - 20 - 50 à 70%, de préférence 55 à 65%, plus préférentiellement 60%, d'une fraction structurante comprenant une résine végétale modifiée ;
- les % étant des % en poids par rapport au poids du liant biosourcé.

Un tel liant biosourcé est décrit dans le brevet EP 3081600 au nom de SOPREMA.

[0091] La composition selon l'invention comprend 3 à 30%, de préférence 5 à
25 22%, en poids de polyuréthane élastomère thermoplastique par rapport au poids total du liant et du polyuréthane élastomère thermoplastique.

[0092] Selon un mode de réalisation particulier, la composition comprend 5 à 13%, en particulier 7 à 12%, plus particulièrement 9 à 11%, en poids de polyuréthane élastomère thermoplastique par rapport au poids total du liant et du polyuréthane
30 élastomère thermoplastique. Une telle composition est particulièrement adaptée pour la préparation de revêtements routiers.

[0093] Selon un autre mode de réalisation particulier, la composition comprend 17 à 22%, en particulier 18 à 21%, plus particulièrement 19 à 20%, en poids de polyuréthane élastomère thermoplastique par rapport au poids total du liant et du polyuréthane élastomère thermoplastique. Une telle composition est
5 particulièrement adaptée pour la préparation de revêtements d'étanchéité.

[0094] La composition peut en outre comprendre un composé choisi parmi un catalyseur, un corps gras (par exemple une cire, une huile et/ou un ester méthylique d'acide gras (EMAG)), un additif (anti-oxydant ou autres), une charge, un deuxième polymère, et leurs mélanges.

10 **[0095]** Le catalyseur peut notamment être tel que décrit ci-dessus pour la réaction de polymérisation du polyuréthane élastomère thermoplastique. Des huiles ou des EMAG pouvant être ajoutés dans la composition sont des huiles naphéniques telles que Ruetasolv® DI ou NYTEX 820 ou des EMAG tel l'Oléoflux®. Des charges pouvant être ajoutées dans la composition sont des charges minérales ou
15 organiques telles que le carbonate de calcium, la silice, le talc, la dolomie, le kaolin, le noir de carbone, et leurs mélanges. Des additifs pouvant être ajoutés dans la composition sont des agents ignifugeants tels que la colémanite, des agents anti-racines tels que le Preventol® B5, des agents antioxydants. Le deuxième polymère pouvant être ajouté dans la composition est un polymère
20 autre que le TPU de la présente invention, par exemple un polymère thermoplastique de type élastomère à blocs [SBS, SEBS (Styrène Ethylène Butadiène Styrène)] ou plastomère [Polyoléfine du type PPA, EVA (éthylène vinyl acétate), PPI (polypropylène isotactique), APAO (alpha polyoléfine amorphe), PE (polyéthylène)].

25 **[0096]** La composition peut notamment comprendre les composés suivants, les pourcentages étant des pourcentages en poids par rapport au poids total de la composition :

- 40 à 90%, de préférence 60 à 80% de liant ;
- 10 à 50%, de préférence 15 à 40% de polyuréthane élastomère
30 thermoplastique selon l'invention ;
- 0 à 10%, de préférence 0 à 5%, plus préférentiellement 0 à 3% de corps gras ;

- 0 à 50%, de préférence 0 à 40%, plus préférentiellement 0 à 20% de charge ;
- 0 à 20% d'additif ;
- 0 à 10% d'un deuxième polymère ; et
- 0 à 0,5% de catalyseur.

5 Procédé de préparation

[0097] La composition selon l'invention peut être obtenue en synthétisant, dans un premier temps, le polyuréthane élastomère thermoplastique puis en ajoutant celui-ci dans le liant à chaud.

[0098] Selon un premier mode de réalisation, le polyuréthane élastomère thermoplastique peut être synthétisé en deux étapes. Dans une première étape, on fait réagir la totalité du polyol avec l'hexaméthylène diisocyanate en excès et éventuellement un catalyseur pour former un prépolymère et, dans la seconde, on termine la réaction en ajoutant l'allongeur de chaîne et éventuellement un catalyseur. La première étape peut notamment être réalisée sous agitation sous atmosphère inerte pendant 30 min à 5 heures, à une température de 80 à 90° C. L'allongeur de chaîne et le catalyseur éventuels sont ajoutés dans le réacteur après ce temps et le mélange est placé sous agitation par exemple pendant 5 à 10 minutes selon la vitesse d'augmentation de la viscosité du mélange. Le mélange peut ensuite être coulé dans un moule ou sur une plaque puis cuit. La cuisson peut être réalisée en étuve, par exemple à 100°C pendant 20 heures. Alternativement, la cuisson peut être réalisée à l'étuve, par exemple à 80°C pendant 12 heures, puis sous presse, par exemple à 110°C pendant 1h. Le polymère peut alors être refroidi et éventuellement coupé en granulés.

[0099] Selon un deuxième mode de réalisation, le polyuréthane élastomère thermoplastique peut être obtenu par extrusion réactive. L'extrusion réactive consiste à réaliser la réaction de polymérisation du polyuréthane élastomère thermoplastique dans une extrudeuse. Les extrudeuses sont composées principalement d'une ou plusieurs vis sans fin qui tournent à l'intérieur d'un fourreau permettant ainsi un brassage des polymères introduits. Au sens de la présente invention, le terme « extrudeuse » regroupe les appareillages suivants : les extrudeuses mono-vis, les extrudeuses multi-vis telles que notamment les

extrudeuses baxis co- ou contra-rotatives, les extrudeuses planétaires, les extrudeuses annulaires et les mélangeurs statiques ou intensifs. Selon un mode de réalisation préféré, l'extrudeuse utilisée dans le procédé de l'invention est une extrudeuse baxis corotative.

5 **[0100]** La synthèse du polyuréthane élastomère thermoplastique par extrusion réactive peut notamment comprendre les étapes suivantes :

- introduction du polyol, de l'hexaméthylène diisocyanate, de l'allongeur de chaîne et éventuellement du catalyseur dans une extrudeuse ;
- découpe de l'extrudat en granulés en sortie de l'extrudeuse.

10 **[0101]** Selon un mode de réalisation particulier, le polyol peut être chauffé avant son introduction dans l'extrudeuse. Par exemple, le polyol peut être chauffé à une température comprise entre 60 et 150°C.

[0102] L'étape d'introduction du polyol, de l'hexaméthylène diisocyanate, du diol allongeur de chaîne et éventuellement du catalyseur dans l'extrudeuse peut être
15 réalisée de plusieurs manières. Chaque réactif peut être introduit dans l'extrudeuse séparément, ou bien tous les réactifs peuvent être préalablement mélangés ensemble puis introduits dans l'extrudeuse ou bien certains réactifs sont introduits séparément et d'autres sont préalablement mélangés ensemble avant d'être introduits dans l'extrudeuse. De préférence, on introduit le polyol et
20 l'hexaméthylène diisocyanate séparément et on introduit le diol allongeur de chaîne en mélange avec le catalyseur.

[0103] On peut avantageusement contrôler le débit de chaque réactif ou mélange de réactif introduit dans l'extrudeuse avec des pompes volumétriques.

[0104] Le polymère obtenu selon le premier ou le deuxième mode de réalisation,
25 par exemple sous la forme de granulés, est ajouté dans du liant préalablement chauffé à une température supérieure à sa température de fusion, par exemple à une température de 20 à 180°C. Le mélange peut être placé sous agitation mécanique, par exemple pendant 5 à 45 minutes à une température de 20 à 180°C.

[0105] Selon un troisième mode de réalisation, la composition peut être obtenue en synthétisant, dans un premier temps, un prépolymère par réaction du polyol et de l'hexaméthylène diisocyanate éventuellement en présence d'un catalyseur, puis en ajoutant celui-ci dans le liant à chaud en présence du diol allongeur de chaîne (voie prépolymère). La synthèse du prépolymère peut notamment être réalisée sous agitation sous atmosphère inerte pendant 30 minutes à 5 heures, à une température de 80 à 90° C. Le prépolymère est ensuite introduit dans le liant chauffé à une température supérieure à sa température de fusion, par exemple à une température de 20 à 180°C, de façon à obtenir une masse fluide et homogène.

On ajoute ensuite l'agent allongeur de chaîne et éventuellement un catalyseur. Suivant les polyols utilisés, la quantité de catalyseur et la température du mélange, la durée de réaction varie entre 15 et 120 minutes pendant laquelle le mélange résultant est chauffé de manière intermittente ou continue, jusqu'à polymérisation. La température finale du liant peut atteindre 20 à 180°C pour permettre une polymérisation complète et avoir une masse suffisamment fluide.

[0106] Selon un quatrième mode de réalisation, la composition peut être obtenue en réalisant la synthèse du polyuréthane élastomère thermoplastique directement dans le liant à chaud (procédé one-shot). Dans ce procédé, le liant est porté à sa température de fusion, par exemple à une température de 20 à 180°C. Le polyol, l'hexaméthylène diisocyanate et éventuellement un catalyseur sont ajoutés et le mélange est agité pendant une certaine durée, par exemple entre 60 et 120 minutes. On ajoute alors l'agent allongeur de chaîne et éventuellement un catalyseur. La température du mélange final obtenu est augmentée progressivement, par exemple jusqu'à 180°C, sous agitation intermittente ou continue, pour garder une masse fluide et permettre une polymérisation complète.

[0107] Le corps gras (cire, huile, et/ou EMAG) et/ou la charge et/ou l'additif et/ou le deuxième polymère éventuel(s) peuvent être ajoutés avant, pendant ou après la synthèse du polyuréthane élastomère thermoplastique, mais également pendant ou après l'introduction du polyuréthane élastomère thermoplastique dans le liant à chaud. De préférence, lesdits composés éventuels sont ajoutés après l'ajout ou la synthèse du polyuréthane élastomère thermoplastique.

Utilisations

[0108] La composition selon l'invention peut être utilisée pour la préparation d'une membrane d'étanchéité, d'une membrane insonorisante, d'un système d'étanchéité liquide, d'un revêtement de chaussées (par exemple un enrobé bitumineux, un enrobé de liant biosourcé ou un asphalte coulé), d'un primaire, 5 d'un vernis, d'un mastic, d'une colle ou d'une émulsion de liant.

[0109] Selon un mode de réalisation particulier, la composition de la présente invention est déposée sur un support fibreux pour former une membrane d'étanchéité préfabriquée. La composition peut notamment être déposée sur le support fibreux par enduction, par exemple avec une racle, puis le support fibreux 10 peut être imprégné à cœur avec la composition, par exemple en passant le support fibreux enduit dans un rouleau calandreur.

[0110] La membrane d'étanchéité obtenue se présente notamment sous la forme d'un rouleau qui peut être déroulé sur la surface à étanchéifier, les différentes 15 bandes de membranes sont alors soudées entre elles au chalumeau ou bien à l'air chaud.

[0111] Selon un autre mode de réalisation, la composition de la présente invention est utilisée en tant que liant d'enrobé routier.

[0112] L'invention va être décrite plus en détails à l'aide des exemples suivants 20 qui sont donnés à titre purement illustratif.

Exemples

[0113] Dans la description et les exemples ci-dessous, les méthodes suivantes ont été utilisées pour mesurer la température de transition vitreuse, la température de fusion, l'enthalpie de fusion, le module au plateau caoutchoutique, la 25 température de bille anneau, la pénétrabilité à l'aiguille, le retour élastique, la viscosité et le point de fragilité Fraass.

[0114] Propriétés thermiques

La mesure de la température de transition vitreuse, la température de fusion et l'enthalpie de fusion sont réalisées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 30 en effectuant les cycles suivants à 10°C/min :

Cycle 1 : montée en température de -80°C jusqu'à 250°C ;

Cycle 2 : descente en température jusqu'à -80°C ;

Cycle 3 : remontée en température jusqu'à 250°C.

Les paramètres sont mesurés lors du 3ème cycle.

5 **[0115] Propriétés thermomécaniques**

La mesure du module au plateau caoutchoutique (G') est réalisée par analyse dynamique mécanique (AMD) en torsion. La sollicitation en torsion est générée par l'interaction entre un aimant et des bobines d'Helmholtz qui sont parcourues par un courant sinusoïdal et transmise par l'intermédiaire d'une tige rigide placée à l'extrémité de l'échantillon. La déformation angulaire est mesurée par un système optique de diode laser et de cible réfléchissante. Un échantillon de 2 mm d'épaisseur, 6 mm de largeur et environ 12 mm de longueur est introduit au centre d'un four thermorégulé et l'ensemble est placé sous atmosphère inerte avec de l'hélium à une pression de 600 mbar. Le test est effectué entre -120 et 130°C à une fréquence de 1 Hz avec une rampe de 1°C.min⁻¹.

[0116] Température de Bille anneau (TBA)

Les mesures ont été réalisées conformément à la norme NF EN 1427 (Janvier 2018) : Détermination du point de ramollissement – Méthode Bille et Anneau. Cette méthode permet de caractériser la susceptibilité thermique à haute température d'un liant.

Pour réaliser cet essai, on place une bille en acier sur un anneau de cuivre rempli préalablement de liant. L'ensemble est plongé dans un bain dont on élève la température de 5°C par minute. La température de ramollissement ou la température bille-anneau est celle à laquelle la bille, entraînant la membrane de liant, atteint un repère déterminé 2,5 cm plus bas. La température relevée au moment où cette condition est remplie, est la température de ramollissement bille anneau et cela correspond à la limite haute d'utilisation du liant.

[0117] Pénétrabilité à l'aiguille à 25°C (Péné)

Les mesures ont été réalisées conformément à la norme NF EN 1426 (Janvier 2018) : Détermination de la pénétrabilité à l'aiguille. La pénétrabilité permet de déterminer la dureté d'un liant et ainsi de le classer en différent grade.

La pénétrabilité est la mesure de la pénétration dans un échantillon de liant au bout de 5 secondes d'une aiguille dont le poids avec son support et une charge additionnelle est de 100g. Elle est exprimée en 0,1 mm. On effectue 3 mesures par liant en différents points du godet.

5 **[0118] Retour élastique**

Le retour élastique est mesuré selon la norme EN 13398 (Décembre 2017) dans un ductilimètre à 25°C. Le matériau à tester est étiré pour subir un allongement de 200 mm. La valeur du retour élastique est le pourcentage de longueur de rétraction du matériau ramené à sa longueur totale. Un taux de retour élastique de 100 % correspond à un matériau qui recouvre entièrement ses dimensions originelles.

[0119] Viscosité

La viscosité dynamique permet de décrire le comportement rhéologique d'un liant. Elle est déterminée suivant la norme NF EN 13302 (Juin 2018) à l'aide d'un viscosimètre tournant (vitesse comprise entre 0,3 et 60 tr/min) et correspond au rapport entre la contrainte de cisaillement appliquée et le taux de cisaillement. Pour cette mesure, un couple est appliqué à un mobile (cylindre) tournant dans un récipient contenant le liant à mesurer. Ce couple mesure la résistance relative du mobile à la rotation et détermine ainsi la viscosité dynamique du bitume à une température prédéterminée. Elle est généralement mesurée à 160°C.

[0120] Point de fragilité Fraass

Les mesures ont été réalisées conformément à la norme NF EN 12593 (Juin 2007) : Détermination du point de fragilité Fraass. Le point de fragilité Fraass correspond à la température de fissuration du liant à basse température. Pour déterminer cette température, un échantillon de liant ($m = 410 \pm 10$ mg) est étalé sur une lame d'acier selon une épaisseur uniforme. Cette lame est soumise à un refroidissement constant (1°C/min) et fléchie de façon répétée (1 Flexion/min) jusqu'à ce que la couche de liant se fissure. L'appareil détecte la fissure lorsque l'énergie de flexion diminue. La température à laquelle la première fissuration apparaît est notée comme le point de fragilité Fraass.

[0121] Dans les exemples, les constituants suivants ont été utilisés :

[0122] Polyol :

- polyester polyol comprenant une chaîne en C34 (de type dimère d'acides gras en C18) ayant une masse molaire moyenne en nombre de 3 000 g/mol vendu sous la référence commerciale Radia® 7285 par la société OLEON

5 [0123] Diol allongeur de chaîne :

- 1,4-butanediol (appelé pour la suite BDO)
- 1,6-hexanediol (appelé pour la suite HDO)
- 1,4-cyclohexanediméthanol (appelé pour la suite CHDM)

[0124] Diisocyanate :

- 10 - 1,6-hexaméthylène diisocyanate vendu sous la référence commerciale hexaméthylène diisocyanate par la société MERCK (appelé pour la suite HDI)
- 4,4'-diphénylméthane diisocyanate vendu sous la référence commerciale Suprasec® 1306 par la société HUNTSMAN (appelé pour la suite MDI)

[0125] Catalyseur :

- 15 - dilaurate de dibutylétain vendu sous la référence commerciale DABCO® T-12N par la société AIR PRODUCTS

[0126] Bitume :

- bitume 1 : bitume de grade 160/220 vendu sous la référence commerciale B200K par la raffinerie de Karlsruhe (Allemagne)
- 20 - bitume 2 : bitume de grade 50/70 issu de la raffinerie de Lavéra (France)

Exemple 1 : Préparation d'un TPU

[0127] Les TPU ont été préparés en utilisant les réactifs et les quantités (parties en poids) listés dans [Tableau 1].

- [0128]** Le TPU 1 a été préparé par procédé « one-shot ». Dans un premier temps,
- 25 on a mélangé le polyol, le diisocyanate et 0.01% en poids de catalyseur par rapport au poids total du polyol, du diisocyanate et du diol allongeur de chaîne. Le mélange a été chauffé à 80°C pendant 4 heures sous flux d'azote. Puis, on a ajouté l'allongeur de chaîne dans le mélange réactionnel et agité pendant 5 à 10 minutes. Le polymère a ensuite été coulé dans un entrefer métallique pour subir

une cuisson de 12 h à 80°C à l'étuve puis placé sous une presse à 110°C pendant 1 h dans le but d'obtenir une plaque de 2 mm d'épaisseur.

[0129] Les TPU 2-8 ont été préparés par extrusion réactive. L'extrudeuse utilisée pour préparer les granulés était de type baxis co-rotatives ayant un diamètre de 32 mm et un rapport Longueur/Diamètre = 80.

Les conditions opératoires étaient les suivantes :

- Le polyol a été stocké à 80°C pendant 48 heures. Le polyol a été introduit à l'entrée de l'extrudeuse avec une pompe de volume 12 cm³/tour.

- L'allongeur de chaîne a été préalablement déshydraté à 120°C pendant 30 min sous vide puis mélangé avec 150 ppm de catalyseur. Le mélange a été placé dans une cuve sous agitation et sous argon et introduit à l'entrée de l'extrudeuse à l'aide d'une pompe.

- Le MDI a été préalablement fondu à 70°C. Le HDI a été utilisé tel quel. Le diisocyanate a été introduit dans l'extrudeuse, juste après le mélange de polyol et d'allongeur de chaîne, à l'aide d'une pompe.

- En sortie d'extrudeuse, une pompe à engrenage facilitait la sortie de la matière. Le polymère a été refroidi dans de l'eau à 10°C avant d'être granulé avec un granulateur SHD-50.

Le tableau 1 ci-dessous indique le taux de segments durs et le ratio NCO/OH obtenus. Les débits de chaque constituant étaient ajustés pour obtenir les taux de segments durs et les ratios NCO/OH indiqués. Les débits étaient vérifiés avec un débitmètre.

[0130] [Tableau 1]

N° Essai	Polyol (parts)	Diisocyanate (parts)	Allongeur de chaîne (parts)	% Segments Rigides	Ratio NCO/OH
TPU 1	Radia® 7285 (0,46)	HDI (1)	BDO (0,54)	13%	1
TPU 2	Radia® 7285 (0,487)	HDI (1)	HDO (0,513)	13%	1
TPU 3	Radia® 7285 (0,51)	HDI (1)	CHDM (0,49)	13%	1
TPU 4	Radia® 7285 (0,352)	HDI (1)	BDO (0,648)	17%	1

TPU 5	Radia® 7285 (0,375)	HDI (1)	HDO (0,625)	17%	1
TPU 6	Radia® 7285 (0,397)	HDI (1)	CHDM (0,603)	17%	1
TPU 7 (comparatif)	Radia® 7285 (0,61)	MDI (1)	BDO (0,41)	13%	0,98
TPU 8 (comparatif)	Radia® 7285 (0,467)	MDI (1)	BDO (0,553)	17%	0,98

[0131] Les propriétés thermiques des TPU sont regroupées dans [Tableau 2]. Tg correspond à la température de transition vitreuse (SS correspond à la Tg liée aux segments souples et SR correspond à la Tg liée aux segments rigides). Tf correspond à la température de fusion. ΔH correspond à l'enthalpie de fusion.

5 **[0132]** [Tableau 2]

N° Essai	Composition	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔH (J/g)
TPU 1	Radia® 7285 HDI BDO 13% SR	-48 (SS) 98 (SR)	157 174	1,2 0,8
TPU 2	Radia® 7285 HDI HDO 13% SR	-44 (SS) 103 (SR)	148 164	7,7 0,6
TPU 4	Radia® 7285 HDI BDO 17% SR	-58 (SS) 98 (SR)	156 176	1,8 2,5
TPU 5	Radia® 7285 HDI HDO 17% SR	-58 (SS) 36 (SR)	157	12,3
TPU 7 (comparatif)	Radia® 7285 MDI BDO 13% SR	-54	170 187	0,1
TPU 8 (comparatif)	Radia® 7285 MDI BDO 17% SR	-54 (SS) 103 (SR)	209	0,50

[0133] Le module au plateau caoutchoutique (G') des TPU 1, 2 et 7 est représenté à [Fig. 1]. Le module au plateau caoutchoutique (G') des TPU 4, 5 et 8 est représenté à [Fig. 2].

[0134] A un taux de segment rigides de 13%, le TPU selon l'invention présente
5 une T_g liée aux segments souples plus élevée que celle du TPU à base de MDI. Cela peut s'expliquer par une augmentation de la quantité de segments rigides dissous dans la phase souple. En outre, le TPU à base de MDI à 13% de segments rigides ne présente pas un véritable plateau caoutchoutique au-dessus de la T_g de la phase souple, mais plutôt une baisse lente et régulière du module
10 précédant la phase d'écoulement au-delà de 80-100°C. Il contient en effet trop peu de segments rigides et ceux-ci sont de T_g trop faible, en raison de leur très faible longueur moyenne, pour pouvoir constituer de véritables nano-domaines rigides pouvant jouer le rôle de nœud de réticulation jusqu'à des températures suffisamment élevées ; contrairement aux segments rigides à base de HDI qui,
15 étant en grande partie cristallins, jouent ce rôle jusqu'à leur température de fusion.

[0135] A un taux de segments rigides comparables, le TPU selon l'invention présente une température de fusion plus faible et une enthalpie de fusion plus élevée qu'un TPU à base de MDI. Ceci s'explique par une taille plus importante des entités cristallines. Dans ce cas, l'écoulement caoutchoutique du polymère a
20 lieu après la fusion (T_f) des entités cristallines.

[0136] A un taux de segments rigides comparables, les Fig. 1 et 2 montrent que le TPU selon l'invention présente un module au plateau caoutchoutique bien plus élevé et plus étendu qu'un TPU à base de MDI [cf. TPU 1 et 2 (selon l'invention) par rapport au TPU 7 (comparatif) et TPU 4 et 5 (selon l'invention) par rapport au
25 TPU 8 (comparatif)]. Sans vouloir être liée par une quelconque théorie, ce résultat pourrait s'expliquer par la structure symétrique (dans l'espace) du diisocyanate HDI permettant une meilleure organisation des segments et donc une cristallinité plus élevée pour le TPU en comparaison au diisocyanate MDI.

[0137] Le TPU de l'invention se démarque du TPU préparé avec MDI grâce à la
30 formation de segments rigides présentant une excellente symétrie. Ceci a pour conséquence une augmentation de la cristallinité du TPU. Une répartition

homogène des nodules de segments rigides dans la phase souple, organisés sous forme d'un réseau est observée à 13% de segments rigides. Il en résulte l'obtention d'un TPU possédant un module au plateau caoutchoutique très élevé, avec un plateau caoutchoutique étendu.

5 **Exemple 2 : Préparation d'une composition comprenant un TPU et du bitume**

[0138] Dans un malaxeur thermostaté, on a préparé des compositions avec les pourcentages en poids décrits dans [Tableau 3] selon le procédé suivant : on a chauffé le bitume à 170°C, on a introduit les granulés de TPU et on a mélangé 15-20 min à une température de 170°C-175°C avec une agitation entre 1500 et 2000 tr/min. Puis, le mélange est coulé sous forme de plaques avant d'être refroidi à température ambiante.

[0139] [Tableau 3]

N° Essai	Ingrédients (% en poids)
Composition 1	Bitume 1 (77%) TPU 1 (23%)
Composition 2	Bitume 1 (77%) TPU 2 (23%)
Composition 3 (comparatif)	Bitume 1 (70%) TPU 7 (30%)
Composition 4	Bitume 1 (77%) TPU 4 (23%)
Composition 5	Bitume 1 (77%) TPU 5 (23%)
Composition 6 (comparatif)	Bitume 1 (77%) TPU 8 (30%)

[0140] Les propriétés thermomécaniques des Compositions 1-3 et des Compositions 4-6 sont représentées respectivement aux [Fig. 3] et [Fig. 4].

[0141] A un taux de segments rigides de 13%, la Composition 2 (à base de HDI et de HDO) présente le module au plateau caoutchoutique le plus élevé. Les Compositions 1 et 2 présentent de meilleures propriétés mécaniques que la Composition 3 (comparatif à base de MDI et de BDO) alors qu'ils contiennent moins de TPU.

[0142] A un taux de segments rigides de 17%, la Composition 4 (à base de HDI et de BDO) présente le module au plateau caoutchoutique le plus élevé. Les Compositions 4 et 5 présentent de meilleures propriétés mécaniques que la Composition 6 (comparatif à base de MDI et de BDO) alors qu'ils contiennent

5 moins de TPU.

Exemple 3 : Préparation d'un TPU

[0143] Les TPU ont été préparés en utilisant les réactifs et les quantités (parties en poids) listés dans [Tableau 4] selon le procédé d'extrusion réactive décrit à l'exemple 1.

10 **[0144]** [Tableau 4]

N° Essai	Diisocyanate (% en poids)	Allongeur de chaîne (% en poids)	Polyol (% en poids)	% Segments Rigides	Ratio NCO/OH
TPU 9	HDI (12,56)	BDO (4,44)	Radia® 7285 (83)	17%	1
TPU 10	HDI (12,5)	BDO (4,5)	Radia® 7285 (83)	17%	0,98
TPU 11	HDI (11,3)	CHDM (5,7)	Radia® 7285 (83)	17%	1
TPU 12	HDI (9,3)	CHDM (3,7)	Radia® 7285 (87)	13%	1
TPU 13	HDI (15,5)	CHDM (9,6)	Radia® 7285 (74,9)	25%	1
TPU 14	HDI (12,9)	CHDM (7,1)	Radia® 7285 (80)	20%	1
TPU 15 (comparatif)	MDI (13,2)	CHDM (3,8)	Radia® 7285 (83)	17%	1
TPU 16 (comparatif)	MDI (13,1)	CHDM (3,9)	Radia® 7285 (83)	17%	0,98
TPU 17 (comparatif)	HDI (4,87)	/	Radia® 7285 (95,13)	/	1
TPU 18	HDI (11,75)	HDO (5,22)	Radia® 7285 (83)	17%	1

Exemple 4 : Préparation d'une composition comprenant un TPU et du bitume

[0145] Dans un malaxeur thermostaté, on a préparé des compositions avec les pourcentages en poids décrits dans [Tableau 5] à [Tableau 14] selon le procédé suivant : on a chauffé le bitume à 170°C, on a introduit les granulés de TPU et on a mélangé 15-20 min à une température de 170°C-175°C avec une agitation entre 1500 et 2000 tr/min. Puis, le mélange est coulé sous forme de plaques avant d'être refroidi à température ambiante.

[0146] [Tableau 5]

N° Essai	Ingrédients (% en poids)
Composition 7	Bitume 2 (93%) TPU 9 (7%)
Composition 8	Bitume 2 (91%) TPU 9 (9%)
Composition 9	Bitume 2 (89%) TPU 9 (11%)
Composition 10	Bitume 2 (87%) TPU 9 (13%)
Composition 11	Bitume 2 (85%) TPU 9 (15%)

[0147] [Tableau 6]

N° Essai	Ingrédients (% en poids)
Composition 12	Bitume 2 (93%) TPU 10 (7%)
Composition 13	Bitume 2 (91%) TPU 10 (9%)
Composition 14	Bitume 2 (89%) TPU 10 (11%)
Composition 15	Bitume 2 (87%) TPU 10 (13%)

10

[0148] [Tableau 7]

N° Essai	Ingrédients (% en poids)
Composition 16	Bitume 2 (91%) TPU 11 (9%)
Composition 17	Bitume 2 (89%) TPU 11 (11%)

Composition 18	Bitume 2 (87%) TPU 11 (13%)
----------------	--------------------------------

[0149] [Tableau 8]

N° Essai	Ingrédients (% en poids)
Composition 19	Bitume 2 (91%) TPU 12 (9%)
Composition 20	Bitume 2 (89%) TPU 12 (11%)
Composition 21	Bitume 2 (87%) TPU 12 (13%)

[0150] [Tableau 9]

N° Essai	Ingrédients (% en poids)
Composition 22	Bitume 2 (91%) TPU 13 (9%)
Composition 23	Bitume 2 (89%) TPU 13 (11%)
Composition 24	Bitume 2 (87%) TPU 13 (13%)

5

[0151] [Tableau 10]

N° Essai	Ingrédients (% en poids)
Composition 25	Bitume 2 (91%) TPU 14 (9%)
Composition 26	Bitume 2 (89%) TPU 14 (11%)
Composition 27	Bitume 2 (87%) TPU 14 (13%)

[0152] [Tableau 11]

N° Essai	Ingrédients (% en poids)
Composition 28 (comparatif)	Bitume 2 (91%) TPU 15 (9%)
Composition 29 (comparatif)	Bitume 2 (89%) TPU 15 (11%)

Composition 30 (comparatif)	Bitume 2 (87%) TPU 15 (13%)
--------------------------------	--------------------------------

[0153] [Tableau 12]

N° Essai	Ingrédients (% en poids)
Composition 31 (comparatif)	Bitume 2 (91%) TPU 16 (9%)
Composition 32 (comparatif)	Bitume 2 (89%) TPU 16 (11%)
Composition 33 (comparatif)	Bitume 2 (87%) TPU 16 (13%)

[0154] [Tableau 13]

N° Essai	Ingrédients (% en poids)
Composition 34 (comparatif)	Bitume 2 (91%) TPU 17 (9%)
Composition 35 (comparatif)	Bitume 2 (89%) TPU 17 (11%)
Composition 36 (comparatif)	Bitume 2 (87%) TPU 17 (13%)

5

[0155] [Tableau 14]

N° Essai	Ingrédients (% en poids)
Composition 37	Bitume 2 (91%) TPU 18 (9%)
Composition 38	Bitume 2 (89%) TPU 18 (11%)
Composition 39	Bitume 2 (87%) TPU 18 (13%)

[0156] Les propriétés des Compositions sont détaillées dans les tableaux ci-dessous. TBA correspond à la Température de Bille anneau (EN1427). Péné correspond à la pénétrabilité à l'aiguille mesurée à 25°C (EN1426). Le retour élastique (EN 13398) est mesuré à 25°C (R correspond à rupture). Viscosité

10

correspond à la Viscosité Brookfield mesurée à 160°C (méthode interne). Fragilité correspond au point de fragilité Fraass (EN 12593).

[0157] Nature du diisocyanate :

L'impact de la nature de l'isocyanate est mis en évidence par les résultats des compositions 16-18 (HDI) par rapport aux compositions 28-30 (MDI) dans le [Tableau 14]

[0158] [Tableau 14]

N° Essai	TBA (°C)	Péné (1/10mm)	Retour élastique (%)	Viscosité (Poises)	Fragilité (°C)
Composition 16	56,4	43	42	3,6	-16
Composition 17	67,6	41	53	4,4	-18
Composition 18	122	33	R	5,4	-19
Composition 28 (comparatif)	65	50	64	3,4	-16
Composition 29 (comparatif)	69,8	50	74	4,1	-16
Composition 30 (comparatif)	73,4	45	86	4,9	-19

[0159] 1. Pénétrabilité : la consistance des compositions augmente avec le taux de TPU introduit. De plus, l'isocyanate HDI induit des mélanges de consistance plus élevée à taux de polymère équivalent (à 11% de polymère par exemple, pénétrabilité de 41 1/10mm pour le HDI contre 50 1/10mm pour le MDI).

2. TBA : la TBA augmente avec le taux de TPU. Cette hausse est régulière pour le MDI (la TBA évolue de 65°C à 73,6°C entre 9 et 13% de polymère) au contraire du HDI pour lequel une forte augmentation est observée entre 11% et 13% de polymère (+ 55°C).

3. Fragilité : les valeurs de résistance à froid sont similaires pour toutes les compositions (type de TPU et pourcentage de polymère introduit). Elles sont comprises entre -16 et -19°C.

4. Retour élastique : le pourcentage de retour élastique augmente avec la quantité de polymère introduite. Dans le cas de la composition à 13% de TPU MDI, les

valeurs atteintes sont comparables à celles d'un Biprene® 65 (retour élastique de 85%). Pour le HDI, le RE est plus faible (53% à 11% de TPU) et l'éprouvette à 13% de polymère rompt (la zone utile est tellement fine que la force nécessaire à l'allongement est considérée comme nulle par la machine).

- 5 5. Viscosité : elle augmente avec le taux de TPU et semble proche pour tous les mélanges malgré les différentes structures chimiques des polymères considérés. Selon les résultats de TBA, l'inversion de phase du TPU HDI se situe entre 11 et 13% de polymère. Concernant le MDI, l'évolution régulière de la TBA permet d'affirmer que l'inversion de phase n'est pas effective. Ces résultats montrent que
- 10 le HDI est le plus performant pour l'application visée : il rigidifie la composition et lui confère une moindre susceptibilité thermique à haute température. Couplé au CHDM, il induit un compromis élasticité/rigidité particulièrement intéressant pour les applications routières. De plus, la viscosité des mélanges restant faible, elle permet d'envisager une bonne pompabilité des compositions lors de leur transfert
- 15 et mise en œuvre.

[0160] *Nature du diol allongeur de chaîne :*

L'impact de la nature du diol allongeur de chaîne est mis en évidence par les résultats des compositions 7-11 (BDO), 16-18 (CHDM), 34-36 (aucun allongeur de chaîne) et 37-38 (HDO) dans le [Tableau 15]

- 20 **[0161]** [Tableau 15]

N° Essai	TBA (°C)	Péné (1/10mm)	Retour élastique (%)	Viscosité (Poises)	Fragilité (°C)
Composition 8	79,6	34	R	3,7	-16
Composition 9	122	26	R	4,5	-17
Composition 10	97,8/129	30	R	4,7	-18
Composition 16	56,4	43	42	3,6	-16
Composition 17	67,6	41	53	4,4	-18
Composition 18	122	33	R	5,4	-19
Composition 34 (comparatif)	50,6	88	R	3,4	-18

Composition 35 (comparatif)	-	-	-	-	-
Composition 36 (comparatif)	61,8	108	R	4,6	-21
Composition 37	58	37	R	3,4	-16
Composition 38	72,6	31	R	4,2	-17
Composition 39	132	28	R	5,1	-19

- [0162]** 1. Penétabilité : les allongeurs de chaîne peuvent être classés selon la consistance qu'ils confèrent aux compositions à 9 et 11% de polymère : le BDO est le plus rigide, suivi du HDO puis du CHDM. Cependant, à 13% de TPU, cette tendance n'est pas vérifiée car les valeurs de pénétabilité sont similaires pour tous les allongeurs de chaîne (de l'ordre de 30 1/10mm).
2. TBA : à 9 et 11% de polymère, la TBA de la composition comprenant le BDO (120°C à 11%) est plus élevée que celle du HDO et du CHDM (à 11%, environ 70°C). A 13% de TPU, les résultats de TBA sont équivalents pour toutes les compositions. Concernant l'évolution des valeurs de TBA une forte augmentation est observée entre 9 et 11% pour le BDO (+42°C). Pour le HDO (+50°C) et le CHDM (+54°C), cette évolution se situe entre 11 et 13% de TPU dans le bitume.
3. Fragilité : la température de fragilité des compositions est comprise entre -16 et -19°C quelle que soit la nature de l'allongeur et le taux de TPU introduit.
4. Retour Elastique : les compositions comprenant BDO et HDO rompent avant les 200 mm d'étirement des éprouvettes nécessaires à la réalisation de l'essai. Plus le taux de TPU dans le bitume est important, plus la rupture a lieu pour un faible allongement. Les remarques concernant le CHDM sont identiques à celle de la section précédente (influence du diisocyanate).
5. Viscosité : elle augmente avec le taux de TPU mais reste proche pour tous les allongeurs de chaîne (3,5 Po à 9%, 4,4 Po à 11% et 5 Po à 13%). Ces valeurs de viscosité restent faibles en regard de celles des compositions fortement concentrées en SBS (9 Po pour 7% de SBS).
- Le BDO (allongeur de chaîne aliphatique) induit des compositions plus consistantes/rigides, ce qui impacte leurs propriétés élastiques (rupture prématurée des éprouvettes de Retour Elastique). L'inversion de phase est

effective entre 9 et 11% de polymère dans le bitume (augmentation importante de la TBA). Ainsi, dès 11% de TPU, les compositions comprenant le BDO possèdent des performances proches de celles d'un Orthoprène® (excepté en termes d'élasticité). Il est toutefois important de noter la grande hétérogénéité des mélanges.

Le HDO (allongeur de chaîne aliphatique) induit, tout comme le BDO qui est de structure chimique proche, une composition rigide manquant d'élasticité. Son inversion de phase est effective entre 11 et 13% (à des taux plus élevés que le BDO).

Le CHDM (allongeur de chaîne cycloaliphatique) combine à la fois performances à haute température et élasticité. A 13% de TPU, le mélange présente une TBA supérieure à 100°C, ce qui laisse présumer une bonne résistance au fluage. Les caractéristiques de cette composition la rapprochent d'un Orthoprène® pour un taux de polymère dans le bitume s'élevant à 13%. Son élasticité demeure toutefois moindre.

[0163] Impact du pourcentage de segments rigides:

L'impact du pourcentage de segments rigides est mis en évidence par les résultats des compositions 19-21 (13%), 16-18 (17%), 25-27 (20%) et 22-24 (25%) dans le [Tableau 16]

[0164] [Tableau 16]

N° Essai	TBA (°C)	Péné (1/10mm)	Retour élastique (%)	Viscosité (Poises)	Fragilité (°C)
Composition 19	55,8	52	46	3,6	-17
Composition 20	104,5	48	53	4,5	-18
Composition 21	118	47	62	5,1	-20
Composition 16	56,4	43	42	3,6	-16
Composition 17	67,6	41	53	4,4	-18
Composition 18	122	33	R	5,4	-19
Composition 25	60,8	40	30	3,5	-16

Composition 26	104,5	34	62	4,2	-17
Composition 27	126,7/122,9	32	64	5,3	-18
Composition 22	76,4/80,2	33	R	3,9	-16
Composition 23	101,5	30	R	4,3	-16
Composition 24	120,5	29	R	5	-19

[0165] 1. Pénétrabilité : plus le taux de SR du TPU et la quantité de polymère introduite sont élevés, plus la composition est consistante (augmentation progressive de la valeur de pénétrabilité).

5 2. TBA : la TBA augmente avec le taux de SR pour des mélanges à 9% de polymère. A 11 et 13% de TPU, les résultats sont similaires pour tous mélanges entre 13 et 20% de SR (entre 100 et 105°C à 11% et environ 120°C à 13%). Seule la composition à 25% SR présente une TBA plus élevée (116°C à 11% de TPU). Une augmentation notable du point de ramollissement des compositions est observée entre 9 et 11% de polymère dans le bitume sauf pour le mélange TPU
10 17% SR pour lequel elle a lieu entre 11 et 13% de polymère.

3. Fragilité : la fragilité à froid est équivalente pour tous les taux de segments rigides ; les résultats sont compris entre -16 et -20°C. L'impact de la quantité de TPU n'est donc pas significatif.

15 4. Retour élastique : il est compliqué de dégager une corrélation entre taux de SR et pourcentage de retour élastique.

5. Viscosité : les conclusions sont identiques à celles des sections précédentes. L'impact du taux de segments rigides est notable pour les compositions où l'inversion de phase n'est pas effective, c'est à dire pour des mélanges à 9% de polymère. Pour les compositions à 11 et 13%, les résultats de TBA et de Fragilité
20 sont équivalents.

Application industrielle

[0166] Les présentes solutions techniques peuvent trouver à s'appliquer notamment dans les revêtements routiers et l'étanchéité des ouvrages d'art et des
25 bâtiments.

[0167] L'invention ne se limite pas aux exemples de polyuréthanes élastomères thermoplastiques et de compositions décrits ci-avant, seulement à titre d'exemple, mais elle englobe toutes les variantes que pourra envisager l'homme de l'art dans le cadre de la protection recherchée.

Revendications

[Revendication 1] Polyuréthane élastomère thermoplastique obtenu par réaction entre :

- un polyol comprenant une chaîne linéaire ou ramifiée en C12-C60, de préférence C24-C50, plus préférentiellement C30-C40, ledit polyol ayant une fonctionnalité comprise entre 1,75 et 2,2, de préférence entre 1,85 et 2,1, plus préférentiellement entre 1,95 et 2,05, et une masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) comprise entre 500 et 6000 g/mol, de préférence entre 900 et 5000 g/mol, plus préférentiellement entre 1500 et 3500 g/mol;
 - l'hexaméthylène diisocyanate ; et
 - un diol allongeur de chaîne choisi parmi le 1,4-butanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,4-cyclohexanediméthanol, et leurs mélanges ;
- avec un ratio NCO/OH compris entre 0,95 et 1,1, de préférence entre 0,97 et 1,02, plus préférentiellement entre 0,98 et 1,
- le taux de segments rigides étant compris entre 8 et 18%, de préférence entre 11 et 18%, plus préférentiellement entre 12 et 17% et encore plus préférentiellement 13% à 16,5%.

[Revendication 2] Polyuréthane élastomère thermoplastique selon la revendication 1, dans lequel le polyol est un polyester polyol, de préférence le polyol est un polyester polyol formé par réaction entre :

- un acide dicarboxylique linéaire ou ramifié comprenant 12 à 60, de préférence 24 à 50, plus préférentiellement 30 à 40 atomes de carbone entre les fonctions acide ; et
- un diol comprenant 2 à 12, de préférence 3 à 10, plus préférentiellement 4 à 6 atomes de carbone entre les fonctions hydroxyle.

[Revendication 3] Polyuréthane élastomère thermoplastique selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, présentant une masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) comprise entre 10 000 et 100 000 g/mol, de préférence entre 20 000 et 80 000 g/mol, plus préférentiellement entre 30 000 et 60 000 g/mol.

[Revendication 4] Polyuréthane élastomère thermoplastique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, présentant deux températures de transition

vitreuse, une première Tg entre -70°C et 0°C, de préférence entre -65°C et -10°C, plus préférentiellement entre -60°C et -20°C et une deuxième Tg entre 20°C et 125°C, de préférence entre 30°C et 115°C, plus préférentiellement entre 35°C et 105°C.

- 5 **[Revendication 5]** Polyuréthane élastomère thermoplastique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, présentant une température de fusion entre 110°C et 220°C, de préférence entre 130°C et 200°C, plus préférentiellement entre 140°C et 180°C.

- 10 **[Revendication 6]** Polyuréthane élastomère thermoplastique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, présentant une enthalpie de fusion entre 4 et 10 J/g.

- 15 **[Revendication 7]** Composition comprenant un liant et le polyuréthane élastomère thermoplastique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la composition comprend 3 à 30%, de préférence 5 à 22%, en poids de polyuréthane élastomère thermoplastique par rapport au poids total du liant et du polyuréthane élastomère thermoplastique.

- 20 **[Revendication 8]** Composition selon la revendication 7, comprenant 5 à 13%, en particulier 7 à 12%, plus particulièrement 9 à 11%, en poids de polyuréthane élastomère thermoplastique par rapport au poids total du liant et du polyuréthane élastomère thermoplastique.

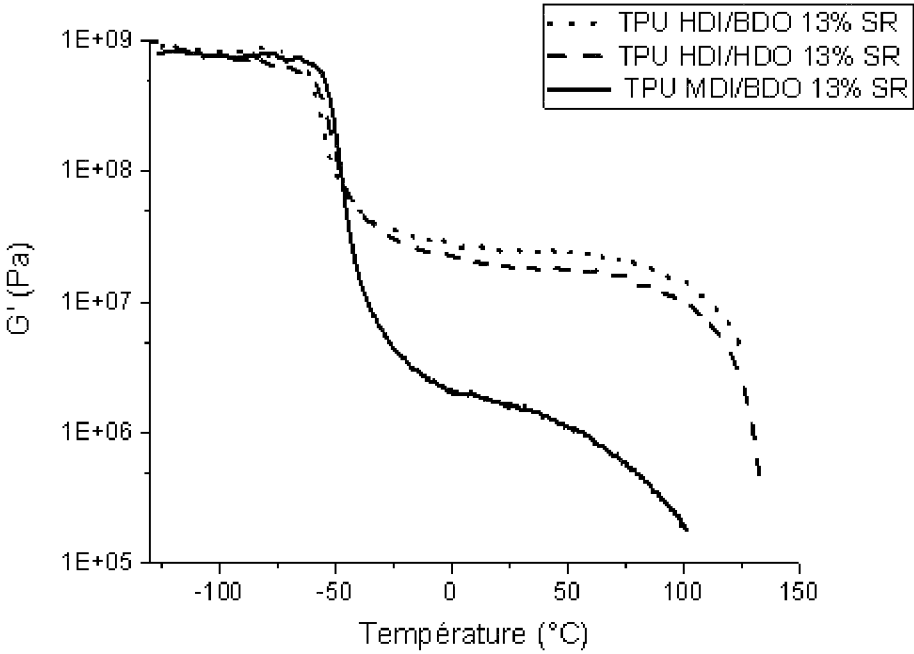
- [Revendication 9]** Composition selon la revendication 7, comprenant 17 à 22%, en particulier 18 à 21%, plus particulièrement 19 à 20%, en poids de polyuréthane élastomère thermoplastique par rapport au poids total du liant et du polyuréthane élastomère thermoplastique.

- 25 **[Revendication 10]** Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisée en ce que le liant est choisi parmi un bitume, un liant biosourcé, et un mélange de ceux-ci.

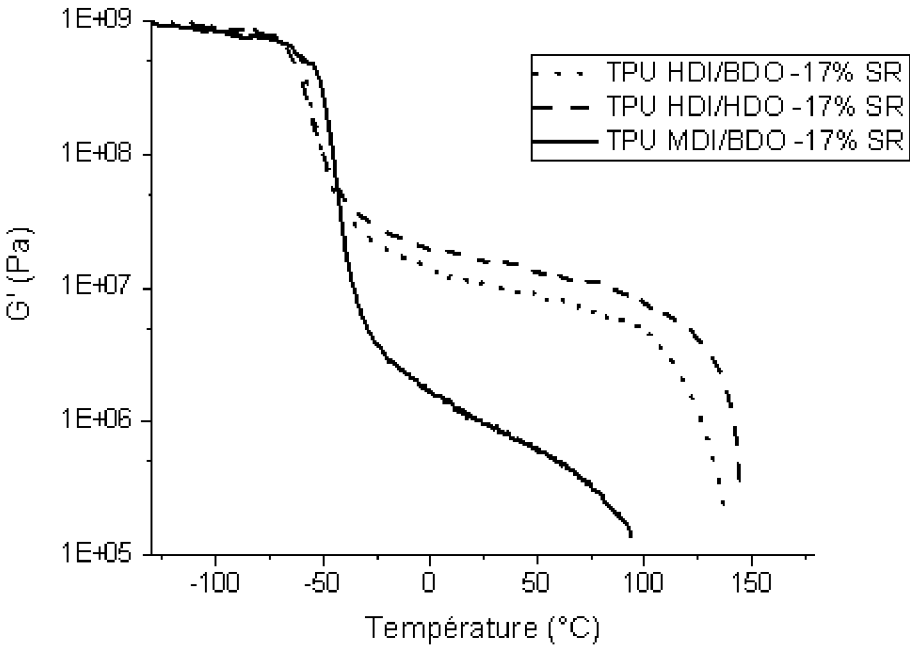
- 30 **[Revendication 11]** Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 10 pour la préparation d'une membrane d'étanchéité, d'une membrane insonorisante, d'un système d'étanchéité liquide, d'un revêtement de

chaussées, d'un primaire, d'un vernis, d'un mastic, d'une colle ou d'une émulsion de liant.

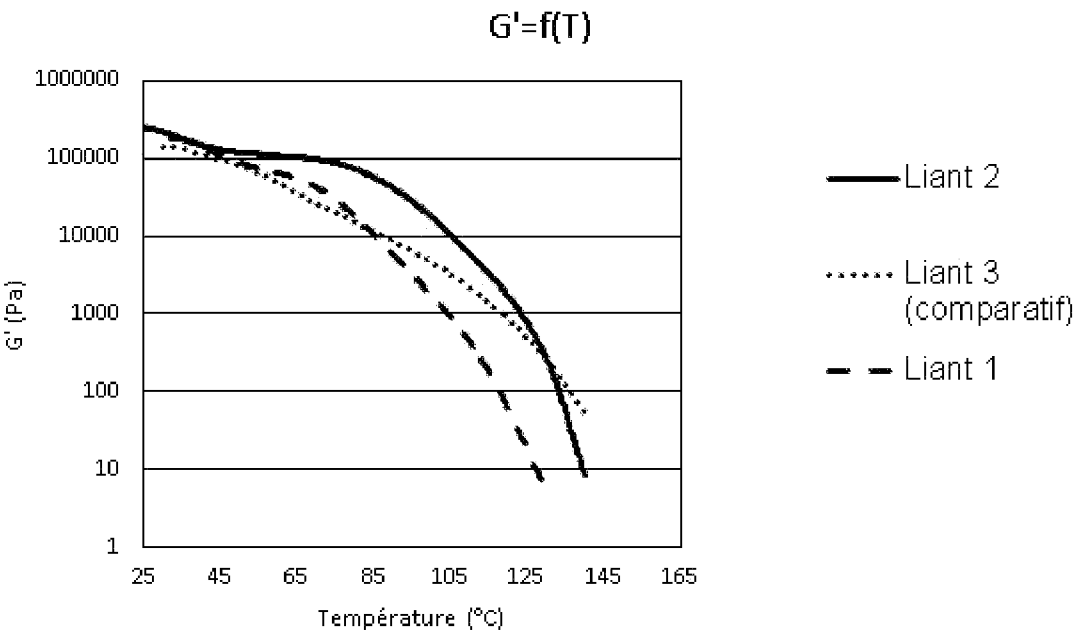
[Fig. 1]



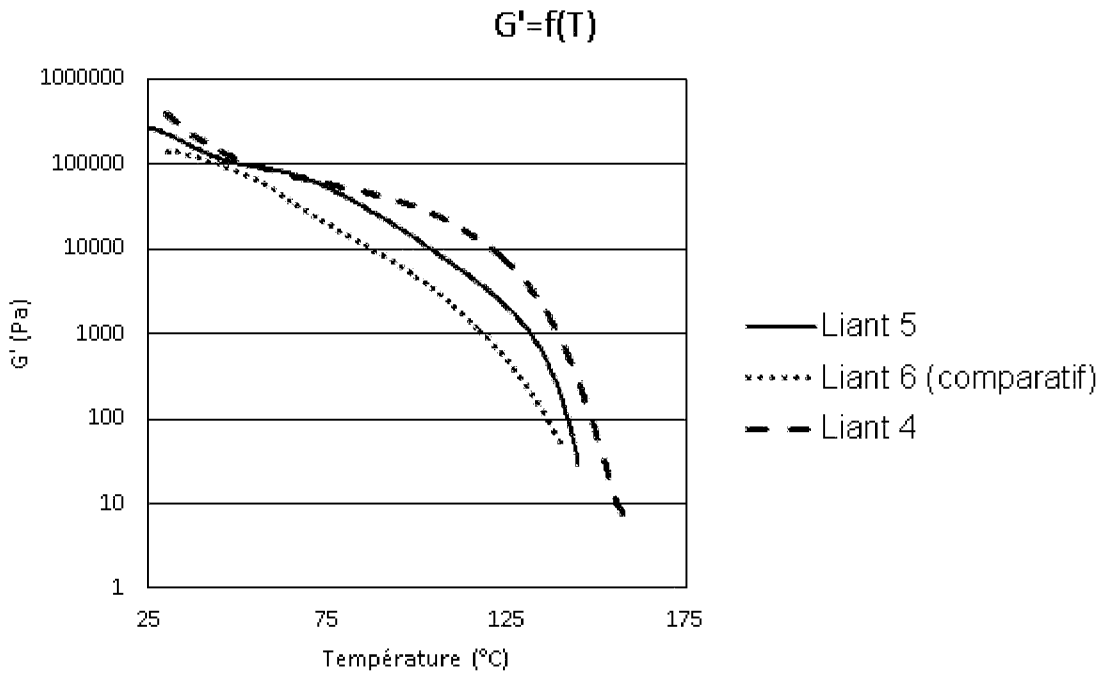
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2020/050686

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 18/08(2006.01)i; *C08G 18/24*(2006.01)i; *C08G 18/66*(2006.01)i; *C08G 18/73*(2006.01)i; *C08L 75/04*(2006.01)i;
C08L 95/00(2006.01)i; *C08G 18/10*(2006.01)i; *C08G 18/32*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G; C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03091306 A1 (CROMPTON CORP [US]) 06 November 2003 (2003-11-06) example 14	1
X	EP 3392285 A1 (COVESTRO DEUTSCHLAND AG [DE]) 24 October 2018 (2018-10-24) claim 1; examples 2,4	1-6
Y	EP 2868680 A1 (SOPREMA [FR]) 06 May 2015 (2015-05-06) paragraphs [0001], [0039], [0052] - [0053], [0055], [0060] - [0062], [0064]	1-11
Y	EP 3081600 A1 (SOPREMA [FR]; OLEON SAS [FR]) 19 October 2016 (2016-10-19) paragraphs [0008], [0076], [0139]; claims 9,12	1-11
Y	US 2015240082 A1 (SMITH JASON D [US] ET AL) 27 August 2015 (2015-08-27) paragraph [0004]	1-11
A	FR 2941461 A1 (COLAS SA [FR]) 30 July 2010 (2010-07-30) page 13, lines 5-13	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 August 2020

Date of mailing of the international search report

03 September 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

**European Patent Office
 p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
 Netherlands**

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Scheuer, Sylvie

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2020/050686

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	03091306	A1	06 November 2003	AT	509971	T	15 June 2011
				AU	2003224877	A1	10 November 2003
				CA	2482436	A1	06 November 2003
				CN	1649925	A	03 August 2005
				EP	1499653	A1	26 January 2005
				ES	2366084	T3	17 October 2011
				JP	4861607	B2	25 January 2012
				JP	2005523958	A	11 August 2005
				JP	2008195955	A	28 August 2008
				US	2003203771	A1	30 October 2003
				US	2005124777	A1	09 June 2005
				WO	03091306	A1	06 November 2003
				EP	3392285	A1	24 October 2018
EP	3392285	A1	24 October 2018				
EP	3612580	A1	26 February 2020				
TW	201905020	A	01 February 2019				
US	2020040128	A1	06 February 2020				
WO	2018192936	A1	25 October 2018				
EP	2868680	A1	06 May 2015				
				DK	2868680	T3	26 September 2016
				EP	2868680	A1	06 May 2015
				ES	2592431	T3	30 November 2016
				FR	3012812	A1	08 May 2015
				PL	2868680	T3	30 December 2016
				US	2015291798	A1	15 October 2015
				EP	3081600	A1	19 October 2016
DK	3081600	T3	29 October 2018				
EP	3081600	A1	19 October 2016				
ES	2689561	T3	14 November 2018				
FR	3035113	A1	21 October 2016				
PL	3081600	T3	31 December 2018				
PT	3081600	T	09 November 2018				
SI	3081600	T1	31 January 2019				
TR	201814671	T4	21 November 2018				
US	2016304698	A1	20 October 2016				
US	2015240082	A1	27 August 2015				
				US	2015240082	A1	27 August 2015
				US	2017114221	A1	27 April 2017
				US	2019177543	A1	13 June 2019
				FR	2941461	A1	30 July 2010
FR	2941461	A1	30 July 2010				
WO	2010086561	A1	05 August 2010				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2020/050686

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08G18/08 C08G18/24 C08G18/66 C08G18/73 C08L75/04 C08L95/00 C08G18/10 C08G18/32 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08G C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 03/091306 A1 (CROMPTON CORP [US]) 6 novembre 2003 (2003-11-06) exemple 14	1
X	EP 3 392 285 A1 (COVESTRO DEUTSCHLAND AG [DE]) 24 octobre 2018 (2018-10-24) revendication 1; exemples 2,4	1-6
Y	EP 2 868 680 A1 (SOPREMA [FR]) 6 mai 2015 (2015-05-06) alinéas [0001], [0039], [0052] - [0053], [0055], [0060] - [0062], [0064]	1-11
Y	EP 3 081 600 A1 (SOPREMA [FR]; OLEON SAS [FR]) 19 octobre 2016 (2016-10-19) alinéas [0008], [0076], [0139]; revendications 9,12	1-11
	-/-	
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 25 août 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 03/09/2020
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Scheuer, Sylvie

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 2015/240082 A1 (SMITH JASON D [US] ET AL) 27 août 2015 (2015-08-27) alinéa [0004] -----	1-11
A	FR 2 941 461 A1 (COLAS SA [FR]) 30 juillet 2010 (2010-07-30) page 13, lignes 5-13 -----	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2020/050686

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 03091306	A1	06-11-2003	AT 509971 T	15-06-2011
			AU 2003224877 A1	10-11-2003
			CA 2482436 A1	06-11-2003
			CN 1649925 A	03-08-2005
			EP 1499653 A1	26-01-2005
			ES 2366084 T3	17-10-2011
			JP 4861607 B2	25-01-2012
			JP 2005523958 A	11-08-2005
			JP 2008195955 A	28-08-2008
			US 2003203771 A1	30-10-2003
			US 2005124777 A1	09-06-2005
			WO 03091306 A1	06-11-2003

EP 3392285	A1	24-10-2018	CN 110546182 A	06-12-2019
			EP 3392285 A1	24-10-2018
			EP 3612580 A1	26-02-2020
			TW 201905020 A	01-02-2019
			US 2020040128 A1	06-02-2020
			WO 2018192936 A1	25-10-2018

EP 2868680	A1	06-05-2015	CA 2869526 A1	05-05-2015
			DK 2868680 T3	26-09-2016
			EP 2868680 A1	06-05-2015
			ES 2592431 T3	30-11-2016
			FR 3012812 A1	08-05-2015
			PL 2868680 T3	30-12-2016
			US 2015291798 A1	15-10-2015

EP 3081600	A1	19-10-2016	CA 2927250 A1	14-10-2016
			DK 3081600 T3	29-10-2018
			EP 3081600 A1	19-10-2016
			ES 2689561 T3	14-11-2018
			FR 3035113 A1	21-10-2016
			PL 3081600 T3	31-12-2018
			PT 3081600 T	09-11-2018
			SI 3081600 T1	31-01-2019
			TR 201814671 T4	21-11-2018
			US 2016304698 A1	20-10-2016

US 2015240082	A1	27-08-2015	CA 2882650 A1	26-08-2015
			US 2015240082 A1	27-08-2015
			US 2017114221 A1	27-04-2017
			US 2019177543 A1	13-06-2019

FR 2941461	A1	30-07-2010	EP 2382273 A1	02-11-2011
			FR 2941461 A1	30-07-2010
			WO 2010086561 A1	05-08-2010
