

(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
26 janvier 2017 (26.01.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/013374 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08G 59/50 (2006.01) *G21F 9/30* (2006.01)
C08G 59/54 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
G21F 9/16 (2006.01) *C08G 59/46* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/051904

(22) Date de dépôt international :
21 juillet 2016 (21.07.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1556907 21 juillet 2015 (21.07.2015) FR

(71) Déposant : POLYNT COMPOSITES FRANCE
[FR/FR]; Route d'Arras, 62320 Drocourt (FR).

(72) Inventeur : DHERSIN, Christine; 210 Résidence Les
vieux prés, 62113 Sailly Labourse (FR).

(74) Mandataire : SANTARELLI; 49 avenue des Champs-E-
lysées, 75008 Paris (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, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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))

(54) Title : ENCAPSULATION COMPOSITION FOR STORAGE OR CONFINEMENT OF WASTE WHICH IS TOXIC TO HEALTH AND/OR THE ENVIRONMENT

(54) Titre : COMPOSITION D'ENROBAGE POUR LE STOCKAGE OU LE CONFINEMENT DE DÉCHETS TOXIQUES POUR LA SANTÉ ET/OU L'ENVIRONNEMENT.

(57) Abstract : The invention relates to an encapsulation composition for the storage or the confinement of waste which is toxic to health and/or the environment, comprising a resin composition containing at least one epoxy resin, and a hardening composition containing at least one polyamidoamine and at least one aromatic polyamine, said encapsulation composition having an aromaticity rate which is equal to, or higher than, 35 %. The invention also relates to the use of said composition for encapsulating said waste.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition d'enrobage pour le stockage ou le confinement de déchets toxiques pour la santé et/ou l'environnement, comprenant une composition de résine contenant au moins une résine époxy, et une composition de durcissement contenant au moins une polyamidoamine et au moins une polyamine aromatique, ladite composition d'enrobage ayant un taux d'aromaticité égal ou supérieur à 35%. L'invention concerne également l'utilisation de cette composition pour l'enrobage desdits déchets.



WO 2017/013374 A1

Composition d'enrobage pour le stockage ou le confinement de déchets toxiques pour la santé et/ou l'environnement

5 L'invention concerne une composition d'enrobage pour le stockage ou le confinement de déchets toxiques pour la santé et/ou l'environnement, comprenant une composition de résine contenant au moins une résine époxy, et une composition de durcissement contenant au moins une polyamidoamine et au moins une polyamine aromatique, ladite composition d'enrobage ayant un taux
10 d'aromaticité égal ou supérieur à 35%.

L'invention concerne également l'utilisation de cette composition pour l'enrobage desdits déchets.

Dans la suite de la description, on utilisera indifféremment les termes « composition d'enrobage », « matrice » ou « matrice de confinement ».

15 Les résines échangeuses d'ions utilisées pour purifier l'eau des installations nucléaires, qui, après utilisation et perte d'efficacité, doivent être stockées alors qu'elles ont fixé des radioéléments et présentent, de ce fait, une certaine radioactivité. D'autres éléments utilisés dans les centrales nucléaires, tels que les barreaux de magnésium, sont également contaminés après utilisation.

20 D'autres déchets, notamment non radioactifs, tels que des métaux lourds ou des matériaux contaminés par des métaux lourds nécessitent un confinement pour éviter leur dissémination dans l'environnement.

Ce type de déchets toxiques pour la santé et/ou l'environnement, en particulier les déchets radioactifs, doivent être stockés en respectant des règles de
25 sécurité en vigueur.

On connaît un certain nombre de techniques pour enrober ces déchets en vue de leur stockage, mettant en jeu l'utilisation de résines d'enrobage époxy ou polyester, ou encore des techniques de vitrification permettant l'inactivation de ces déchets.

30 Par « enrobage », on entend un type de blocage satisfaisant à des tests spécifiques de confinement. On utilisera indifféremment les termes « blocage » ou « confinement », notamment par référence à la terminologie utilisée dans le domaine de l'ingénierie nucléaire.

La demande FR 2 825 182 décrit un système matriciel pour l'enrobage et le stockage d'un produit dangereux, dans lequel la composition d'enrobage comprend une résine époxy et une substance absorbant l'eau, permettant d'enrober des résines échangeuse d'ions à teneur élevée en eau résiduelle.

- 5 Cette demande mentionne, parmi d'autres composés, l'utilisation de polyaminoamide en tant que durcisseur dans une composition d'enrobage à base de résine époxy (p.6, l.11-17). L'exemple 1 décrit un système matriciel dans lequel le durcisseur est une polyaminoamide. Compte tenu de la composition du bloc de déchet décrit dans l'exemple 1, p.9, le polymère réticulé obtenu a une densité de
- 10 réticulation faible et aura une faible résistance aux radiations ainsi qu'une faible résistance mécanique (résistance à la compression). Cette faible densité de réticulation s'explique par le fait que les nœuds de réticulation qui créent le réseau tridimensionnel sont distants, notamment du fait du taux élevé de charges dans le bloc de déchet final (64 parties en poids de déchet et 5 parties en poids de silice
- 15 absorbante).

Un procédé décrit dans le brevet US 4 599 196 met en œuvre un traitement préalable des résines échangeuse d'ions cationiques pour en atténuer le caractère acide, la composition de durcissement devant être adaptée en fonction de cette acidité.

- 20 Le brevet US 5 416 251 décrit un procédé d'enrobage de résine échangeuse d'ions dans lequel l'eau de ruissellement est bloquée par un agent hydrophobe formant un film, afin d'éviter l'inhibition de la réaction entre la résine et le durcisseur.

- La demande FR2931832 décrit un procédé d'enrobage de déchets
- 25 dangereux dont la composition de durcissement comprend un durcisseur constitué d'un mélange de polyamine aromatique et de polyamine cycloaliphatique. La polyamine aromatique figurant dans les exemples, à savoir la méthylènedianiline oligomère (ou MDA), CAS 25214-70-4, est classée Carcinogène 1B et mutagène 2 selon le règlement CLP mentionné plus haut. Cette formulation fait l'objet d'une
- 30 obligation de recherche de substitution dans le cadre de la réglementation en vigueur en France.

Dans cette demande, la combinaison de polyamines aromatiques et de polyamines cycloaliphatiques permet d'optimiser la cinétique de la réaction d'enrobage.

La demande EP2297221 répondait au besoin de substituer la MDA classée
5 CMR. Elle décrit une composition et un procédé d'enrobage pour le stockage de déchets toxiques pour la santé et/ou l'environnement dépourvus d'amine aromatique.

Depuis 2007, le règlement REACH (Règlement (CE) n° 1907/2006 du
18 décembre 2006, concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des
10 substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances) définit de nouvelles classifications des substances.

Ainsi, le classement « SVHC » (Substance extrêmement préoccupante, en anglais « Substance of Very High Concern ») est défini par les classifications harmonisées européennes telles qu'énoncées à l'Annexe VI partie 3 du
15 Règlement (CE) n° 1272/2008 du 16 décembre 2008 dit « CLP » relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les Directives 67/548/CEE et 1999/45/CE, et modifiant le Règlement (CE) n° 1907/2006.

Dans ce contexte, il est recherché que la composition mise en œuvre pour
20 l'enrobage des déchets toxiques réponde non seulement à des spécifications techniques, en particulier en termes de stabilité aux radiations ionisantes (radio-résistance) mais également, de préférence, à cette nouvelle réglementation en utilisant des substances non SVHC, ni susceptibles de le devenir du fait de l'évolution de la réglementation.

25 Il existe donc un besoin d'une composition d'enrobage de déchets toxiques qui réponde à un ensemble de critères pour que le bloc de déchets enrobé soit autorisé à être stocké comme déchet ultime, à savoir, qui soit stable aux radiations, aisément manipulable à température ambiante et qui présente les propriétés de sécurité requises en matière, voire améliorées par rapport aux
30 compositions existantes, notamment en matière de résistance à la compression et à la lixiviation, sans nécessiter de traitement préalable particulier du déchet à traiter, et qui puisse répondre aux exigences réglementaires en vigueur. Il est notamment également souhaité que la réaction époxy-amine ne soit pas affectée

par la présence d'eau, et ce en l'absence de tout rajout additionnel d'agent spécifique absorbant l'eau, en plus du système réactionnel époxy-amine global (c'est à dire hormis les composants réactifs du système époxy-amine). L'adjonction d'un absorbant a un effet de dilution de la matrice d'enrobage et donc

5 fragilise le réseau tridimensionnel, ce qui est contraire à l'objectif recherché.

Le problème technique à résoudre était, notamment, de définir une combinaison de composants au sein de la composition d'enrobage qui permette, simultanément :

- d'assurer un taux d'aromaticité suffisant pour répondre aux spécificités techniques requises, et donc, mettant en jeu un composé de type amine

10 aromatique afin d'assurer les propriétés de radio-résistance et de résistance mécanique du bloc réticulé,

- de respecter la réglementation contraignante en vigueur, qui ne permet pas, de fait, d'utiliser certains composés qui auraient apporté un résultat

15 satisfaisant sur le plan des propriétés techniques, et

- de répondre aux contraintes industrielles, notamment en termes de manipulation aisée (température ambiante) et de cinétique (réactivité contrôlée et exotherme inférieur à 90°C dans le cas des déchets humides).

On a maintenant trouvé que l'utilisation d'une composition d'enrobage, comprenant une composition de résine contenant au moins une résine époxy et une composition de durcissement contenant au moins une polyamidoamine et au moins une polyamine aromatique, ladite composition d'enrobage ayant un taux d'aromaticité égal ou supérieur à 35%, permettait d'atteindre ces objectifs et de remplir l'ensemble des critères mentionnés plus haut .

20

25

Avantageusement, le choix des composants de la composition d'enrobage (polyamidoamine, polyamine aromatique et résine époxy) permet de conduire à une cinétique de réticulation maîtrisée et à un exotherme inférieur à 90°C, quelles que soient les quantités de composition d'enrobage mises en œuvre, en particulier

30 dans le cas de l'inertage de déchets contenant de l'eau tels que les résines échangeuses d'ions (pouvant contenir jusqu'à 63% d'eau après essorage). Le but est de ne pas atteindre la température d'ébullition de l'eau pendant la réticulation, ce qui détériorerait les propriétés finales du colis réticulé.

Par « réticulation », on entend le branchement de chaînes de polymères entre elles par des ponts ou liaisons chimiques, afin de constituer un réseau macromoléculaire tridimensionnel de masse moléculaire infinie et présentant des propriétés physico-chimiques différentes du polymère initial. Dans le cas des
5 résines thermodurcissables, celles-ci passent d'un état pâteux à un état solide. La réticulation est l'aboutissement de la polymérisation et est un processus irréversible résultant dans l'obtention d'un polymère tridimensionnel solide, infusible et insoluble.

Dans le cas des résines époxy, la réticulation s'effectue par réaction avec
10 un durcisseur, ou, plus précisément, par réaction d'une composition de résine époxy avec une composition de durcissement (à base d'amines).

L'invention concerne donc, selon un premier aspect, une composition d'enrobage pour le stockage ou le confinement de déchets toxiques pour l'environnement et/ou la santé, comprenant :

- 15 - une composition de résine contenant au moins une résine époxy, et
 - une composition de durcissement contenant au moins une polyamidoamine et au moins une polyamine aromatique,

ladite composition d'enrobage ayant un taux d'aromaticité égal ou supérieur à 35%.

20 Selon un aspect préféré, ladite composition de durcissement est constituée d'au moins une polyamidoamine et au moins une polyamine aromatique.

Avantageusement, ladite composition d'enrobage a un taux d'aromaticité de 35% à 45%.

Le taux d'aromaticité de la composition d'enrobage est calculé de la
25 manière suivante et exprimé en pourcentage :

Somme des masses molaires des cycles aromatiques présents dans la composition d'enrobage et inclus dans la chaîne du polymère

30 Somme des masses molaires de l'ensemble des composants de la composition d'enrobage

De préférence, aux fins de l'invention, lesdits cycles aromatiques présents dans la composition d'enrobage et inclus dans la chaîne de polymère sont des cycles benzéniques.

Comme indiqué plus haut, la formation d'un réseau de chaînes de polymère par réticulation (branchement de chaînes de polymères entre elles par des ponts ou liaisons chimiques) est l'aboutissement de la polymérisation et est un processus irréversible résultant dans l'obtention d'un polymère tridimensionnel solide, infusible et insoluble ayant les propriétés techniques requises.

Le taux d'aromaticité de la composition d'enrobage provenant des cycles aromatiques inclus dans les chaînes de polymère est une composante essentielle de ce réseau polymérique, notamment en ce qui concerne la stabilité aux radiations ionisantes.

Ladite composition d'enrobage peut être dépourvue de toute substance absorbant l'eau rajoutée en plus des composés réactifs du système époxy-amine. En effet, les polyamidoamines présentes dans la composition réactionnelle constituent un des composants réactifs du système époxy-amine, et peuvent réagir avec l'eau, par hydrolyse, ce qui permet de surmonter le problème de l'influence de l'eau de ruissellement sur le durcissement (c'est à dire sur la réaction de réticulation entre époxy et amine).

De préférence, la composition d'enrobage comprend de 50 à 80%, en particulier 70 à 80%, en poids de composition à base de résine époxy et de 20 à 50%, en particulier 20 à 30%, en poids de la composition de durcissement.

Composition de durcissement

La composition de durcissement utilisable dans la composition d'enrobage selon l'invention comprend au moins une polyamidoamine, et au moins une polyamine aromatique.

a) Polyamidoamine

Par « polyamidoamine », on entend le produit de la réaction entre une polyamine aliphatique et un acide gras, ayant des fonctions terminales et/ou latérales amines (amidification avec excès d'amine par rapport à CO_2H).

L'utilisation des polyamidoamines dans la composition de durcissement présente de nombreux avantages :

- elles ne sont pas classées parmi les produits « CMR » (substances chimiques cancérogènes et/ou mutagènes et/ou toxiques pour la reproduction), ou susceptibles de le devenir du fait de l'évolution de la réglementation ;
- la présence simultanée de nombreuses fonctions amines assure la formation de nombreuses liaisons C-N avec les groupes époxy de la résine, permettant la formation d'un réseau époxydique plus compact : il en résulte une stabilité améliorée aux radiations et aux sollicitations mécaniques de type compression (stabilité à la déformation) et, plus particulièrement, une résistance à la compression non affectée après exposition aux rayonnements ionisants,
- leur cinétique de réticulation, relativement lente et contrôlée (réactivité contrôlée), permet de maîtriser la réactivité lors de la réticulation sans que la réactivité des composants réactifs soit affectée par la présence éventuelle d'eau, et ceci en l'absence de toute substance absorbant l'eau autre que les composants réactifs du système époxy-amine,
- elles peuvent être aisément mises en œuvre à température ambiante (10-40°C, de préférence 15-30°C), du fait de leur faible viscosité, de préférence inférieure à 4 Pa.s à 25°C, et ceci par simple mélange des composants.

20

On utilisera de préférence au moins une polyamidoamine ayant une durée de vie en pot jusqu'à gélification, c'est à dire jusqu'à viscosité tendant vers l'infini (en anglais « pot life ») à 25°C de 400 à 700 min, mesurée par la méthode du Gel timer sur 150 g de mélange avec une résine époxy diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA).

25

Avantageusement, ladite polyamidoaminoamine ou ledit mélange de polyamidoamines a une viscosité à 25°C de l'ordre de 0,2 à 2 Pa.s.

De préférence, on utilisera au moins une polyamidoamine ayant un indice d'amine, correspondant à une masse équivalente par hydrogène actif, de l'ordre de 90 à 110 g/H.

30

Avantageusement, ladite polyamidoamine est le produit de la réaction d'une ou plusieurs polyéthylène polyamine(s) avec un ou plusieurs acide(s) gras mono-

ou poly-insaturé(s), et, de préférence, d' oligoéthylèneamines avec des acides gras mono- ou poly-insaturés en C₁₂-C₁₈.

Des polyamidoamines particulièrement préférées aux fins de l'invention peuvent être, par exemple, choisies parmi les produits suivants, qui sont des produits de réaction entre :

- une ou plusieurs polyéthylèneamine(s) (amine(s) aliphatique(s) par définition) de préférence choisie(s) parmi les oligoéthylèneamines, et plus préférentiellement, parmi les polyéthylènetétramines et les polyéthylènepentamines, telles que, par exemple la diéthylènetriamine, la triéthylènetétramine, la tétraéthylènetétramine, la tétraéthylènepentamine ou la bis(3-aminopropyl)éthylènediamine, et
- un ou plusieurs acide(s) gras mono- ou poly-insaturé(s) en C₁₂-C₁₈ (mono et/ou polyacides), tel(s) que, par exemple, l'acide oléique, linoléique, linolénique, l'acide palmitoléique ou l'acide myristique, de préférence, les acides gras poly-insaturés gras d'origine végétale, tels que les acides gras d'origine végétale contenus dans les résidus de distillation du bois, désignés en anglais par le terme « Tall oil », l'acide linoléique et l'acide alpha- ou gamma-linolénique étant particulièrement préférés.

Par ailleurs, les amidoamines sont susceptibles de se trouver en équilibre réversible avec la forme cyclisée imidazoline. On utilisera de préférence une polyamidoamine ou un mélange de polyamidoamines riche en imidazoline(s), dont la réactivité permet de réguler la vitesse de la réaction de réticulation et qui, avantageusement, sont susceptible(s) de réagir avec l'eau amenée par les déchets humides.

Une polyamidoamine préférée aux fins de l'invention est le produit de la réaction entre la tétraéthylènepentamine et les acides gras d'origine végétale contenus dans les résidus de distillation du bois, désignés de manière usuelle en anglais par le terme TOFA (pour « Tall Oil Fatty Acids »).

Selon un aspect de l'invention, on utilisera une polyamidoamine faiblement réactive, c'est à dire ayant une cinétique de réticulation relativement lente et contrôlée.

b) Polyamine aromatique

L'utilisation des polyamines aromatiques dans la composition de durcissement présente les avantages suivants :

5 - La réactivité des polyamines aromatiques est la plus lente dans la famille des amines. Leur utilisation contribue à maîtriser la cinétique et l'exotherme de réticulation de la composition d'enrobage constituée de polyamidoamines dont la cinétique est plus rapide.

10 - La présence de noyaux aromatiques améliore les propriétés mécaniques du réseau époxy-amine qui serait obtenu avec les polyamidoamines seules.

 - La présence de groupements phényles confère un caractère hydrophobe à la composition de durcissement, améliorant ainsi la résistance à la lixiviation de la composition d'enrobage qui serait obtenue avec les polyamidoamines seules.

15 - Les noyaux aromatiques présents dans le réseau augmentent la résistance du matériau aux rayonnements ionisants. En effet, les cycles benzéniques ont une énergie de résonance propre, ce qui donne aux structures aromatiques une stabilité particulière et une bonne résistance à l'irradiation comparativement aux polymères aliphatiques.

20 Cependant, le choix d'une polyamine aromatique appropriée dans la composition de durcissement nécessite une sélection permettant d'obtenir un juste équilibre entre l'augmentation de l'aromaticité et la baisse de l'exothermie, afin que la cinétique de la réaction de réticulation de la composition d'enrobage reste compatible avec une fabrication industrielle.

25 Avantageusement, la polyamine aromatique utilisable aux fins de l'invention comprend au moins 2 fonctions amines primaires, de préférence 2, et au moins un cycle aromatique, de préférence 1 ou 2, et a un taux d'aromaticité égal ou supérieur à 35%.

30 Le taux d'aromaticité de la polyamine aromatique est calculé de la manière suivante et exprimé en pourcentage :

Somme des masses molaires des cycles aromatiques
présents dans la molécule

Masse molaire de la molécule

5

De préférence, aux fins de l'invention, les cycles aromatiques présents dans la molécule sont des cycles benzéniques.

En particulier, ladite polyamine aromatique a un taux d'aromaticité de 35%
10 à 70%, notamment de 38% à 65%.

De préférence, ladite polyamine aromatique est choisie parmi les diamines aromatiques primaires.

Selon un aspect préféré, la polyamine aromatique a un point de fusion inférieur ou égal à 130°C, de préférence de 35°C à 130°C.

15 Avantageusement, on choisira une polyamine aromatique dépourvue de toute substance classée « CMR » (substances chimiques cancérogènes et/ou mutagènes et/ou toxiques pour la reproduction) ou « SVHC » (Substance extrêmement préoccupante ou, en anglais, « Substance of Very High Concern »).

De polyamine aromatiques préférées aux fins de l'invention peuvent être,
20 par exemple, choisies parmi les diamines aromatiques primaires, en particulier parmi : la diéthylméthylbenzènediamine, la 4,4'-méthylènebis[2,6-diéthylaniline], la 4,4'-méthylène-bis-(3-chloro-2,6-diéthylaniline), la 4,4'-méthylènebis(2,6-xylylidine), la 4-méthyl-o-phénylènediamine, la 4-aminobenzylamine et la diéthyltoluènediamine (DETDA), utilisée seule ou en mélange.

25 On choisira de préférence au moins une polyamine aromatique, de préférence au moins une diamine aromatique ayant une masse équivalente par hydrogène actif de l'ordre de 80 à 100 g/H.

Avantageusement, on utilisera au moins une polyamine aromatique primaire, de préférence au moins une diamine aromatique primaire, ayant une
30 viscosité faible permettant une mise en œuvre à température ambiante entre 15 et 30°C, et évitant le recours à l'utilisation de diluants, réactifs ou non, qui réduiraient les performances mécaniques de la composition d'enrobage. De préférence, la viscosité sera de l'ordre de 0.1 à 1 Pa.s à 25°C.

De préférence, on utilisera au moins une polyamine aromatique, de préférence au moins une diamine aromatique, réagissant à la température ambiante entre 15 et 30°C sans nécessiter d'apport de chaleur.

Des polyamines aromatiques primaires, en particulier des diamines
5 aromatiques primaires, avantageuses sont celles dans lesquelles la symétrie des groupes NH₂ sur la molécule conduit à une homogénéité du réseau.

Une diamine aromatique préférée aux fins de l'invention est la diéthyltoluènediamine (DETDA). La DETDA se présente sous forme d'un mélange d'isomères, dont l'isomère majoritaire est la 3,5 diéthyltoluène-2,4 diamine qui
10 représente entre 77 et 81% en poids dudit mélange.

La composition de durcissement est, de préférence, composée de 40 à 60%, de préférence de 45 à 50%% d'amidoamine et de 40 à 60% de polyamine aromatique, de préférence 50 à 55 %, la somme des composants n'excédant pas
15 100%.

Composition de résine

La composition de résine utilisable dans la composition d'enrobage selon l'invention est, de préférence, choisie de telle manière qu'elle assure une bonne
20 complémentarité avec la composition de durcissement, notamment en termes de cinétique de durcissement et d'apport à la résistance mécanique du bloc de déchet enrobé. Cette résistance mécanique peut s'exprimer en termes de résistance à la compression, flexion, cisaillement, performances viscoélastiques, etc.

La composition de résine peut comprendre un mélange contenant la
25 résine époxy ainsi que un ou plusieurs additifs, notamment choisis parmi des diluants réactifs, amorceurs ou plastifiants (non réactifs), des agents modificateurs de rhéologie, notamment agents thixotropes, des agents tensioactifs du type alcools gras éthoxylés ou esters d'acides gras et de polyols, ayant un rôle
30 d'émulsifiant dans le cas de déchets aqueux, ou de mouillant dans le cas de déchets solides ou des agents séquestrants, du type EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique) dans le cas de déchets métalliques ou déchets contenant des ions métalliques, et des agents hydrofugeants.

La résine époxy utilisable dans la composition d'enrobage aux fins de l'invention est, de préférence, une résine époxy dont la masse équivalente par époxy est comprise entre 190 et 210 g/mol. Ladite résine époxy incorpore éventuellement un diluant réactif, de préférence choisi parmi les monoépoxydes
5 ou les époxydes multifonctionnels de viscosité inférieure à 0,5 Pa.s à 25°C.

De préférence, ladite résine époxy aura un taux d'aromaticité élevé, notamment de 35 à 55%, et de préférence de 40 à 50%, exprimé en pourcentage de la masse molaire des cycles benzéniques sur la masse molaire de la molécule.

Avantageusement, le nombre de fonctions époxyde, par molécule
10 (monomère) de ladite résine époxy est de 2 à 5.

Ladite résine époxy aura, par exemple, une masse molaire en g/mol d'environ 300 à 800 g/mol, ce qui correspond à une masse équivalente par époxy située entre 125 et 225 exprimée en g/mol.

Une résine époxy préférée est une résine résultant de la réaction entre le
15 bisphénol A et l'épichlorhydrine, en particulier la résine diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA).

Selon un aspect préféré de l'invention, on utilisera un mélange de résines époxy de fonctionnalité d'au moins 2, de manière à augmenter la densité de liaisons (densité de réticulation) lors de la réticulation.

On utilisera, de préférence, un mélange de résine époxy bifonctionnelle, telle qu'une résine résultant de la réaction entre le bisphénol A et/ou le bisphénol F et l'épichlorhydrine, et d'au moins une résine polyfonctionnelle, c'est-à-dire une résine époxy ayant un nombre de fonctions époxy par monomère supérieur à 2, telles que, par exemple, les résines époxy de type phénol
20 novolaque ou époxy tris(hydroxyphényl)méthane etc.

La composition de résine comprend, de préférence, un diluant époxyde réactif (par rapport aux amines), de préférence monofonctionnel ou polyfonctionnel, et plus préférentiellement de viscosité à 25°C inférieure à 0,5 Pa.s, qui participe à la réaction entre les composés amines de la composition de
30 durcissement et la résine époxy. Des diluants réactifs utilisables sont, par exemple, le *p-tert*-butylphénylglycidyléther, le crésylglycidyléther, l'éthylhexylglycidyléther ou triépoxyde comme le triglycidyléther de

triméthylolpropane, le triglycidyl éther de glycérol. On utilisera de préférence l'éthylhexylglycidyléther.

La composition de résine peut comprendre un diluant non réactif permettant d'adapter la viscosité de la résine époxy et d'amorcer la réaction epoxy-amine par l'action catalytique de ses fonctions hydroxyles. Ce diluant « amorceur » utilisable dans la composition de résine peut être un solvant hydrophile choisi, par exemple, parmi les alcools de masse molaire égale ou supérieure à 100 g/mol et partiellement miscibles à l'eau. De plus, de par son caractère hydrophile, ledit diluant favorise le contact entre le déchet à enrober, par exemple une résine échangeuse d'ions, et la composition de résine, favorisant ainsi l'homogénéité du déchet enrobé final. Un composé préféré à cet effet est l'alcool benzylique.

Avantageusement, la composition de résine de ladite composition d'enrobage selon l'invention comprend un agent thixotrope qui permet de contrôler la baisse de la viscosité, en particulier au début de la réaction, et participe à la maîtrise de l'exothermie.

On utilisera, de préférence, un agent thixotrope hydrophobe qui permet, en particulier l'obtention d'un déchet enrobé de manière homogène, en limitant la remontée du déchet dans la composition d'enrobage lorsqu'il est léger, par exemple dans le cas de résines échangeuse d'ions.

Des agents thixotropes hydrophobes utilisables peuvent être choisis, par exemple, parmi la silice pyrogénée hydrophobe et l'argile modifiée organophile telle qu'obtenue par modification par le greffage d'un agent greffant organique hydrophobe.

Selon la nature du déchet à enrober, la composition de résine peut également comprendre un ou plusieurs agent(s) tensioactif(s) ou agent(s) séquestrant(s) ou agent(s) hydrofugeant(s), comme décrit plus haut.

Notamment, dans le cas de l'enrobage de résines échangeuses d'ions on utilisera un agent tensioactif pour améliorer la cohésion par un meilleur mouillage et une meilleure adhésion entre la composition d'enrobage et la résine échangeuse d'ions à enrober.

On utilisera dans ce cas, de préférence, un agent tensioactif non ionique, notamment un agent tensioactif non ionique non dilué dans l'eau (anhydre)

hydrophile, tel que, par exemple, ceux choisis parmi les alcools gras éthoxylés et les polyéthers de siloxane.

Des agents hydrofugeants, tels que, par exemple, le triméthoxy(méthyl)silane, le siloxane modifié polyester, ou encore, de préférence
5 un agent hydrofugeant comportant une fonction époxyde capable de créer une liaison avec une fonction amine de la composition de durcissement, tel que le glycidoxypropyltriméthylloxysiloxane, peuvent également être avantageusement utilisés.

Dans le cas d'autres déchets à enrober, notamment pour l'enrobage de
10 métaux, on utilisera, par exemple, un agent séquestrant ou complexant approprié comportant des groupements qui interagissent avec l'élément métallique à enrober, par exemple des groupements $\text{-CO}_2\text{H}$, comme l'EDTA.

Le type d'agent tensioactif ou séquestrant à inclure dans la composition de résine pourra varier en fonction des besoins et de l'effet souhaité.

15 De préférence, la composition de résine comprend, par rapport au poids total de la composition de résine :

- 70 à 90% en poids d'une résine époxy ou d'un mélange de résine époxy, de préférence 85 à 90%,
 - 5 à 15% en poids d'un diluant réactif, de préférence 8 à 12%,
 - 20 - 5 à 15% en poids d'un diluant plastifiant, de préférence 5 à 10%,
 - 0 à 3% en poids d'un agent thixotrope, de préférence 1 à 2%, et
 - 0 à 2% d'au moins un agent tensioactif ou séquestrant ou hydrofugeant,
- la somme des composants de la composition de résine n'excédant pas 100%.

25 De manière optionnelle, on peut également ajouter à la composition d'enrobage, après mélange de la composition de durcissement et de la composition de résine, un additif de renfort permettant d'améliorer les propriétés mécaniques ainsi que la résistance aux radiations du bloc de déchet enrobé, par exemple à raison de 0 à 10% en poids total de la composition d'enrobage.

30 On peut utiliser, par exemple, des fibres de verre courtes, des fibres de carbone, des fibres céramiques ou des fibres organiques de synthèse, les fibres de verre, de carbone et les fibres céramiques étant préférées. Le choix du type de

matériau ou additif de renfort sera fonction du niveau des propriétés de résistance recherchées.

L'invention concerne également l'utilisation d'une composition d'enrobage telle que définie plus haut pour la préparation d'un bloc de déchet enrobé, ainsi
5 que le bloc de déchet enrobé ainsi obtenu.

En particulier, ledit bloc de déchet enrobé peut comprendre de 30 à 60% en poids de composition d'enrobage et de 70 à 40% en poids de déchet.

Ledit bloc de déchet enrobé peut être préparé par un procédé comprenant les étapes consistant à :

- 10 i) préparer une composition d'enrobage par mélange d'une composition de résine et d'une composition de durcissement telles que définies ci-dessus, et
- ii) incorporer le déchet à enrober dans ladite composition d'enrobage, et
- 15 iii) enrober et réticuler jusqu'à obtention d'un bloc de déchet enrobé et durci.

De manière optionnelle, on ajoutera un additif de renfort à la composition d'enrobage dans une étape intermédiaire se situant avant l'incorporation de déchet à enrober et après la préparation de la composition d'enrobage.

Le mélange de la composition de résine et de la composition de durcissement peut être effectué, par exemple, à une température de 15 à 30°C. Si
20 nécessaire, la composition de résine, d'une part, et la composition de durcissement, d'autre part, peuvent être chauffées ou refroidies avant mélange, notamment jusqu'à une température de 20 à 25°C.

Le déchet à enrober peut être un déchet sous forme solide, éventuellement divisée, ou sous forme semi-liquide, telle qu'une boue ou une pâte visqueuse.
25

En particulier, la composition d'enrobage peut être utilisée pour stocker ou confiner des déchets radioactifs, tels que, par exemple, des résines échangeuses d'ions anioniques ou cationiques et leurs mélanges, des barreaux de magnésium contaminés, des pièces métalliques irradiées telles que pièces irradiées par une
30 faible ou moyenne radioactivité ou les cendres radioactives. Donc, la composition selon l'invention est particulièrement utile et utilisée pour l'enrobage et le stockage et/ou le confinement de déchets toxiques pour la santé et/ou pour l'environnement.

La composition d'enrobage peut alternativement être utilisée pour stocker ou confiner des déchets toxiques non radioactifs, tels que, par exemple, des métaux lourds ou des matériaux en contenant, des pièces métalliques divisées provenant du démantèlement d'ateliers industriels ou des produits générant ou libérant des substances nocives, telles que la dioxine, le phosgène, NH_3 , morpholine, hydrazine, SO_2 ou SO_3 .

Le déchet enrobé par la composition d'enrobage selon l'invention, sous forme de bloc, présente des propriétés de résistance à la compression élevées, ainsi qu'une bonne résistance chimique aux agressions par des agents acides ou basiques, ou des agents oxydants, de la lumière, ainsi qu'une résistance élevée à la lixiviation. Il présente des bonnes performances mécaniques en compression, en particulier après exposition à un rayonnement ionisant, ainsi qu'une résistance en cisaillement, avec d'excellentes performances mécaniques dynamiques.

L'invention est illustrée de manière non limitative par les exemples suivants.

Exemple 1 : préparation d'une composition d'enrobage

On a préparé la composition d'enrobage suivante :

1) Composition de résine époxy

Composant	Teneur (en % pondéral)
Résine époxy diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) fonctionnalité $f = 2$	89
éthylhexyldiglycidyléther (diluant réactif) fonctionnalité époxy = 2	6,9
Alcool benzylique (diluant plastifiant)	2,9
Silice pyrogénée hydrophobe (agent thixotrope)	1,2

2) Composition de durcissement avec 31,75 parties de composition de durcisseur pour 100 parties de composition de résine époxy (soit 24,1 % de durcisseur)

Composant	Teneur (en % pondéral)
Produit de réaction entre la tétraéthylènepentamine et les acides gras d'origine végétale contenus dans les résidus de distillation du bois (TOFA) (Ancamide 506 d'AIR PRODUCTS)	55
DETDA (lonzacure DETDA 80 de LONZA) Taux d'aromaticité = 41%	45

Le mélange a été réalisé en malaxant pendant 5 à 10 min à température ambiante comprise entre 15 et 30 C la composition de résine avec la composition de durcissement, celles-ci étant préalablement dosées et amenées à une température de 20 à 25°C. Le taux d'aromaticité de la composition d'enrobage est de 36,4%. Ce taux d'aromaticité élevé permet à la composition d'enrobage obtenue de répondre aux spécificités techniques requises en matière de résistance aux radiations ionisantes et de résistance mécanique.

Le déchet à enrober est incorporé immédiatement après réalisation du mélange.

Exemple 2 : enrobage d'une résine échangeuse d'ions

On mélange, dans un fût métallique de 200 l, 58 kg de composition de résine époxy et 28 kg de composition de durcissement de l'exemple 1.

Le mélange est malaxé à l'aide d'un mobile de malaxage de diamètre 520 mm, à un seul étage et 4 pales de largeur 200 mm orientées à 45°, avec un agitateur à une vitesse de 60 tours/min pendant 1 à 2 min.

119 kg de résines échangeuses d'ions polystyréniques ou acryliques ioniquement équilibrées (Amberlite MB20 de ROHM&HAAS) sont alors immédiatement introduits sous agitation dans le mélange à un débit de 500 kg/h, puis on mélange le tout pendant 7 min à 60 tours/min, puis 7 min à 140 tours/min.

Après un arrêt de 5 min pour dégazage, le mélange est homogénéisé pendant 5 min à 140 tours/min.

On obtient un bloc de résine échangeuse d'ions enrobée de 205 kg.

En termes de cinétique et d'exotherme, les valeurs mesurées en cours de polymérisation sont également au cahier des charges de de l'Agence nationale de gestion des déchets radioactifs (ANDRA) et respectent notamment une température maximale atteinte inférieure à 90°C, ce qui répond aux spécificités techniques requises en termes de cinétique.

Les résultats obtenus avec l'essai réalisé selon les exemples 1 et 2 montrent que les performances en termes de résistance à la compression répondent aux exigences de l'ANDRA, à savoir une valeur de contrainte à la rupture supérieure à 8MPa, ce qui répond aux spécificités techniques requises en termes de résistance mécanique.

REVENDECATIONS

1. Composition d'enrobage pour le stockage ou le confinement de déchets toxiques, comprenant :

- 5 - une composition de résine contenant au moins une résine époxy, et
 - une composition de durcissement contenant au moins une
polyamidoamine et au moins une polyamine aromatique,

ladite composition d'enrobage ayant un taux d'aromaticité égal ou supérieur à 35%, ledit taux d'aromaticité étant défini de la manière suivante et exprimé en pourcentage :

Somme des masses molaires des cycles aromatiques présents dans la composition d'enrobage et inclus dans la chaîne du polymère

15	Somme des masses molaires de l'ensemble des composants de la composition d'enrobage
----	--

2. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle a un taux d'aromaticité égal ou supérieur à 35%, de préférence de 35% à 45%.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend de 50 à 80% en poids de la composition de résine à base de résine époxy et de 20 à 50% en poids de la composition de durcissement.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,
25 caractérisée en ce que ladite polyamidoamine a un indice d'amine, correspondant à une masse équivalente par hydrogène actif, de l'ordre de 90 à 110 g/H.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ladite polyamidoamine est choisie parmi les produits de réaction entre une ou plusieurs polyéthylènepolyamine(s) (aliphatique(s) et un ou plusieurs acide(s) gras mono- ou poly-insaturé(s) en C₁₂-C₁₈.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la polyéthylènepolyamine aliphatique est choisie parmi les polyéthylènetétramines et les polyéthylènepentamines.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que la polyéthylènepolyamine aliphatique est choisie parmi la diéthylènetriamine, la triéthylènetétramine, la tétra-éthylènetétramine, la tétraéthylènepentamine ou la bis(3-aminopropyl)éthylènediamine.

- 5 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce ladite polyamine aromatique a un taux d'aromaticité de 35% à 70%, notamment de 38% à 65%, ledit taux d'aromaticité étant défini de la manière suivante et exprimé en pourcentage :

$$10 \quad \frac{\text{Somme des masses molaires des cycles aromatiques} \\ \text{présents dans la molécule}}{\text{Masse molaire de la molécule}}$$

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce ladite polyamine aromatique a un point de fusion inférieur ou
15 égal à 130°C, de préférence de 35°C à 130°C.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que ladite la polyamine aromatique a une masse équivalente par hydrogène actif de l'ordre de 80 à 100 g/H.

- 20 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la polyamine aromatique est choisie parmi des diamines primaires.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que ladite la polyamine aromatique est choisie parmi la
25 diéthylméthylbenzènediamine, la 4,4'-méthylènebis[2,6-diéthylaniline], la 4,4'-méthylène-bis-(3-chloro-2,6-diéthylaniline), la 4,4'-méthylènebis(2,6-xylylidine), la 4-méthyl-o-phénylènediamine et la 4-aminobenzylamine et la diéthyltoluènediamine (DETDA), utilisée seule ou en mélange.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que la polyamidoamine est le produit de la réaction entre la
30 tétraéthylènepentamine et les acides gras d'origine végétale contenus dans les résidus de distillation du bois (TOFA) et la polyamine aromatique est la diéthyltoluènediamine (DETDA).

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que la composition de résine comprend une résine époxy dont la masse équivalente par époxy est comprise entre 190 et 210 g/mol et en ce que le nombre de fonctions époxy par molécule (monomère) de ladite résine époxy est de 2 à 5.
15. Composition selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisée en ce que ladite résine époxy est une résine résultant de la réaction entre le bisphénol A et/ou le bisphénol F et l'épichlorhydrine.
16. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisée en ce qu'on utilise comme résine époxy un mélange de résine résultant de la réaction entre le bisphénol A et/ou le bisphénol F et l'épichlorhydrine, de préférence la résine résultant de la réaction entre le bisphénol A et l'épichlorhydrine qui est la résine diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA).
17. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisée en ce que la composition de résine comprend, par rapport au poids total de la composition de résine :
- 70 à 90% en poids d'au moins une résine époxy, de préférence 85 à 90%,
 - 5 à 15% en poids d'un diluant réactif, de préférence 8 à 12%,
 - 5 à 15% en poids d'un diluant plastifiant, de préférence 5 à 10%,
 - 0 à 3% en poids d'un agent thixotrope, de préférence 1 à 2%, et
 - 0 à 2% d'au moins un agent tensioactif, ou agent séquestrant, ou agent hydrofugeant,
- la somme des composants de la composition de résine n'excédant pas 100%.
18. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 pour la préparation d'un bloc de déchet enrobé.
19. Utilisation selon la revendication 18, caractérisée en ce que ledit bloc de déchet enrobé est préparé par un procédé comprenant les étapes consistant à :
- (i) préparer une composition d'enrobage par mélange d'une composition de résine et d'une composition de durcissement telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 18, et
 - (ii) incorporer le déchet à enrober dans ladite composition d'enrobage, et

(iii) enrober et réticuler jusqu'à obtention d'un bloc de déchet enrobé et durci.

20. Utilisation selon l'une des revendications 18 ou 19, caractérisée en ce que le mélange de la composition de résine et de la composition de durcissement est
5 effectué à une température de 15 à 30°C.

21. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, caractérisée en ce que l'une au moins des conditions suivantes est remplie :

- le déchet à enrober est sous forme solide ou sous forme semi-liquide ;
- le déchet à enrober est un déchet radioactif ou non radioactif ;
- 10 - ledit déchet est choisi parmi les résines échangeuses d'ions anioniques ou cationiques et leurs mélanges, les barreaux de magnésium contaminés, les pièces métalliques irradiées et les cendres radioactives, ou encore parmi les métaux lourds ou les matériaux en contenant les pièces métalliques divisées provenant du démantèlement d'ateliers industriels et des produits générant ou libérant des
15 substances nocives ;
- ledit bloc de déchet enrobé comprend de 30 à 60% en poids de composition d'enrobage et de 70 à 40% en poids de déchet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/051904

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G59/50 C08G59/54 G21F9/16 G21F9/30 C08L63/00
C08G59/46

ADD.

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 G21F 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.
Y	FR 2 931 832 A1 (SPADO SA [FR]) 4 December 2009 (2009-12-04) cited in the application	1-12, 14-21
A	claims 1-10 page 3, lines 24-25	13
Y	FR 2 825 182 A1 (QUALIA [FR]) 29 November 2002 (2002-11-29) cited in the application	1-12, 14-21
A	examples 1,2 page 6, lines 11-17 claims 1-10	13
	----- -/-	



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

19 September 2016

Date of mailing of the international search report

23/09/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mensah, Laure

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2016/051904

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/004189 A2 (CRAY VALLEY SA [FR]; DHERSIN CHRISTINE [FR]) 14 January 2010 (2010-01-14) cited in the application	1-12, 14-21
A	claims 1-25 examples 1,2 pages 4,5	13
A	----- FR 2 977 894 A1 (CONDITIONNEMENT DES DECHETS ET EFFLUENTS IND SOCODEI SOC POUR [FR]) 18 January 2013 (2013-01-18) the whole document	1-21
A	----- WO 2005/123801 A1 (HUNTSMAN ADV MAT SWITZERLAND [CH]; VOLLE JOERG [DE]; HUNTSMAN ADVANCED) 29 December 2005 (2005-12-29) the whole document -----	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/051904

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2931832	A1	04-12-2009	NONE
FR 2825182	A1	29-11-2002	NONE
WO 2010004189	A2	14-01-2010	BR PI0914566 A2 12-07-2016 CA 2726062 A1 14-01-2010 CN 102076736 A 25-05-2011 EP 2297221 A2 23-03-2011 ES 2437853 T3 14-01-2014 FR 2933099 A1 01-01-2010 KR 20110038080 A 13-04-2011 US 2011124943 A1 26-05-2011 WO 2010004189 A2 14-01-2010
FR 2977894	A1	18-01-2013	NONE
WO 2005123801	A1	29-12-2005	AU 2005254742 A1 29-12-2005 CN 101014639 A 08-08-2007 DE 602005003029 T2 14-08-2008 EP 1786849 A1 23-05-2007 ES 2292144 T3 01-03-2008 JP 2008503628 A 07-02-2008 KR 20070056043 A 31-05-2007 US 2008269428 A1 30-10-2008 WO 2005123801 A1 29-12-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051904

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08G59/50 C08G59/54 G21F9/16 G21F9/30 C08L63/00 C08G59/46 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 G21F 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 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Catégorie*</th> <th>Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents</th> <th>no. des revendications visées</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>FR 2 931 832 A1 (SPADO SA [FR]) 4 décembre 2009 (2009-12-04) cité dans la demande</td> <td>1-12, 14-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>revendications 1-10 page 3, lignes 24-25</td> <td>13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>FR 2 825 182 A1 (QUALIA [FR]) 29 novembre 2002 (2002-11-29) cité dans la demande</td> <td>1-12, 14-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>exemples 1,2 page 6, lignes 11-17 revendications 1-10</td> <td>13</td> </tr> <tr> <td></td> <td>----- -/-</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées	Y	FR 2 931 832 A1 (SPADO SA [FR]) 4 décembre 2009 (2009-12-04) cité dans la demande	1-12, 14-21	A	revendications 1-10 page 3, lignes 24-25	13	Y	FR 2 825 182 A1 (QUALIA [FR]) 29 novembre 2002 (2002-11-29) cité dans la demande	1-12, 14-21	A	exemples 1,2 page 6, lignes 11-17 revendications 1-10	13		----- -/-	
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées																		
Y	FR 2 931 832 A1 (SPADO SA [FR]) 4 décembre 2009 (2009-12-04) cité dans la demande	1-12, 14-21																		
A	revendications 1-10 page 3, lignes 24-25	13																		
Y	FR 2 825 182 A1 (QUALIA [FR]) 29 novembre 2002 (2002-11-29) cité dans la demande	1-12, 14-21																		
A	exemples 1,2 page 6, lignes 11-17 revendications 1-10	13																		
	----- -/-																			
☒ 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 19 septembre 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 23/09/2016																		
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 Mensah, Laure																		

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	WO 2010/004189 A2 (CRAY VALLEY SA [FR]; DHERSIN CHRISTINE [FR]) 14 janvier 2010 (2010-01-14) cité dans la demande	1-12, 14-21
A	revendications 1-25 exemples 1,2 pages 4,5 -----	13
A	FR 2 977 894 A1 (CONDITIONNEMENT DES DECHETS ET EFFLUENTS IND SOCODEI SOC POUR [FR]) 18 janvier 2013 (2013-01-18) le document en entier -----	1-21
A	WO 2005/123801 A1 (HUNTSMAN ADV MAT SWITZERLAND [CH]; VOLLE JOERG [DE]; HUNTSMAN ADVANCED) 29 décembre 2005 (2005-12-29) le document en entier -----	1-21

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051904

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2931832	A1	04-12-2009	AUCUN	
FR 2825182	A1	29-11-2002	AUCUN	
WO 2010004189	A2	14-01-2010	BR PI0914566 A2	12-07-2016
			CA 2726062 A1	14-01-2010
			CN 102076736 A	25-05-2011
			EP 2297221 A2	23-03-2011
			ES 2437853 T3	14-01-2014
			FR 2933099 A1	01-01-2010
			KR 20110038080 A	13-04-2011
			US 2011124943 A1	26-05-2011
			WO 2010004189 A2	14-01-2010
FR 2977894	A1	18-01-2013	AUCUN	
WO 2005123801	A1	29-12-2005	AU 2005254742 A1	29-12-2005
			CN 101014639 A	08-08-2007
			DE 602005003029 T2	14-08-2008
			EP 1786849 A1	23-05-2007
			ES 2292144 T3	01-03-2008
			JP 2008503628 A	07-02-2008
			KR 20070056043 A	31-05-2007
			US 2008269428 A1	30-10-2008
			WO 2005123801 A1	29-12-2005