

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION BELGE

(41) Date de publication : 25/01/2023

(21) Numéro de demande : BE2021/5498

(22) Date de dépôt : 25/06/2021

(62) Divisée de la demande de base :

(62) Date de dépôt demande de base :

(51) Classification internationale : C08G 18/50, C08G 18/08, C08G 18/28, C08G 18/80, C09D 175/00, C08G 18/79, C08G 77/14, C08L 83/08, C09D 183/04

(30) Données de priorité :

(71) Demandeur(s) :

SICHEM
SRL
6183, TRAZEGNIES
Belgique

(72) Inventeur(s) :

OUHIB Farid
6183 TRAZEGNIES
Belgique

LECLERCQ Christophe
6183 TRAZEGNIES
Belgique

(54) Procédé d'obtention d'un revêtement

(57)Un procédé pour l'obtention d'un revêtement dans lequel on mélange dans un seul récipient un polyol, un polyisocyanate, un polymère SMP et une première molécule comportant un dérivé silane hydrolysable en groupement silanol et un résidu susceptible de former un lien covalent avec le polyisocyanate. Revêtement obtenu par ce procédé et utilisations de ce revêtement pour ses propriétés biocides ou pour renforcer la résistance mécanique d'un substrat.

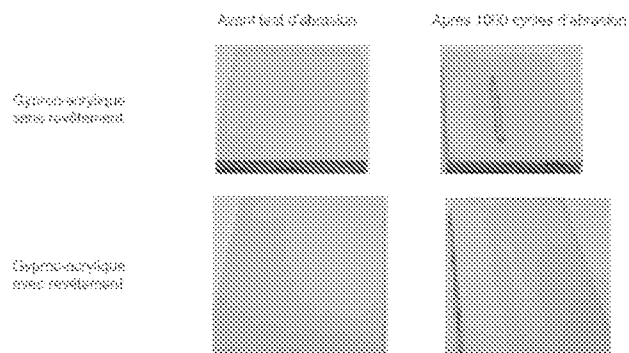


FIG. 3

Procédé d'obtention d'un revêtement

Domaine technique

La présente invention se rapporte à un procédé pour l'obtention d'un revêtement à multiples composants polymériques. La présente invention porte en outre sur un tel revêtement où les composants sont imbriqués. La présente invention concerne aussi une méthode d'obtention d'un revêtement sur un substrat. La présente invention porte enfin sur l'utilisation du revêtement, en particulier sur une utilisation biocide et/ou durable.

L'art antérieur

Un revêtement créé à partir de résine époxy, correspondant à un polymère liquide thermodurcissable est connu. Lorsque la résine époxy est réticulée, souvent en présence d'un catalyseur, elle peut être façonnée selon les besoins de l'utilisateur. Par exemple, elle peut être lissée, coupée ou perforée. Elle se travaille sous forme liquide et est applicable dans de nombreux domaines comme la bijouterie, le mobilier ou encore le revêtement de sol.

Malheureusement, cette résine présente l'inconvénient de nécessiter plusieurs jours de séchage pour être durcie et la dureté dépend de la température ou du temps de traitement ou de la présence de catalyseurs. Un autre inconvénient de cette résine réside dans le fait qu'elle se dégrade dans le temps.

Par exemple, le brevet US8158191 divulgue un procédé en deux étapes: on applique une première couche de polyuréthane sur une surface d'un substrat en polycarbonate ou en polyamide, puis on applique sur la première couche de polyuréthane un revêtement de type silane résistant à l'abrasion.

Le brevet US4345053 divulgue une composition d'étanchéité durcissable à l'humidité destinée à être appliquée sur des supports non-poreux. La composition d'étanchéité comprend un polymère à terminaison silicium qui est obtenu par réaction entre un prépolymère de polyuréthane, de polyéther ou de polyéthylène porteur de deux fonctions OH (ou amine) avec un polyisocyanate. Lorsque le polyisocyanate n'est plus détectable un organosilane porteur d'un groupe isocyanate est ensuite ajouté. Le procédé est donc réalisé en plusieurs étapes.

10 Le brevet EP2785801 divulgue un procédé d'obtention d'une composition filmogène durcissable appliquée substrat pour atténuer l'accumulation de glace sur le substrat. Cette composition comprend deux couches qui sont appliquées l'une après l'autre.

Le brevet EP3209739 divulgue une composition pour l'obtention d'un revêtement à deux composantes. Le revêtement, en tant que produit, ne contient pas d'isocyanate n'ayant pas réagi lors du procédé d'obtention, ce qui est une caractéristique essentielle de ce document. Les isocyanates n'ayant pas réagi sont retirés du mélange par une étape additionnelle. La réticulation se fait via des résidus époxy ou acrylate.

20 Ainsi, les procédés de l'art antérieur sont réalisés en deux étapes, chacune étant bien contrôlée.

Les ammoniums quaternaires couplés à une chaîne aliphatique ont été utilisés comme agent bactéricide pour le développement de revêtement antibactérien, notamment ceux se présentant sous forme d'un organosilane, tel que le 3-(trihydroxysilyl) propyldimethyloctadecyl-ammonium chloride. En effet, plusieurs études scientifiques montrent que les ammoniums quaternaires empêchent la croissance des bactéries et de certains virus sur les supports solides.

Le document EP1863865 divulgue un procédé de préparation d'un agent antibactérien à base d'ammonium quaternaire contenant de la silice combinée à d'autres polymères.

Le document EP2285857 présente un revêtement
5 antibactérien sous forme d'un réseau interconnecté polyuréthane-silice avec des ammoniums quaternaires utilisés comme agent antibactérien. Le procédé est réalisé en deux étapes, la première étape consiste à préparer un polyuréthane fonctionnalisé par une fonction siloxane et une deuxième étape où les fonctions siloxanes portées par le
10 polyuréthane réagissent avec les siloxanes porteurs d'ammoniums quaternaires à des températures comprises entre la température ambiante et 100°C. L'avantage d'un procédé en deux étapes est qu'il y a un bon contrôle des différentes réactions, que les éventuels réactifs en excès peuvent être neutralisés. En outre, les catalyseurs ou d'autres
15 composés qui ne sont pas souhaités dans le revêtement sont facilement supprimables.

Cependant, les réactions entre les fonctions siloxanes ne sont pas très rapides à température ambiante et nécessitent une étape supplémentaire de cuisson à une température supérieure à 100°C pour
20 assurer les liens chimiques entre l'ammonium quaternaire et le réseau polyuréthane. Un autre inconvénient de ce type de revêtement est qu'une fois appliqué sur un support solide, il présente une limitation en termes de résistance mécanique lorsqu'il est soumis à des contraintes externes.

25 **Bref résumé de l'invention**

La présente invention vise à résoudre les inconvénients de l'état de la technique, en particulier à fournir un procédé d'obtention d'un revêtement facile, rapide et économique, le revêtement étant biocide et présentant une résistance mécanique renforcée.

Ce n'est qu'après de nombreux essais-et-erreurs que les inventeurs ont eu l'intuition du procédé 'one-pot' selon la présente invention. Ils ont été très surpris de la simplicité de la solution qui leur semblait irréalisable.

5 Ainsi, un premier objet de la présente invention consiste en un procédé pour l'obtention d'un revêtement dans lequel on mélange dans un seul récipient : un polyol (ou plusieurs polyols) en phase aqueuse ou dans un système biphasique aqueux-organique, un polyisocyanate aliphatique (ou plusieurs polyisocyanates) en phase organique ledit
10 polyisocyanate étant hydrophile et/ou dispersible dans une solution aqueuse, un (ou plusieurs) polymère(s) SMP porteur(s) de groupements silane, lesdits groupements silane étant hydrolysables en dérivés silanol, et une première molécule comportant (i) un dérivé silane hydrolysable en groupement silanol et (ii) un résidu (ex. alkyl amine, alky thiol)
15 susceptible de former un lien covalent avec le polyisocyanate.

Puis on laisse réagir sous agitation les composants de manière à ce que : ce polyol et ce polyisocyanate forment un premier réseau ; ce polyisocyanate et cette première molécule forment un second réseau et cette première molécule et ce polymère SMP forment un troisième
20 réseau via leurs groupements silanol. D'autres molécules comprenant un dérivé silane hydrolysable en groupement silanol et un résidu alkyle, mais dépourvues du résidu (ex. amine, thiol) susceptible de former un lien covalent avec le polyisocyanate peuvent éventuellement être incorporées dans le mélange réactionnel.

25 Ce procédé permet un système réactionnel simplifié, facilement applicable à un substrat (verre, métal, papier, ...) et qui, après polymérisation (réticulation), devient très résistant.

De préférence, ce procédé comprend en outre l'étape (préliminaire) d'ajouter au mélange réactionnel une seconde molécule

comprenant un dérivé silane et comprenant en outre un groupement ammonium (une amine quaternaire dont un des dérivés est un alkyle à longue chaîne), ce dérivé silane étant hydrolysable en un groupement silanol, de manière à ce que, lors de la phase réactionnelle, ce groupement silanol de ce dérivé silane de cette seconde molécule puisse former un lien Si-O-Si avec le groupement silanol de la première molécule et/ou avec le groupement silane du SMP.

De préférence, lorsque cette molécule portant un groupement ammonium est ajoutée, ce polyol en phase aqueuse ou dans le système biphasique aqueux-organique utilisé dans ce procédé est cationique ou neutre ou, en tout cas n'a pas une densité de charges négatives trop forte et/ou l'absence d'agrégat entre le polymère SMP et la seconde molécule a été préalablement testée, de même que la compatibilité entre le polyol et la seconde molécule. En effet, les inventeurs ont remarqué que des polyols ayant une densité de charges négatives trop élevée, par exemple un polyol de structure acrylate, interagissaient avec l'ammonium, ce qui affectait négativement la réaction.

Une seconde molécule particulièrement préférée est le diméthyl-octadécyl[3 (triméthoxysilyl)propyl]ammonium (CAS : 27668-52-6) ou une molécule similaire dont la queue hydrophobe, au lieu d'être en C₁₈ est en C₁₆ ou en C₁₇.

Il est important que la seconde molécule soit soluble avant son incorporation dans le mélange réactionnel et ne forme pas d'agrégats. En effet, les inventeurs ont remarqué que la présence d'agrégats de la seconde molécule, par exemple lorsque la seconde molécule n'est pas bien solubilisée, induisait de fortes hétérogénéités pour le revêtement, ce qui réduit sa résistance mécanique et même la persistance de sa propriété biocide. Les inventeurs ont remarqué de

manière surprenante que la seconde molécule pouvait être
avantageusement en solution dans un alcool en C₁-C₄, malgré la mise
en présence au niveau du mélange réactionnel 'one pot' avec les
isocyanates, ce qui implique des réactions secondaires qui étaient
5 considérées comme parasites.

Au contraire, de manière aussi surprenante
qu'avantageuse, les inventeurs ont remarqué que l'incorporation de la
seconde molécule, même solubilisée dans un alcool en C₁-C₄,
augmente les propriétés mécaniques en ce compris la résistance
10 mécanique du revêtement, au lieu de la réduire.

Cet ajout assure une propriété biocide durable au
revêtement.

Dans le contexte de la présente invention, le terme 'polyol' doit être
entendu de manière large. Cependant, les polyols préférés ont une
15 teneur en résidus -OH ni trop élevée, ni trop basse.

Des polyols ayant une teneur en résidus -OH comprise entre 20 et 100 mg
KOH/g de polyol, de préférence entre 30 et 55 mg KOH/g de polyol, de
préférence entre 40 et 50 mg KOH/g de polyol, sont préférés, voire très
préférés.

20 Les inventeurs ont remarqué que cette plage de valeur procurait à la
fois une réaction bien contrôlée, et un revêtement particulièrement
solide.

Dans le contexte de la présente invention, la teneur en -OH du polyol
est, de préférence, mesurée par acidification à l'acide acétique, suivie
25 d'une neutralisation au KOH. Des normes telles que JIS K 1557-1 : 2007,
ISO 14900 :2017 ou JIS K 0070-1992 peuvent être utilisées à cet effet.

Une certaine flexibilité dans les rapports de quantité est
permise. Cependant, les inventeurs ont remarqué que le polyol gagne à

être incorporé à une teneur comprise entre 3 et 20% (poids du polyol : poids total du mélange réactionnel) dans le mélange réactionnel, de préférence entre 5 et 15%, de manière plus préférée entre 8 et 12%, par exemple environ 11% (en poids).

5 Alternativement (ou en outre), la teneur en polyol peut être exprimée par rapport aux autres constituants formant le triple réseau polymérique. Selon ce mode de calcul, le polyol est, de préférence, incorporé à une teneur comprise entre 25% et 75% (poids du polyol : poids de l'ensemble des composés destinés à former le polymère, tel
10 que le polyol, les (premières, secondes et SMP) molécules ayant un groupement présentant une fonction hydrolysable en Si-OH et le polyisocyanate), de préférence entre 30 et 70%, de préférence entre 35 et 65%, de préférence entre 40 et 60%, de préférence entre 45 et 55%.

La teneur en polyols et le choix d'un polyol ayant une
15 valeur -OH spécifique se détermine en outre avantageusement en fonction de la teneur en polyisocyanate (voir ci-dessous).

Un polyol préféré comporte un ou plusieurs résidus halogènes, de préférence le fluor.

Les inventeurs ont remarqué que ce type de polyol
20 réagissait de manière plus rapide et plus complète avec le polyisocyanate, même à température ambiante.

Dans ce procédé, de préférence le polyol est présent sous forme d'une émulsion, et/ou sous forme d'une dispersion dans l'eau.

De préférence, le polyisocyanate est ajouté dans le
25 mélange réactionnel à une teneur pondérale comprise entre 1 et 10%, de préférence entre 2 et 7%, de préférence entre 3 et 5%.

Alternativement (ou en outre), le polyisocyanate est ajouté de préférence dans le mélange réactionnel dans une teneur en rapport

aux autres constituants formant le triple réseau polymérique. Selon ce mode de calcul, le polyisocyanate est, de préférence, incorporé à une teneur comprise entre 2% et 30% (poids du polyisocyanate : poids de l'ensemble des composés destinés à former le polymère, tel que le polyol, les groupements présentant une fonction hydrolysable en Si-OH et le polyisocyanate), de préférence entre 5 et 25%, de préférence entre 10 et 20%, de préférence entre 14 et 18%.

Une troisième manière de déterminer la teneur en polyisocyanate est d'assurer un (léger) excès par rapport aux fonctions -OH du polyol et aux fonctions étant susceptibles de réagir avec le polyisocyanate portées par les molécules ayant des dérivés Si hydrolysables en Si-OH, en particulier la première molécule.

Un polyisocyanate préféré a une teneur en NCO (% en masse) comprise entre 15 et 20 (% en masse), de préférence entre 16 et 19,5 (% en masse), de préférence entre 17 et 19 (% en masse). La teneur en NCO (% en masse) est avantageusement déterminée selon la norme ISO 11909 (2007).

En pratique, de manière avantageuse, la teneur totale en résidus isocyanate (NCO) présents sur les polyisocyanates est supérieure de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, voire jusqu'à 100% (de préférence jusqu'à 90%, 80%, 70%, 60%) par rapport à la teneur totale dans le mélange en résidus -OH présents sur le(s) polyol(s). Un excès en résidus isocyanates de 20 à 50% par rapport à la teneur en résidus -OH présents sur le polyol est préféré. Par « excès », on entend de préférence le nombre d'équivalents isocyanates portés par le polyisocyanate (ou par les polyisocyanates si un exemple est utilisé) qui est supérieur au nombre d'équivalents -OH portés par le polyol (ou les polyols si un mélange de polyols est utilisé).

Dans le contexte de la présente invention, le(s) polyisocyanate(s) est (sont) hydrophile(s) et/ou dispersible(s) dans une solution aqueuse, ce qui signifie, de préférence que, dans le mélange réactionnel qui comprend de l'eau et un solvant organique, le polyisocyanate soit totalement soluble ou qu'il forme des agrégats
5 uniquement de tailles (diamètre) inférieures à 1 μm , de préférence inférieur à 500 nm, de préférence inférieur à 300 nm. Dans le contexte de la présente invention, si l'agrégat n'est pas sphérique, on entendra de préférence par « diamètre » le diamètre équivalent de la particule,
10 c'est-à-dire que le volume de la particule est rapporté à celui d'une sphère de même volume.

L'absence d'agrégats, ou au moins l'absence d'agrégats de diamètre supérieurs à 1 μm (ou à 300 nm) permet des revêtements minces, résistants et transparents.

15 Le solvant organique est avantageusement choisi également en fonction de la taille des agrégats d'isocyanates. Par exemple les inventeurs ont remarqué que l'acétate n'est pas un bon solvant de ce point de vue. Les solvants de type cétone sont préférés, même si l'acétone est moins préféré comme solvant que d'autres
20 cétones.

Les premières et secondes molécules portant un groupement hydrolysable en Si-OH ont, de préférence, une masse inférieure à 10000 Da, de préférence une masse inférieure à 5000 Da, de préférence inférieure à 1000 Da, voire inférieure à 500 Da et même
25 (légèrement) inférieure à 200 Da (première molécule uniquement) ou à 400 Da (seconde molécule). De préférence, les molécules portant un groupement hydrolysable en Si-OH ont moins de 5 résidus hydrolysables en Si-OH par molécule, de préférence moins de 4, exactement 3, moins de 3, ou un seul résidu Si-OH. Ainsi, à titre d'exemple, de préférence,

pour le calcul de la teneur en cette première ou seconde molécule portant un groupement hydrolysable en Si-OH, la teneur en polymère SMP n'est pas prise en compte.

5 Dans ce procédé, de préférence, la première molécule est une amine de tri alkyloxysilyl, de préférence un alkyl-amine, ou un alkythiol, de tri alkyloxysilyl, tel que le 3(triméthoxysilyl)-propylamine (CAS Number 13822-56-5). Alternativement, les groupements méthoxy ci-dessus peuvent être substitués par d'autres groupements alkoxy (ex. éthoxy).

10 Ces premières et secondes molécules portant un groupement hydrolysable en Si-OH (de préférence celles décrites ci-dessus) sont, de préférence, incorporées dans le mélange réactionnel à une teneur comprise entre 2% et 20% (poids des molécules à groupement hydrolysable en Si-OH : poids du mélange réactionnel), de
15 préférence entre 3% et 15%, de préférence entre 4% et 10%, tel qu'entre 5% et 7%.

Alternativement (ou en outre), ces premières et secondes molécules portant un groupement hydrolysable en Si-OH (de préférence celles décrites deux paragraphes plus haut) sont incorporées dans une
20 teneur en rapport aux autres constituants formant le triple réseau polymérique. Selon ce mode de calcul, cette molécule comportant un Si est, de préférence, incorporée à une teneur comprise entre 4% et 50% (poids de la molécule-Si : poids de l'ensemble des composés destinés à former le polymère, tel que le polyol, les groupements présentant une
25 fonction hydrolysable en Si-OH et le polyisocyanate), de préférence entre 7 et 40%, de préférence entre 10 et 35%, de préférence entre 13 et 30%, de préférence entre 15 et 25%.

Les polymères SMP, premières et (éventuellement) secondes molécules, sont de préférence incorporés dans des teneurs qui assurent

une teneur en Si dans le revêtement comprise entre 0,5 et 10% (poids de Si : poids du revêtement), de préférence entre 1 et 7% (poids de Si : poids du revêtement), tel qu'entre 1,5% et 6% (poids de Si : poids du revêtement), soit de préférence entre 2% et 5% (poids de Si : poids du revêtement).

Dans le contexte de la présente invention, par molécule portant un groupement hydrolysable en Si-OH, on entend de préférence un organosilane (donc un lien Si-C-) ayant au moins une, de préférence les 3 liaisons restantes, liaison(s) Si-O-R, dans lequel R est un dérivé organique, de préférence un méthyl ou un éthyl. Ainsi une molécule portant un groupement hydrolysable en Si-OH particulièrement préférée comporte un groupement triméthoxysilyl.

Un tel groupement (Si-OR, Si(OR)₃, triméthoxysilyl,...) se retrouve donc au niveau de la première molécule, de la seconde molécule et également du polymère SMP (il s'agit de la fonction SMP).

De manière avantageuse, les premières et secondes molécules comportent toutes les deux un groupement trialkoxysilyl (de préférence triméthoxysilyl ou triéthoxysilyl), la quatrième liaison étant de préférence un alcane en C₁-C₆, de préférence en C₃, dérivatisé avec une amine terminale (donc par exemple un groupement propylamine), primaire ou quaternaire. Le polymère SMP est avantageusement dérivatisé par un, ou plusieurs, trialkoxysilyl-propylcarbamate.

De préférence, dans ce procédé, le ratio massique entre le polymère SMP et la première molécule (de préférence le 3(triméthoxysilyl)-propylamine) est compris entre 2 et 20%, de préférence entre 5 et 15%, de préférence entre 8 et 12%.

Le polymère SMP est, de préférence, incorporé dans le mélange réactionnel à une teneur (pondérale) comprise entre 1,5 et 10 %, de préférence entre 2 et 5 %, de préférence entre 3 et 4%.

Alternativement (ou en outre), le polymère SMP est ajouté
5 de préférence dans le mélange réactionnel dans une teneur en rapport aux autres constituants formant le triple réseau polymérique. Selon ce mode de calcul, le polymère SMP est, de préférence, incorporé à une teneur comprise entre 2% et 30% (poids du polymère SMP : poids de l'ensemble des composés destinés à former le polymère, tel que le
10 polyol, les groupements présentant une fonction hydrolysable en Si-OH et le polyisocyanate), de préférence entre 5 et 25%, de préférence entre 10 et 20%, de préférence entre 13 et 17%.

Un polymère SMP préféré est un polyester, un polyéther ou un polyuréthane, de préférence un polyuréthane.

15 Bien que l'invention aurait pu être conçue sans le polymère SMP, par exemple en adaptant les quantités en polyol, en polyisocyanate et en première et seconde molécule, les inventeurs ont remarqué que de telles formulations aboutissaient à un revêtement moins homogène, en particulier lorsque la seconde molécule est
20 présente, ce qui réduit la résistance mécanique du revêtement.

De préférence, un surfactant, de préférence un surfactant non-ionique tel qu'un polyoxyéthylène alkyl éther est ajouté au mélange réactionnel. Ceci permet une bonne homogénéisation des différents
25 composants. Un ratio avantageux du surfactant est de 2 à 10% par rapport au poids du polyol, de préférence de 3 à 7%.

De préférence, dans ce procédé, la phase organique pour le polymère SMP et/ou pour le polyisocyanate et/ou, éventuellement

pour le système bi-phasique du polyol et/ou pour la première molécule et/ou pour la seconde molécule est un dérivé cétone liquide à température ambiante et partiellement soluble dans l'eau, de préférence la méthyl-éthyl-cétone (MEK).

5 De préférence, la composante aqueuse est plus abondante (poids de la composante aqueuse : poids de tous les solvants) que la composante organique.

De manière très préférée, les teneurs relatives en eau et en solvant organique sont telles que le mélange des solvants aboutit à la formation d'une seule phase, et pas à un système biphasique eau : solvant organique. Réciproquement, un solvant organique dans l'eau a, de manière très préférée, une solubilité suffisante dans l'eau.

En outre, comme décrit ci-dessus, un solvant organique très préféré assure que l'isocyanate reste soluble dans le mélange réactionnel ou, à tout le moins, forme des agrégats uniquement de petite taille (diamètre $<1\mu\text{m}$, voire $<300\text{ nm}$).

Dans ce procédé, de préférence, entre 50 et 85% du mélange réactionnel est constitué des solvants (poids des solvants : poids total du mélange réactionnel), de préférence entre 60%, voire 70% et 80%.

Un mélange réactionnel trop concentré a comme désavantage de ne pas permettre un revêtement totalement transparent et également d'être incompatible avec des revêtements fins.

25

Un aspect lié de la présente invention porte sur le revêtement susceptible d'être obtenu par le procédé ci-dessus.

De préférence ce revêtement présente une épaisseur comprise entre 1 et 40 μm , de préférence entre 2 et 20 μm , plus particulièrement entre 5 et 10 μm .

Un autre aspect lié de la présente invention est une
5 méthode d'application de ce revêtement sur un substrat comprenant les étapes suivantes :

- Mélange (selon l'invention) dans un seul récipient d'un polyol (selon l'invention) en dispersion dans l'eau, d'un polyisocyanate (selon l'invention), d'un polymère SMP (selon l'invention), d'une première
10 molécule (selon l'invention) comprenant un groupement hydrolysable en Si-OH et en outre un groupement susceptible de former un lien covalent avec le polyisocyanate et une seconde molécule (selon l'invention) comprenant au moins un groupement hydrolysable en Si-OH et en outre un groupement ammonium, dans une phase organique,
- 15 - Agitation à température ambiante pendant un intervalle de temps prédéterminé compris entre 1 et 45 minutes, de préférence entre 2 et 15 minutes, plus particulièrement entre 5 et 10 minutes,
- Application (par pulvérisation) d'au moins une couche
20 du revêtement obtenu par le procédé selon l'invention sur au moins une surface du support, et
- Séchage à température ambiante, de préférence entre 15 et 35 °C, pendant un intervalle de temps prédéterminé, de préférence compris entre 30 minutes et 48 heures, de préférence entre 4
25 et 24 heures, plus particulièrement entre 8 et 12 heures.

Un autre aspect de la présente invention porte sur l'utilisation du revêtement décrit ci-dessus pour augmenter la résistance

mécanique d'un substrat, comme du plastique, du verre, du papier, de la peinture ou du métal.

Description détaillée d'une réalisation de l'invention

5 D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention seront tirés de la description non limitative qui suit, et en faisant référence aux exemples.

Exemples.-

10 **Exemple 1** : procédé en One-pot d'obtention de revêtement

Le mélange contenant une première composante, étant un fluoropolyol en émulsion dans l'eau, les particules ont un diamètre compris entre 0,1 et 0,2 μm . Il s'agit d'un polyol ayant une valeur d'hydroxyle de 49 mg KOH/g de polymère, l'émulsion est stabilisée par un surfactant non-ionique ;

Une seconde composante comprenant

8 g de méthyléthylcétone (MEK) ;

3,6 g d'un SMP étant un polyuréthane fonctionnalisé par des fonctions triméthoxysilane (contient entre 5 et 10% de fonctions méthoxy ;

20 0,4 g de 3-(Triméthoxysil yl)propylamine ;

3,5 g de chlorure de dimethyloctadecyl(3- (trimethoxysilyl)propyl) ammonium et 0,9 g de (3-chloropropyl)trimethoxysilane) en solution dans 0,6 g de méthanol ;

25 Une troisième composante comprenant 3 g de MEK et 4g de polyisocyanate aliphatique ayant une teneur en NCO d'environ 18 %

mesurée selon la méthode M105-ISO 11909. La masse moléculaire est d'environ 230.

Ces trois composantes sont mélangées et le mélange est mis sous agitation dans un seul récipient durant 5 minutes à température ambiante pour obtenir un mélange final prêt à être appliqué. Le mélange final est appliqué par pulvérisation sur des substrats en PVC. Le revêtement est durci par une étape de séchage à température ambiante durant 24 à 48h.

Le revêtement final présente une très bonne résistance à l'abrasion (pas de trace de scratch après le test d'abrasion) et une activité antibactérienne (déterminée selon la norme ISO 22196).

Les inventeurs ont testé d'autres polyols avec des bons résultats. Cependant, l'utilisation d'un polyol halogéné a permis d'augmenter la résistance mécanique du revêtement (voir ci-dessous). Par contre, d'autres polyols trop fortement anioniques, où des groupements OH ont été greffés à une structure de type polyacrylate, ont causé une interférence lorsque le silane présentant un ammonium quaternaire était ajouté.

D'autres SMP peuvent être utilisés, cependant, lorsque l'ammonium quaternaire est présent dans le mélange, il y a un risque de formation d'agrégats. Ainsi, les SMP utilisables gagnent à être testés préalablement.

Exemple 2 :

Efficacité antibactérienne du revêtement déposé sur surfaces en PVC :

L'activité antibactérienne du revêtement déposé sur PVC est déterminée selon la norme ISO 22196.

3 types de surfaces ont été testées (avec une surface de 5 x 5 cm)

- Une série de références négatives en PVC, sans traitement
- 5 - Une série de référence positive inox recouverte d'AgOX
- Une série de plaque PVC recouvert du revêtement antibactérien selon l'invention.

Chaque surface a été testée en triplicate, sur deux souches de bactéries différentes (*Staphylococcus aureus* ATCC 6538 et
10 *Escherichia coli* ATCC 8739) et deux temps de contacts différents (1h et 24h).

Les deux souches de bactéries ont été cultivées jusqu'à une DO de 0.88 pour *E. coli* 8739 et de 0.53 pour *S. aureus* et diluées respectivement 200 fois et 50 fois afin d'obtenir environ $5 \cdot 10^5$
15 bactéries/ml pour l'inoculum de départ. Cet inoculum a été évalué et il était d'environ $2 \cdot 10^6$ pour *E. coli* et $4 \cdot 10^6$ pour *S. aureus*.

Chaque surface a été inoculée avec 800µl de l'inoculum de départ. Ces surfaces sont placées en atmosphère humide dans une étuve à 37°C pour être incubées 1H ou 24H.

20 Au bout du temps d'incubation nécessaire l'inoculum de ces surfaces est récupéré dans 20 ml de LB500. Les bactéries présentes dans cette solution sont énumérées par dilutions de 100 à 10^{-5} en étalant 3 fois 10µl par boîtes de pétri.

25 Pour *E. coli*, $1.6 \cdot 10^6$ bactéries ont été inoculées par surface, soit $6.4 \cdot 10^4$ bactéries/cm²

Pour *S. aureus*, $3.2 \cdot 10^6$ bactéries ont été inoculées par surface, soit $1.3 \cdot 10^5$ bactéries/cm²

Résultats des tests :

Le revêtement biocide selon l'invention procure la même efficacité que le contrôle AgOX, avec des réductions de 5 à 7 Log10, comme montré ci-dessous ou Tableau 1, même après seulement 1 heure de contact.

Échantillon	1 heure de contact				24 heure de contact			
	Log réduction		Réduction %		Log réduction		Réduction %	
	E.coli	S. Aur	E.coli	S. Aur	E.coli	S. Aur	E.coli	S. Aur
PVC avec revêtement	5,22	6,15	>99 ,99	>99 ,99	7,27	7,39	>99 ,99	>99 ,99
INOX- positive (AgOX)	5,036	6,39	>99 ,99	>99 ,99	7,27	7,48	>99 ,99	>99 ,99
INOX- Négatif (sans traitement)	-	-	-	-	-	-	-	-

5

Exemple 3 :

Activité virucide

Le revêtement a été utilisé pour tester une éventuelle activité virucide contre le Coronavirus hCOV-229E, un virus de la même famille que le SRAS-Covid19, selon la norme ISO 21702.

Dans les conditions expérimentales (8h, 20°C ; humidité relative 55%), les inventeurs ont mesuré une réduction de 2,3 Log10 de la charge virale, ce qui signifie une réduction de 99,3% de la teneur en virus. Les surfaces utilisées étaient non-poreuses, de 4,5X 4 cm. Même des revêtements soumis à des tests de vieillissement (cfr Exemple 4) conservaient la forte activité virucide.

En outre, un test de cytotoxicité a été réalisé en utilisant des cellules MRC5 (ATCC CCL-171) et les inventeurs n'ont pas remarqué de cytotoxicité associée au revêtement de l'invention.

20

Exemple 4 :Résistance à l'abrasion

La même formulation décrite dans l'exemple 1 est déposée sur un substrat
5 en papier peint.

Le test de résistance à l'abrasion est effectué à l'aide d'un
abrasimètre linéaire 2803 avec un poids de 100 g et une vitesse de 50
cycles/minutes. Pour avoir un effet abrasif, un tissu microfibre est collé sur
l'axe de l'abrasimètre. L'abrasion est effectuée en milieu humide
10 (présence permanente de l'eau sur la surface du revêtement).

La Figure 1 reprend les 4 conditions, papier peint sans
revêtement ou avec revêtement et sans ou après 1000 cycles
d'abrasion. On constate immédiatement que le papier peint non
recouvert est endommagé par le traitement abrasif, au contraire du
15 papier peint qui a été recouvert.

La même formulation décrite dans l'exemple 1 est déposée
sur un substrat gyproc avec une peinture acrylique à la surface.

Le test d'abrasion est effectué dans les mêmes conditions
décrites ci-dessus pour le papier peint.

20 La Figure 2 met en évidence des résultats similaires : le
Gyproc non traité est endommagé par le traitement abrasif, au
contraire du Gyproc traité.

La même formulation décrite dans l'exemple 1 a été
déposée sur un substrat en bois, sur un substrat en polypropylène et sur
25 un substrat en PVC.

Les tests d'abrasion sont effectués dans les mêmes
conditions décrites ci-dessus pour le papier peint et aboutissent aux

mêmes résultats : la formulation de l'exemple 1 protège très efficacement les différents substrats.

Ainsi, le revêtement décrit dans l'exemple 1 et déposé sur les différents substrats présente une résistance à l'abrasion qui est très élevée. Après 1000 cycles d'abrasion avec un poids de 100g, le revêtement ne présente aucune dégradation visible. Il s'agit de conditions de vieillissement sévères.

Test de fonctionnalisation :

Pour vérifier la présence de fonctions ammoniums quaternaires à la surface du revêtement après les tests d'abrasion, les inventeurs ont utilisé le test d'immersion dans une solution de bleu bromothymol. En cas de présence de fonctions ammoniums quaternaire à la surface, un échange ionique se fait entre l'anion du bleu de bromothymol (anions aromatiques de couleur bleu) avec l'anion chlorure de l'ammonium. Cet échange ionique se traduit par coloration durable en bleu de la surface.

Pour ce test de coloration, les inventeurs ont utilisé les plaques gyproc-acrylique + revêtement de l'exemple ci-dessus (avant et après test d'abrasion).

La coloration en bleu ne diminue que légèrement après 1000 cycles d'abrasion, ce qui est un résultat remarquable. Ce test permet ainsi de confirmer la présence des ammoniums quaternaires même après 1000 cycles d'abrasion. En d'autres termes, le revêtement présente une durabilité supérieure à 1000 cycles d'abrasion, y compris pour ses propriétés biocides.

Il est bien entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux formes de réalisations décrites ci-dessus et que

bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des revendications annexées.

REVENDEICATIONS

1. Un procédé pour l'obtention d'un revêtement dans lequel on mélange dans un seul récipient :

- 5 - un polyol en phase aqueuse ou dans un système biphasique aqueux-organique, ledit polyol ayant une teneur en résidus -OH comprise entre 20 et 60 mg KOH/g de polyol, de préférence entre 30 et 55 mg KOH/g de polyol, de préférence entre 40 et 50 mg KOH/g de polyol,
- 10 - un polyisocyanate aliphatique en phase organique ledit polyisocyanate étant hydrophile et/ou dispersible dans une solution aqueuse,
- un polymère SMP porteur de groupements silane, lesdits groupements silane étant hydrolysables en dérivés silanol,
- 15 - une première molécule comportant un dérivé silane hydrolysable en groupement silanol et un résidu susceptible de former un lien covalent avec le polyisocyanate,
- puis on laisse réagir sous agitation les composants de manière à ce que :

ledit polyol et ledit polyisocyanate forment un premier réseau ;

20 ledit polyisocyanate et ladite première molécule forment un second réseau et

ladite première molécule et ledit polymère SMP forment un troisième réseau via leurs groupements silanol.

25 2. Le procédé selon la revendication 1, comprenant en outre l'étape d'ajouter au mélange réactionnel une seconde molécule comprenant un dérivé silane et comprenant en outre un groupement ammonium, ledit dérivé silane étant hydrolysable en un groupement

silanol, de manière à ce que, lors de la phase réactionnelle, ledit groupement silanol dudit dérivé silane de ladite seconde molécule puisse former un lien Si-O-Si avec le groupement silanol de la première molécule et/ou avec le groupement silanol du SMP,

5 et dans lequel, de préférence, le polyol en phase aqueuse ou dans le système biphasique aqueux-organique de la revendication 1 est cationique ou neutre et/ou dans lequel, de préférence, l'absence d'agrégat entre le polymère SMP et/ou le polyol, et la seconde molécule a été préalablement testée.

10 3. Le procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel un surfactant, de préférence un surfactant non-ionique tel qu'un polyoxyéthylène alkyl éther est ajouté au mélange réactionnel.

15 4. Le procédé selon une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polyol comporte un ou plusieurs résidus halogènes, de préférence le fluor.

5. Le procédé selon une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polymère SMP est un polyester, un polyéther ou un polyuréthane.

20 6. Le procédé selon une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la phase organique pour le polymère SMP et/ou pour le polyisocyanate et/ou, éventuellement pour le système biphasique du polyol et/ou pour la première molécule et/ou pour la seconde molécule est un dérivé cétone liquide à température ambiante, de préférence la méthyl-éthyl-cétone.

25 7. Le procédé selon une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polyol est présent sous forme d'une émulsion, et/ou sous forme d'une dispersion dans l'eau.

30 8. Le procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel la première molécule est un alkyle amine, ou un alky thiol, de tri alkyloxysilyl, de préférence le 3(triméthoxysilyl)-

propylamine (CAS Number 13822-56-5), et/ou dans lequel la seconde molécule est le chlorure de dimethyloctadecyl(3- (trimethoxysilyl)propyl) ammonium.

5 9. Le procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel le ratio massique entre le polymère SMP et la première molécule est compris entre 2 et 20%, de préférence entre 5 et 15%, de préférence entre 8 et 12%.

10 10. Le procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel la teneur en résidus isocyanates (total des équivalents isocyanates) du polyisocyanate est en excès par rapport à la teneur en résidus -OH du polyol (total des équivalents -OH du polyol).

11. Revêtement susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

15 12. Le revêtement selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il présente une épaisseur comprise entre 1 et 40 μm , de préférence entre 2 et 20 μm , plus particulièrement entre 5 et 10 μm .

13. Support recouvert par le revêtement selon la revendication 11 ou 12, ledit support, de préférence, étant le bois, le métal, le verre ou le papier.

20 14. Méthode d'obtention du revêtement selon l'une des revendications 11 à 12 appliqué sur un substrat comprenant les étapes suivantes :

25 - Mélange dans un seul récipient d'un polyol en dispersion dans l'eau, d'un polyisocyanate, d'un polymère SMP, d'une première molécule comprenant en outre un résidu susceptible de former un lien covalent avec le polyisocyanate et une seconde molécule comprenant un groupement ammonium, dans une phase organique,

- Agitation à température ambiante pendant un intervalle de temps prédéterminé compris entre 5 et 6 minutes,
 - Application d'au moins une couche du revêtement obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 sur au moins une surface du support, et
 - Séchage à température ambiante.
- 5
- 10 15. Utilisation du revêtement selon l'une quelconque des revendications 11 à 12 pour augmenter la résistance mécanique d'un substrat.
- 15 16. Utilisation du revêtement selon la revendication 15, dans laquelle le substrat est intérieur ou extérieur, comme du plastique, du verre, du papier, de la peinture ou du métal.
17. Utilisation biocide, bactéricide, virucide et/ou fongicide du revêtement selon l'une quelconque des revendications 11 à 12.

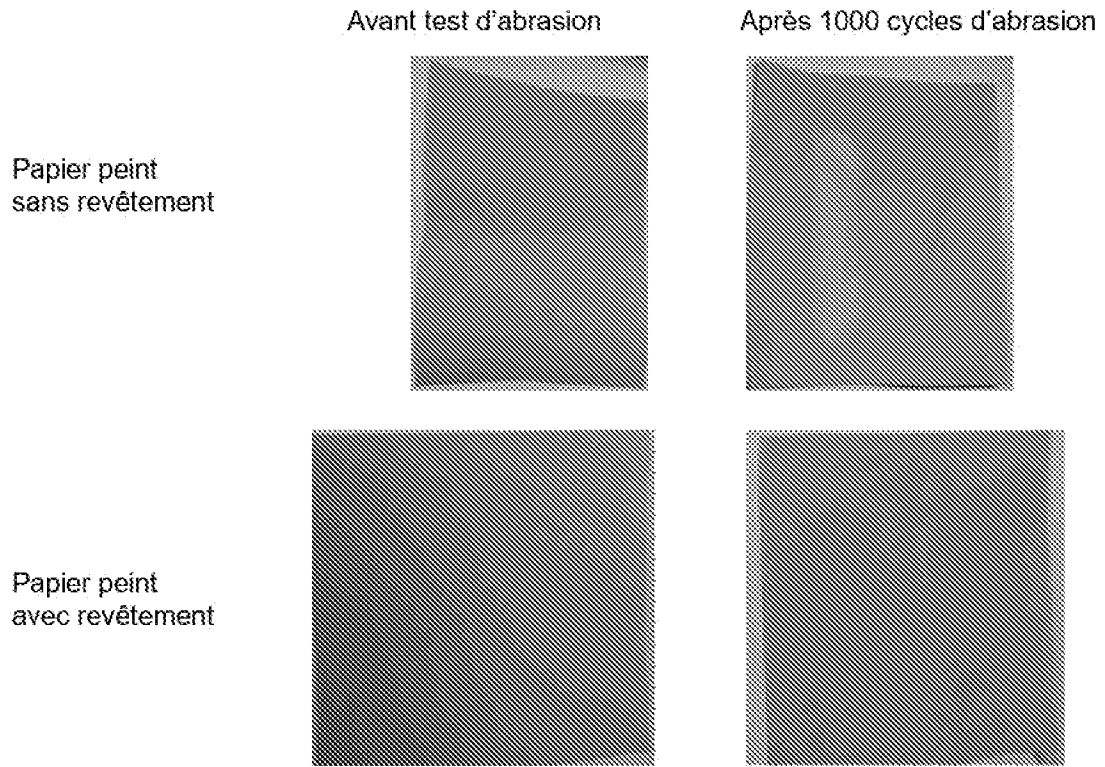
FIGURES

FIG. 1

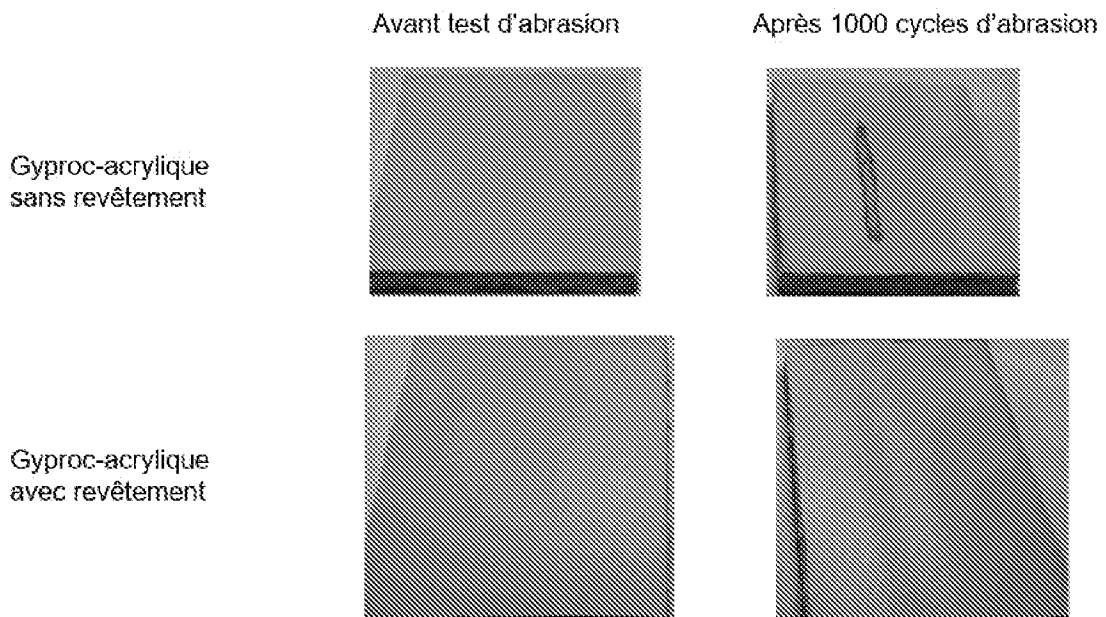


FIG. 2

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL ÉTABLI EN VERTU DE L'ARTICLE XI.23., §10 DU CODE DE DROIT ÉCONOMIQUE BELGE

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE	REFERENCE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE
Demande nationale belge n° 202105498	Date du dépôt 25-06-2021
	Date de priorité revendiquée
Déposant (Nom) LITHCOTE-EUROPE	
Date de la requête d'une recherche de type international 10-07-2021	Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale à la requête d'une recherche de type international SN79127
I. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE (en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous)	
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB Voir rapport de recherche	
II. DOMAINES RECHERCHES	
Documentation minimale consultée	
Système de classification	Symboles de la classification
IPC	Voir rapport de recherche
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés	
III. <input type="checkbox"/> IL A ÉTÉ ESTIMÉ QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	
IV. <input type="checkbox"/> ABSENCE D'UNITÉ DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION RELATIVE À L'ÉTENDUE DE LA RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 202105498

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08G18/08 C08G18/28 C08G18/50 C08G18/80 C09D175/00 C08G18/79 C08G77/14 C08L83/08 C09D183/04 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 C09D C09J 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 réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CN 103 804 613 B (INST APPLIED CHEMISTRY JIANGXI ACADEMY SCIENCES) 18 novembre 2015 (2015-11-18) * pages 4-6, alinéas 8-27, 33-35 - page 2; revendications 1-6; exemple 2 * -----	1-17
A	JP 2009 084319 A (FUJIFILM CORP) 23 avril 2009 (2009-04-23) * pages 28-29, alinéa 109-114 - pages 17-18, alinéa 66-67; exemples 1-2 * -----	1-17
A	CN 102 505 491 A (WUJIANG BEIKU SHENGYUAN TEXTILE PRODUCT AUXILIARIES FACTORY) 20 juin 2012 (2012-06-20) * page 2 - page 4; revendications 1-4; exemple 1 * -----	1-17
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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 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, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt 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 de type international a été effectivement achevée		Date d'expédition du rapport de recherche de type international
16 février 2022		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Stefaniu, Cristina

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n

BE 202105498

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 103804613	B	18-11-2015	AUCUN

JP 2009084319	A	23-04-2009	AUCUN

CN 102505491	A	20-06-2012	AUCUN



OPINION ÉCRITE

Dossier N° SN79127	Date du dépôt(<i>jour/mois/année</i>) 25.06.2021	Date de priorité (<i>jour/mois/année</i>)	Demande n° BE202105498
Classification internationale des brevets (CIB) INV. C08G18/08 C08G18/28 C08G18/50 C08G18/80 C09D175/00 C08G18/79 C08G77/14 C08L83/08 C09D183/04			
Déposant LITHCOTE-EUROPE			

La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- Cadre n° I Base de l'opinion
- Cadre n° II Priorité
- Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention
- Cadre n° V Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- Cadre n° VI Certains documents cités
- Cadre n° VII Irrégularités dans la demande
- Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

Formulaire BE237A (feuille de couverture) (Janvier 2007)	Examineur Stefaniu, Cristina
--	---------------------------------

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE202105498

Cadre n° I Base de l'opinion

1. Cette opinion a été établie sur la base des revendications déposées avant le commencement de la recherche.
2. En ce qui concerne **la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande, le cas échéant, cette opinion a été effectuée sur la base des éléments suivants :
 - a. Nature de l'élément:
 - un listage de la ou des séquences
 - un ou des tableaux relatifs au listage de la ou des séquences
 - b. Type de support:
 - sur papier
 - sous forme électronique
 - c. Moment du dépôt ou de la remise:
 - contenu(s) dans la demande telle que déposée
 - déposé(s) avec la demande, sous forme électronique
 - remis ultérieurement
3. De plus, lorsque plus d'une version ou d'une copie d'un listage des séquences ou d'un ou plusieurs tableaux y relatifs a été déposée, les déclarations requises selon lesquelles les informations fournies ultérieurement ou au titre de copies supplémentaires sont identiques à celles initialement fournies et ne vont pas au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle que déposée initialement, selon le cas, ont été remises.
4. Commentaires complémentaires :

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE202105498

Cadre n° V Opinion motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications	
	Non : Revendications	1-17
Activité inventive	Oui : Revendications	
	Non : Revendications	1-17
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications	1-17
	Non : Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

voir feuille séparée

Ad point V

Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle ; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1 Il est fait référence au document suivant :

D1 CN 103 804 613 B (INST APPLIED CHEMISTRY JIANGXI ACADEMY SCIENCES) 18 novembre 2015 (2015-11-18)

La présente demande ne remplit pas les conditions de brevetabilité, l'objet des revendications 1-17 n'étant pas nouveau.

2. NOUVEAUTÉ

2.1 Le document D1 décrit (cf. D1, pages 4-6, par. 0008-21 et ex. 2, par. 0033-35 ; page 2, revendications 1-6) un procédé pour l'obtention d'un revêtement dans lequel on mélange dans un seul récipient :

- un polyol en phase aqueuse ou dans un système biphasique aqueux-organique, ledit polyol ayant une teneur en résidus -OH comprise entre 20 et 60 mg KOH/g de polyol, comme le polyoxyéthylène glycol (masse moléculaire 2000 ; cela permet de calculer une teneur en résidus -OH de $56100 \times 2 / 2000 = 56 \text{ mg KOH/g}$);

- un polyisocyanate aliphatique en phase organique ledit polyisocyanate étant dispersible dans une solution aqueuse, comme le diisocyanate d'isophorone;

- un polymère SMP porteur de groupements silane, lesdits groupements silane étant hydrolysables en dérivés silanol, un tel composé est formé in situ par la réaction entre le diisocyanate d'isophorone et le γ -aminopropyltriéthoxysilane;

- une première molécule comportant un dérivé silane hydrolysable en groupement silanol et un résidu susceptible de former un lien covalent avec le polyisocyanate, comme le γ -aminopropyltriéthoxysilane.

- puis on laisse réagir sous agitation les composants de manière à ce que :

ledit polyol et ledit polyisocyanate forment un premier réseau ;

ledit polyisocyanate et ladite première molécule forment un second réseau et

ladite première molécule et ledit polymère SMP forment un troisième réseau via leurs groupements silanol.

D1 divulgue également (cf. D1, page 5, par. 0022-27) que le procédé mentionné ci-dessus permet d'obtenir un sel d'ammonium quaternaire qui est contenu dans la structure du polyuréthane modifié. De plus, cette émulsion aqueuse de polyuréthane permet l'obtention des revêtements qui ont une bonne résistance mécanique et une activité antibactérienne efficace.

Tenant compte des divulgations faite par le document D1 et des objections de clarté (cf. section clarté) l'objet des revendications 1-3 et 5-17 n'est pas nouveau.

2.2 La revendication dépendante 4 ne contient aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle elle se réfère, définisse un objet qui satisfasse aux exigences de nouveauté, et ce pour les raisons suivantes: l'objet de ces revendications est soit déjà connu, soit directement dérivable de l'état de la technique précédemment cité.

Ad point VIII

Certaines observations relatives à la demande

CLARTÉ

1. La revendication 1 n'est pas claire car sa portée est plus large que celle qui est justifiée par la description. Plus précisément, il est peu probable que :

- tout polyol en phase aqueuse ou dans un système biphasique aqueux-organique, ayant une teneur en résidus -OH comprise entre 20 et 60 mg KOH/g,
- tout polyisocyanate aliphatique en phase organique ledit polyisocyanate étant hydrophile et/ou dispersible dans une solution aqueuse,
- tout polymère SMP porteur de groupements silane,
- toute molécule comportant un dérivé silane hydrolysable en groupement silanol et un résidu susceptible de former un lien covalent avec le polyisocyanate,

indépendamment de leur structure chimique et indépendamment de leurs quantités utilisées, soient aptes à atteindre l'effet technique visé par la présente demande.

Il ressort clairement de la description (pages 15-16, ex. 1) que les exemples inventifs utilisent des composés spécifiques, qui ont une composition chimique bien spécifique et qui sont utilisés dans des quantités très spécifiques.

De plus, les exemples inventifs (pages 16-18, ex. 2-3 et page 20, lignes 8-25) indiquent clairement que la « seconde molécule comprenant un dérivé silane et comprenant en outre un groupement ammonium, ledit dérivé silane étant hydrolysable », qui est annoncée dans la revendication 2, est essentielle à la définition de l'invention. Pourtant, cette caractéristique technique essentielle est absente de la revendication indépendante 1.

La présence des résidus halogènes (fluor) dans le polyol est-elle essentielle à la définition de l'invention ?

Il est considéré ainsi, que la revendication indépendante 1 ne comporte pas toutes les caractéristiques techniques qui semblent essentielles à la définition de l'invention. De ce fait, la revendication 1 n'est pas claire.

Les mêmes objections s'appliquent aux revendications indépendantes 14 et 15.

2. De plus, la revendication 1 n'est pas claire car la revendication 1, exactement comme la description, reste vague sur la structure chimique spécifique du polyol utilisé, la quantité utilisée pour la synthèse et son extrait sec dans la dispersion aqueuse.

Ainsi, l'homme du métier désireux de réaliser la présente invention dans toute la portée de la revendication 1 n'a d'autre choix que de réaliser un grand nombre d'expériences pour identifier les matériaux et leurs quantités correspondantes qui pourraient être utilisés pour l'obtention d'une telle composition.

Cela fait le sujet d'une objection de suffisance de la divulgation.

3. En outre, la revendication 1 n'est pas claire car elle tente de définir l'objet par le résultat recherché, ce qui revient simplement à énoncer le problème sous-jacent, sans indiquer les caractéristiques techniques nécessaires pour parvenir à ce résultat.

Plus de précision, une telle formulation :

« puis on laisse réagir sous agitation les composants de manière à ce que :

ledit polyol et ledit polyisocyanate forment un premier réseau ;

ledit polyisocyanate et ladite première molécule forment un second réseau et

ladite première molécule et ledit polymère SMP forment un troisième réseau via leurs groupements silanol » n'est pas claire.

Quelles sont les conditions expérimentales nécessaires ? Quels catalyseurs sont nécessaires, quelles températures sont utilisées et pendant combien de temps la réaction doit-elle avoir lieu ?

Ces paramètres doivent être définis pour définir clairement le procédé annoncé.

Comment est-on censé suivre les deux réactions de réticulation ?

Les mêmes objections s'appliquent aux revendications indépendantes 10 et 12.

Comment cette épaisseur de revêtement est-elle obtenue et comment est-elle mesurée ? Quelle méthode est utilisée pour cela ?

4. La revendication 6 n'est pas claire car elle utilise trop d'expressions « et/ou ».

5. La revendication 8 n'a pas besoin de préciser le « (CAS Number 13822-56-5) ».

6. L'utilisation (dans la description et revendications) d'expressions comme : « une première molécule » et « une seconde molécule » est déroutante et cela crée un manque de clarté.

7. La revendication 10 n'est pas claire à cause de sa formulation : « la teneur en résidus isocyanates (total des équivalents isocyanates) du polyisocyanate est en excès par rapport à la teneur on résidus -OH du polyol (total des équivalents -OH du polyol). » L'excès doit être plus précisément défini. La présente formulation permet l'utilisation d'un excès de 0.000001 %, qui est bien un excès.

8. Des erreurs de frappe sont présentes dans la description :

- page 15, ligne 19 : manquant «) ».
- page 15, ligne 20 : 3-(Triméthoxysi~~l~~)propylamine.