

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 139 577

②1 N° d'enregistrement national : **22 09051**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 L 91/00** (2022.01), C 08 K 5/101, C 08 L 93/04,
53/02, 17/00, 23/12, 23/06, C 04 B 26/22, E 01 C 7/30, E 04 B
1/76

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② **Date de dépôt** : 09.09.22.

⑫③ **Priorité** :

⑫④ **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 15.03.24 Bulletin 24/11.

⑫⑤ **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire** : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑫⑥ **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

Demande(s) d'extension :

⑦① **Demandeur(s)** : TotalEnergies OneTech Société par actions simplifiée (SAS) — FR.

⑦② **Inventeur(s)** : CENACCHHI ANA MARIA, PREVOST JULIE, LAGOUTTE CELINE, SEQUELA MATTHIEU et PAILLAC JEAN PHILIPPE.

⑦③ **Titulaire(s)** : TotalEnergies OneTech Société par actions simplifiée (SAS).

⑦④ **Mandataire(s)** : Lavoix.

⑤④ **Liant clair comprenant des particules de déchets plastiques et ses applications.**

⑤⑦ **Liant clair comprenant des particules de déchets plastiques et ses applications**

L'invention concerne une composition de liant clair comprenant (i) un agent plastifiant comprenant au moins une huile d'origine végétale comprenant un composé ester dérivé de l'huile de tall, (ii) un agent structurant comprenant au moins une résine d'origine végétale choisie parmi les colophanes naturelles, les colophanes modifiées, les esters de colophane, et l'un quelconque de leurs mélanges, (iii) au moins un polymère à base de motifs diène conjugué et de motifs hydrocarbure monovinyl aromatique, (iv) des particules de déchets plastiques comprenant une partie polymérique comprenant du polypropylène, éventuellement en mélange avec du polyéthylène.

Figure pour l'abrégié: Néant

FR 3 139 577 - A1



Description

Titre de l'invention : Liant clair comprenant des particules de déchets plastiques et ses applications

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne une composition de liant clair intégrant des particules de plastique, notamment des particules de plastique recyclé. L'invention concerne également un procédé de préparation d'une composition de liant clair selon l'invention. L'invention concerne encore différentes utilisations d'une composition de liant clair selon l'invention pour des applications routières et/ou industrielles, notamment pour la production de compositions colorées de revêtement de surface.

Etat de la technique antérieure

[0002] Le phénomène des îlots de chaleur urbains se définit comme des élévations localisées des températures, particulièrement des températures maximales diurnes et nocturnes, enregistrées en milieu urbain, par rapport aux zones rurales ou forestières voisines ou par rapport aux températures moyennes régionales. Des différences importantes de température peuvent ainsi être relevées selon la nature de l'occupation du sol (forêt, étendues d'eau, banlieue, ville dense...), le relief, l'exposition ou encore la saison.

[0003] Les îlots de chaleur urbains ont un impact environnemental, météorologique mais aussi sur la santé publique. Ces effets néfastes sont accentués en période de fortes chaleurs.

[0004] Les origines de ce phénomène sont multiples. Elles sont en partie naturelles, en lien direct avec la zone géographique dans laquelle la ville est implantée et le climat associé (gamme de température, d'humidité, d'exposition au vent, précipitations, ...). Ces augmentations de températures sont également liées aux activités humaines responsables d'une part d'émissions localisées de chaleur (dues notamment au fonctionnement des voitures, engins de construction, différents appareils électroménagers comme les climatiseurs mais aussi de l'activité industrielle), et d'autre part de l'émission de gaz à effet de serre, notamment de dioxyde de carbone ou encore de méthane, contribuant au phénomène de réchauffement climatique.

[0005] Un autre facteur participant au phénomène des îlots de chaleur urbain est l'urbanisation, en raison de la disparition des sols naturels au profit de revêtements industriels ou de bâtiments. Une partie de la végétation participant à la gestion thermique est ainsi remplacée par des matériaux de constructions tels que du ciment ou des enrobés. Ces revêtements sont cependant imperméables et bloquent ainsi les phénomènes de rafraîchissement naturel comme l'évapotranspiration de l'eau contenue dans les sols et dans les plantes. La morphologie urbaine, en tant que telle, est

également un élément essentiel : une ville dense avec des bâtiments hauts et peu espacés crée des zones d'emprisonnement diminuant la circulation d'air qui pourrait aider au rafraîchissement. De plus, une partie des rayonnements solaires sont réfléchis par les bâtiments et renvoyés vers la ville, contribuant ainsi à une augmentation supplémentaire de la température. Les bâtiments absorbent enfin une quantité significative de chaleur, bien plus importante que celle absorbée par les milieux naturels. Cette énergie emmagasinée est ensuite retransmise au milieu urbain par rayonnement thermique.

- [0006] Il subsiste ainsi le besoin de matériaux de construction, notamment pour la construction urbaine, capables de limiter et/ou de prévenir le phénomène des îlots de chaleur urbain.
- [0007] Il subsiste notamment le besoin de matériaux présentant des propriétés thermiques améliorées, de manière à prévenir et/ou limiter et/ou diminuer l'augmentation de la température ambiante urbaine.
- [0008] En particulier, il subsiste le besoin de matériaux présentant une émissivité thermique et/ou une capacité thermique et/ou une conductivité thermique réduites.
- [0009] Les revêtements urbains, et notamment des revêtements routiers, sont aujourd'hui majoritairement préparés à partir de liants bitumineux ou de revêtements colorés, dits liants clairs. En raison de la présence d'asphaltènes, les liants bitumineux sont de couleur noire et sont donc difficilement colorables. Les revêtements colorés sont de plus en plus utilisés car ils permettent entre autres, d'améliorer la sécurité des usagers de la route en identifiant clairement les voies spécifiques telles que les voies piétonnes, les pistes cyclables, les voies de bus. Ils permettent aussi de matérialiser certaines zones de danger comme les entrées d'agglomération ou les virages dangereux. Les revêtements colorés favorisent la visibilité en condition de faible luminosité, par exemple la nuit ou dans des sites particuliers tels que les tunnels. Enfin, ils permettent tout simplement d'améliorer l'aspect esthétique de la voirie urbaine et peuvent être utilisés pour les places publiques, les cours d'immeubles et d'écoles, les trottoirs, les rues piétonnes, les allées de jardins et de parcs, les aires de parking et de repos.
- [0010] Par conséquent, pour toutes les applications précitées, on préfère utiliser des liants clairs de synthèse, ne contenant pas d'asphaltènes et pouvant être colorés.
- [0011] Les liants clairs de l'art antérieur sont généralement constitués d'un agent plastifiant, par exemple une huile d'origine pétrolière, un agent structurant, par exemple une résine hydrocarbonée, et un polymère.
- [0012] La demande WO2018/046838 divulgue un liant clair solide à froid. Notamment, il décrit un liant clair contenant une huile synthétique issue des coupes d'unité de désasphaltage (DAO) et un copolymère à base de motifs butadiène et styrène, par exemple un copolymère SB ou SBS.
- [0013] La demande WO2018/115729 divulgue une composition de liant solide à froid.

Notamment la composition peut être un liant clair et l'agent plastifiant est notamment une huile d'origine pétrolière. La demande WO2018/115730 décrit une composition similaire pour la préparation d'asphaltes coulés et la réalisation de revêtements.

- [0014] Le document US2002/052431 divulgue des émulsions aqueuses comprenant d'une part un liant synthétique clair et d'autre part d'un latex. Lors de la fabrication, et ensuite dans la mise en œuvre, ces liants sont soumis à différents types de facteurs extérieurs qui en modifient la structure et font évoluer leurs propriétés.
- [0015] Des liants clairs présentant une empreinte environnementale réduite par rapport aux liants clairs discutés ci-dessus ont également été développés en cherchant à substituer au moins partiellement l'agent plastifiant et/ou l'agent structurant par des constituants d'origine végétale.
- [0016] La demande EP3081599 décrit en ce sens un liant d'origine végétale à base de poix d'huile de tall modifiée, d'une résine modifiée et éventuellement d'un polymère.
- [0017] Ces liants clairs ne présentent cependant pas entière satisfaction.
- [0018] Aucun de ces liants d'origine végétale ne s'est en effet montré capable de limiter et/ou prévenir suffisamment les phénomènes des îlots de chaleur urbains discutés ci-dessus.
- [0019] De plus, et bien qu'ils présentent effectivement une empreinte environnementale réduite par rapport aux liants clairs traditionnels, ces liants d'origine végétale présentent des problèmes de durabilité. En effet, les liants clairs actuellement disponibles et intégrant un agent plastifiant et/ou un agent structurant d'origine végétale présentent une résistance au vieillissement significativement réduite, par rapport aux liants clairs traditionnels préparés à partir de produits d'origine pétrolière. En particulier, ces liants préparés à partir de composés d'origine végétale présentent une résistance au vieillissement des propriétés à froid significativement réduite, par rapport aux liants clairs traditionnels préparés à partir de produits d'origine pétrolière.
- [0020] Un remplacement plus régulier des revêtements de voiries est donc à prévoir, ce qui diminue significativement leur intérêt environnemental.
- [0021] Il subsiste ainsi le besoin de liants clairs biosourcés (préparés à partir d'au moins un agent plastifiant d'origine végétale et/ou d'au moins un agent structurant d'origine végétale) présentant des propriétés mécaniques améliorées, par rapport aux liants clairs biosourcés existants.
- [0022] En particulier, il subsiste le besoin de liants clairs biosourcés (préparés à partir d'au moins un agent plastifiant d'origine végétale et/ou d'au moins un agent structurant d'origine végétale) présentant des propriétés équivalentes aux liants clairs traditionnels préparés à partir d'huile et de résine d'origine pétrolière.
- [0023] Il subsiste également le besoin de liants clairs biosourcés (préparés à partir d'au moins un agent plastifiant d'origine végétale et/ou d'au moins un agent structurant

d'origine végétale) capables de limiter et/ou de prévenir le phénomène des îlots de chaleur urbain.

- [0024] Il subsiste notamment le besoin de liants clairs biosourcés (préparés à partir d'au moins un agent plastifiant d'origine végétale et/ou d'au moins un agent structurant d'origine végétale) présentant des propriétés thermiques améliorées, de manière à limiter et/ou prévenir et/ou diminuer l'augmentation de la température ambiante urbaine.
- [0025] En particulier, il subsiste le besoin de liants clairs biosourcés (préparés à partir d'au moins un agent plastifiant d'origine végétale et/ou d'au moins un agent structurant d'origine végétale) présentant une émissivité thermique et/ou une capacité thermique et/ou une conductivité thermique réduites.
- [0026] De façon surprenante, on a constaté que l'association (i) d'une huile végétale comprenant un ester dérivé de l'huile de tall présentant une température de solidification inférieure à 30°C et dont l'indice d'acidité, déterminé selon la méthode ASTM D465, est inférieur ou égal à 150 mg KOH/g, (ii) d'une résine d'origine végétale choisie parmi les colophanes naturelles, les colophanes modifiées, les esters de colophane, et leurs mélanges et dont l'indice d'acidité, déterminé selon la méthode ASTM D465, est inférieur à 8 mg KOH/g, (iii) d'un polymère à base de motifs diène conjugué et de motifs hydrocarbure monovinyl aromatique, et (iv) de particules de déchets plastiques comprenant une partie polymérique choisie parmi le polypropylène et un mélange de propylène et de polyéthylène, permettait d'obtenir un liant clair biosourcé capable de limiter et/ou de prévenir les phénomènes d'îlots de chaleur urbain.
- [0027] En particulier, le liant clair selon l'invention permet la préparation d'un revêtement urbain, notamment routier, permettant de prévenir et/ou limiter et/ou diminuer l'augmentation de la température ambiante urbaine.
- [0028] De plus, le liant clair selon l'invention présente des propriétés similaires à celles des liants clairs traditionnels, obtenus à partir de composés d'origine pétrolière.

Résumé de l'invention

- [0029] Par « liant clair biosourcé » on entend au sens de l'invention un liant clair comprenant au moins un agent plastifiant d'origine végétale et/ou au moins un agent structurant d'origine végétale.
- [0030] Par « température ambiante urbaine » on entend au sens de l'invention la température moyenne mesurée dans les espaces extérieurs d'une ville, notamment dans la rue.
- [0031] Par « température de surface » on entend au sens de l'invention la température moyenne mesurée à la surface d'un matériau présents en milieu urbain, notamment à la surface d'un matériau de construction comme un enrobé.

- [0032] Dans la suite de la demande, toute référence à une norme (ex : ASTM D1982) se rapporte à la version de ladite norme en vigueur à la date de dépôt de la présente demande.
- [0033] L'invention concerne tout d'abord une composition de liant clair comprenant :
- [0034] (i) un agent plastifiant comprenant au moins une huile d'origine végétale comprenant un composé ester dérivé de l'huile de tall, ladite huile d'origine végétale présentant une température de solidification, déterminée selon la méthode ASTM D1982, inférieure à 30°C et un indice d'acidité, déterminé selon la méthode ASTM D465, inférieur ou égal à 150 mg KOH/g,
- [0035] (ii) un agent structurant comprenant au moins une résine d'origine végétale choisie parmi les colophanes naturelles, les colophanes modifiées, les esters de colophane, et l'un quelconque de leurs mélanges, ladite résine d'origine végétale présentant un indice d'acidité, déterminé selon la méthode ASTM D465, inférieur à 8 mg KOH/g,
- [0036] (iii) au moins un polymère à base de motifs diène conjugué et de motifs hydrocarbure monovinyl aromatique,
- [0037] (iv) des particules de déchets plastiques comprenant une partie polymérique comprenant du polypropylène, éventuellement en mélange avec du polyéthylène, et
- [0038] (v) éventuellement un dope d'adhésivité.
- [0039] De préférence, le composé ester est choisi parmi les dérivés d'un acide gras de l'huile de tall.
- [0040] Plus préférentiellement, le composé ester est choisi parmi dans le groupe constitué par : les tallates de triméthylolpropane, les monomères d'éthylène glycol, les monomères de néopentylglycol, les monomères de 2-éthylhexyle, les monomères de glycérol, et l'un quelconque de leurs mélanges.
- [0041] Avantageusement, la composition de liant clair présente une teneur en agent plastifiant allant de 1% à 40% en masse, par rapport à la masse totale de la composition, de préférence de 5% à 30% en masse, plus préférentiellement de 10 % à 20% en masse.
- [0042] De préférence, la résine d'origine végétale est choisie parmi les esters de colophanes naturelles, plus préférentiellement parmi les esters de pentaérythritol de colophanes naturelles, notamment parmi les esters de pentaérythritol de colophanes d'huile de tall.
- [0043] Avantageusement, la composition de liant clair présente une teneur en agent structurant allant de 50% à 95% en masse, par rapport à la masse totale de la composition, de préférence de 60% à 90% en masse, plus préférentiellement de 75% à 85% en masse.
- [0044] Avantageusement, le polymère est un copolymère de styrène et de butadiène, de préférence est choisi parmi un copolymère bloc styrène/butadiène/styrène de structure radiale, un copolymère bloc butadiène/styrène de structure radiale et leurs mélanges.

- [0045] Selon un mode de réalisation préféré, les particules de déchets plastiques (introduites dans la composition de liant clair) présentent :
- [0046] - une épaisseur inférieure ou égale à 1 mm, de préférence allant de 0,1 mm à 0,5 mm, et/ou
- [0047] - une longueur inférieure ou égale à 10 cm, de préférence allant de 0,1 cm à 10 cm, et/ou
- [0048] - une surface inférieure à 20 cm², de préférence allant de 5 à 20 cm².
- [0049] De préférence, la composition de liant clair selon l'invention présente une teneur en particules de déchets plastiques allant de 0,1% à 5% en masse, par rapport à la masse totale de la composition, de préférence de 0,5% à 3% en masse, plus préférentiellement de 0,7% à 1,5% en masse.
- [0050] L'invention concerne également un procédé de préparation d'une composition de liant clair telle que définie ci-dessus, comprenant les étapes :
- [0051] a) mise en contact de l'agent plastifiant et de l'agent structurant, et chauffage à une température comprise entre 140°C et 200°C,
- [0052] b) mélange sous agitation de l'agent plastifiant et de l'agent structurant à une température comprise entre 140°C et 200°C,
- [0053] c) l'ajout du polymère, le mélange et le chauffage à une température allant de 140°C à 200°C,
- [0054] d) l'ajout des particules de déchets plastiques, le mélange et le chauffage à une température allant de 140°C à 200°C,
- [0055] e) l'ajout de l'éventuel dope d'adhésivité, le mélange et le chauffage à une température allant de 140°C à 200°C.
- [0056] L'invention a également pour objet une émulsion comprenant une composition de liant clair telle que définie ci-dessus et décrite de manière détaillée ci-dessous, de l'eau, et un agent émulsifiant.
- [0057] L'invention concerne également un enrobé comprenant (i) une composition de liant clair telle que définie ci-dessus et décrite de manière détaillée ci-dessous ou une émulsion telle que définie ci-dessus et décrite de manière détaillée ci-dessous, (ii) des granulats et/ou des charges minérales, et éventuellement (iii) un ou plusieurs pigments.
- [0058] Selon un mode de réalisation, l'enrobé selon l'invention comprend en outre des particules de déchets plastiques comprenant une partie polymérique en polystyrène.
- [0059] De préférence, l'enrobé défini ci-dessus et de manière détaillée ci-dessous est un enrobé drainant.
- [0060] L'invention concerne enfin l'utilisation d'une composition de liant clair telle que définie ci-dessus et décrite de manière détaillée ci-dessous, d'une émulsion telle que définie ci-dessus et décrite de manière détaillée ci-dessous ou d'un enrobé tel que défini ci-dessus et décrit de manière détaillée ci-dessous, pour :

- [0061] - limiter et/ou prévenir et/ou diminuer une augmentation de la chaleur ambiante urbaine, et/ou
- [0062] - limiter et/ou prévenir et/ou diminuer la température de surface de matériaux de construction utilisés en milieu urbain.

Description détaillée

- [0063] Les constituants essentiels d'une composition de liant clair sont :
- [0064] - un agent plastifiant, par exemple une huile dépourvue d'asphaltènes,
- [0065] - un agent structurant,
- [0066] - au moins un polymère,
- [0067] - le cas échéant, des agents dopants, ou dopes, ou dopes d'adhésivité.
- [0068] Le liant clair de l'invention se caractérise par l'association d'une huile d'origine végétale particulière et d'une résine d'origine végétale spécifique. Cette sélection de composants permet d'obtenir un liant clair présentant une empreinte environnementale réduite, par rapport aux liants clairs préparés à partir d'une huile d'origine pétrolière et d'une résine d'origine pétrolière, tout en présentant des propriétés similaires, notamment en termes de résistance mécanique.
- [0069] Au sens de l'invention, les termes « liant clair » et « base de liant clair » sont utilisés, de manière équivalente.
- [0070] L'invention concerne un liant clair comprenant :
- [0071] (i) un agent plastifiant comprenant au moins une huile d'origine végétale comprenant un composé ester dérivé de l'huile de tall, ladite huile d'origine végétale présentant une température de solidification, déterminée selon la méthode ASTM D1982, inférieure à 30°C et un indice d'acidité, déterminé selon la méthode ASTM D465, inférieur ou égal à 150 mg KOH/g,
- [0072] (ii) un agent structurant comprenant au moins une résine d'origine végétale choisie parmi les colophanes naturelles, les colophanes modifiées, les esters de colophane, et l'un quelconque de leurs mélanges, ladite résine d'origine végétale présentant un indice d'acidité, déterminé selon la méthode ASTM D465, inférieur à 8 mg KOH/g
- [0073] (iii) au moins un polymère à base de motifs diène conjugué et de motifs hydrocarbure monovinyl aromatique,
- [0074] (iv) des particules de déchets plastiques comprenant une partie polymérique choisie parmi le polypropylène et un mélange de polypropylène et de polyéthylène, et
- [0075] (iv) éventuellement un dope d'adhésivité.

L'agent plastifiant

- [0076] Par « agent plastifiant », on entend au sens de l'invention, un constituant chimique permettant de fluidifier et de réduire la viscosité et le module du liant dans lequel il est incorporé.

- [0077] Selon l'invention, l'agent plastifiant comprend, de préférence est constitué de, au moins une huile d'origine végétale dont les caractéristiques sont énoncées ci-dessus.
- [0078] L'huile d'origine végétale comprend typiquement au moins un composé ester d'origine végétale dérivé de l'huile de tall.
- [0079] Par « dérivé de l'huile de tall », on entend au sens de l'invention un composé chimique obtenu au moins en partie à partir d'un des composants de l'huile de tall brute (ou CTO pour « *Crude Tall Oil* » en anglais). Les composants de l'huile de tall brute comprennent, par exemple, les acides gras d'huile de tall (ou TOFA pour « *Tall Oil Fatty Acids* » en anglais), les têtes d'huile de tall, les colophanes d'huile de tall et le brai d'huile de tall (également appelé poix d'huile de tall). Les dérivés de l'huile de tall convenant adaptés à l'invention comprennent les dérivés à fonction acide tels que les acides monomères, dimères et trimères fabriqués à partir d'acides gras d'huile de tall, les acides de colophane dimérisés et les acides gras raffinés pouvant être obtenus à partir de l'huile de tall.
- [0080] Le composé ester présente une température de solidification, déterminée selon la méthode ASTM D1982, inférieure à 30°C.
- [0081] De préférence, le composé ester est choisi parmi les ester d'acide gras en C₄-C₃₆, typiquement en C₈-C₂₀.
- [0082] De manière connue, un composé ester résulte de la réaction entre un acide carboxylique et un alcool avec élimination d'eau. Dans la suite de la demande, le composé ester de l'invention est décrit à partir de l'acide carboxylique et de l'alcool dont la réaction d'estérification conduirait à l'obtention dudit ester.
- [0083] Selon un mode de réalisation, l'acide carboxylique est sous une forme polymérisée, notamment sous la forme d'acides gras dimérisés.
- [0084] De préférence, l'acide gras est choisi dans le groupe constitué de : l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique, l'acide palmitique et l'un quelconque de leurs mélanges.
- [0085] Selon une variante, l'acide gras est choisi parmi les acides monomères (définis ci-dessous), les acides dimères, les têtes de tall oil, et similaires, et leurs mélanges.
- [0086] L'alcool peut être primaire, secondaire ou tertiaire. En particulier, il peut être un monol, un diol ou un polyol. L'alcool peut également provenir de polyéthers tels que le triéthylène glycol ou les polyéthylène glycols. Les esters de phénolate sont également adaptés.
- [0087] De préférence, l'alcool est choisi parmi : le méthanol, l'éthanol, le 1-propanol, l'alcool isobutylique, le 2-éthylhexanol, l'octanol, l'alcool isodécylique, l'alcool benzylique, le cyclohexanol, l'éther monobutylique de l'éthylène glycol, l'éthylène glycol, propylène glycol, diéthylène glycol, triéthylène glycol, néopentyl glycol, glycérol, triméthylolpropane, triméthyloléthane, pentaérythritol, dipentaérythritol,

sorbitol, saccharose et similaires, et l'un quelconque de leurs mélanges.

[0088] Plus préférentiellement, l'alcool est choisi parmi les alcools comprenant un atome de carbone quaternaire situé en position bêta par rapport à l'oxygène de l'un quelconque de leurs groupements hydroxyle. A titre d'exemple, on peut notamment citer le triméthylolpropane, le néopentylglycol, le triméthyloléthane, le pentaérythritol, le dipentaérythritol, les alcools benzyliques et autres.

[0089] Comme indiqué ci-dessus, le composé ester est un dérivé de l'huile de tall.

[0090] De préférence, il est obtenu à partir d'un acide gras de l'huile de tall (également appelé TOFA pour « *Tall Oil fatty acid* » en anglais) ou encore d'un dérivé d'un acide gras de l'huile de tall, par exemple à partir d'un acide dimère d'acide gras d'huile de tall. L'acide gras de l'huile de tall est obtenu à partir de l'huile de tall brute (ou CTO pour « *Crude Tall Oil* » en anglais) par distillation. L'huile de tall brute est un sous-produit du processus de conversion du bois en pâte à papier, également appelé procédé Kraft. La distillation de l'huile de tall brute donne, en plus de l'acide gras d'huile de tall, une fraction plus volatile et hautement saturée d'acides gras à longue chaîne (principalement de l'acide palmitique), appelée "têtes d'huile de tall". L'acide gras d'huile de tall est la coupe suivante, qui contient principalement des acides gras en C₁₈ et C₂₀ présentant divers degrés d'insaturation (par exemple, acide oléique, acide linoléique, acide linoléique et divers isomères de ceux-ci). Une autre coupe, connue sous le nom d'huile de tall distillée (ou DTO pour « *Distilled Tall Oil* » en anglais), est un mélange composé principalement d'acides gras d'huile de tall et d'une plus petite proportion de colophane d'huile de tall. La colophane d'huile de tall (ou TOR pour « *Tall Oil Rosin* »), isolée ensuite, est constituée en grande partie d'un acide monocarboxylique tricyclique en C₁₉-C₂₀. La coupe inférieure de la distillation est connue sous le nom de brai d'huile de tall ou poix d'huile de tall (en anglais "*tall oil pitch*" ou simplement "*pitch*"). En général, toute coupe qui contient au moins un acide gras d'huile de tall est préférée pour la préparation d'un composé ester adapté à l'invention.

[0091] Comme indiqué précédemment, les acides gras polymérisés peuvent être utilisés pour fabriquer les composés ester dérivés de l'huile de tall de l'invention. Les acides gras insaturés sont généralement polymérisés à l'aide de catalyseurs argileux acides. Les acides gras ayant des niveaux élevés de mono- ou polyinsaturation sont préférés. Dans ce procédé à haute température, les acides gras insaturés subissent des réactions d'addition intermoléculaire, par exemple la "réaction d'Alder-ene", pour former des acides gras polymérisés. Le mécanisme est complexe et n'est pas bien compris. Cependant, le produit comprend principalement des acides gras dimérisés et un mélange unique d'acides gras monomères. La distillation permet d'obtenir une fraction fortement enrichie en acide gras dimérisé, communément appelée "acide dimère". Ces acides dimères peuvent être utilisés pour la fabrication des agents de rajeunissement à

fonction ester.

[0092] La distillation de l'acide gras d'huile de tall polymérisé fournit une fraction enrichie en acides gras monomères, connue sous le nom de "Monomère" (avec un "M" majuscule) ou "Acide Monomère". Le Monomère, une composition unique, est un matériau de départ préféré pour la préparation du composé ester de l'invention. Alors que l'acide gras d'huile de tall dérivé d'une source naturelle est constitué en grande partie d'acides carboxyliques insaturés linéaires en C₁₈, principalement des acides oléique et linoléique, le Monomère contient des quantités relativement faibles d'acides oléique et linoléique, et contient au contraire des quantités significatives d'acides en C₁₈ ramifiés et cycliques, saturés et insaturés, ainsi que de l'acide élaïdique. La composition plus diverse et significativement ramifiée du Monomère résulte du traitement catalytique effectué sur l'acide gras d'huile de tall pendant la polymérisation. Il est admis que la réaction du Monomère avec des alcools pour fabriquer des esters "Monomères" donnera des dérivés uniques qui diffèrent des esters correspondants à base de l'acide gras d'huile de tall. Le numéro CAS 68955-98-6 a été attribué au « Monomère ». Des exemples de Monomère sont les acides gras Century® MO5 et MO6, produits par Arizona Chemical Company. Davantage d'informations sur la composition de Monomère et sa conversion en divers esters sont données dans le brevet US 7,256,162.

[0093] Les composés esters de l'invention comprennent, par exemple, le tallate d'éthylène glycol (c'est-à-dire, l'ester d'éthylène glycol d'acide gras de l'huile de tall), le tallate de propylène glycol, le tallate de triméthylolpropane, le tallate de néopentyl glycol, le tallate de méthyle, le tallate d'éthyle, le tallate de glycérol, le tallate d'oléyle, le tallate d'octyle, le tallate de benzyle, le tallate de 2-éthylhexyle, tallates de polyéthylène glycol, les esters de brai d'huile de tall, Monomérate d'éthylène glycol, Monomérate de glycérol, Monomérate de triméthylolpropane, Monomérate de néopentyl glycol, Monomérate de 2-éthylhexyle, dimérate d'éthylène glycol, dimérate de 2-éthylhexyle, trimérate de 2-éthylhexyle, et leurs dérivés. Les composés esters particulièrement préférés sont les tallates et les Monomérates, notamment le tallate de triméthylolpropane, le Monomérate d'éthylène glycol, le Monomérate de glycérol, et l'un quelconque de leurs mélanges.

[0094] Les composés esters sont typiquement non cristallins, c'est-à-dire qu'ils présentent une température de solidification, déterminée selon la méthode ASTM D1982, inférieure à 30°C, de préférence inférieure à 20°C, plus préférentiellement inférieure à 10°C, et le plus préférentiellement inférieure à 0°C.

[0095] De préférence, les composés esters ont un point de trouble inférieur à 0°C, plus préférentiellement inférieur à -10°C, encore plus préférentiellement inférieur à -20°C, et le plus préférentiellement inférieur à -25°C. Le point de trouble est déterminé en refroidissant

progressivement un échantillon pur et fondu et en observant la température à laquelle l'échantillon clair devient juste trouble.

- [0096] De préférence, l'agent plastifiant présente un indice de couleur Gardner, déterminé selon la norme ASTM D6166, inférieur ou égal à 10, plus préférentiellement inférieur ou égal à 8.
- [0097] De préférence, l'agent plastifiant présente un point éclair, déterminé selon la méthode ASTM D92, supérieur ou égale à 200°C, de préférence supérieur ou égale à 250°C, encore plus préférentiellement supérieur ou égale à 280°C.
- [0098] De préférence, l'agent plastifiant présente un indice d'acidité, déterminé selon la méthode ASTM D465, inférieur ou égal à 150 mg KOH/g, plus préférentiellement inférieur ou égal à 100 mg KOH/g, encore plus préférentiellement inférieur ou égal à 50 mg KOH/g.
- [0099] Avantagement, l'agent plastifiant présente un indice d'acidité, déterminé selon la méthode ASTM D465, inférieur ou égal à 20 mg KOH/g, de préférence inférieur ou égal à 15 mg KOH/g, typiquement entre 0,1 mg KOH/g et 15 mg KOH/g.
- [0100] De préférence, l'agent plastifiant présente une viscosité cinématique Cannon-Fenske à 40°C, mesurée selon la méthode ASTM D445, supérieure ou égale 30 cSt, plus préférentiellement entre 30 cSt et 100 cSt, encore plus préférentiellement entre 35 cSt et 50 cSt.
- [0101] De préférence, l'agent plastifiant présente une viscosité cinématique Cannon-Fenske à -20°C, mesurée selon la méthode ASTM D445, supérieure ou égale 1000 cSt, plus préférentiellement entre 1000 cSt et 2000 cSt, encore plus préférentiellement entre 1500 cSt et 1800 cSt, typiquement de 1600 cSt.
- [0102] De préférence, l'agent plastifiant présente une viscosité cinématique Cannon-Fenske à 0°C, mesurée selon la méthode ASTM D445, supérieure ou égale 200 cSt, plus préférentiellement entre 200 cSt et 500 cSt, encore plus préférentiellement entre 300 cSt et 400 cSt, typiquement de 350 cSt.
- [0103] De préférence, l'agent plastifiant présente une viscosité cinématique Cannon-Fenske à 20°C, mesurée selon la méthode ASTM D445, supérieure ou égale 50 cSt, plus préférentiellement entre 50 cSt et 200 cSt, encore plus préférentiellement entre 75 cSt et 150 cSt, typiquement de 100 cSt.
- [0104] De préférence, l'agent plastifiant présente une viscosité cinématique Cannon-Fenske à 40°C, mesurée selon la méthode ASTM D445, supérieure ou égale 10 cSt, plus préférentiellement entre 10 cSt et 100 cSt, encore plus préférentiellement entre 15 cSt et 50 cSt, typiquement de 40 cSt.
- [0105] De préférence, l'agent plastifiant présente une viscosité cinématique Cannon-Fenske à 60°C, mesurée selon la méthode ASTM D445, supérieure ou égale 10 cSt, plus préférentiellement entre 15 cSt et 50 cSt, encore plus préférentiellement entre 20 cSt et 30

cSt, typiquement de 23 cSt.

- [0106] De préférence, l'agent plastifiant présente une viscosité cinématique Cannon-Fenske à 100°C, mesurée selon la méthode ASTM D445, supérieure ou égale 5 cSt, plus préférentiellement entre 5 cSt et 50 cSt, encore plus préférentiellement entre 5 cSt et 20 cSt, typiquement de 10 cSt.
- [0107] En particulier, dans un mode de réalisation préféré, l'agent plastifiant selon l'invention est constitué uniquement d'un ou de plusieurs composé(s) ester dérivé(s) de l'huile de tall.
- [0108] Par exemple, une huile utilisable dans les compositions de liant clair selon l'invention peut être un produit commercialisé par la société KRATON sous la dénomination : SYLVAROAD® RP1000.
- [0109] Avantagement, le liant clair de l'invention présente une teneur en agent plastifiant allant de 1% à 40% en masse, par rapport à la masse totale du liant clair, de préférence de 5% à 30% en masse, plus préférentiellement de 10 % à 20% en masse, typiquement de 14% à 17% en masse.
- [0110] Avantagement, dans les compositions de liant clair de l'invention, les huiles d'origine végétale, telles qu'elles sont définies ci-dessus, représentent au moins 90% en masse par rapport à la masse totale de l'agent plastifiant, de préférence au moins 95%, encore plus avantagement au moins 98%, et avantagement encore au moins 99%.

L'agent structurant

- [0111] Par « agent structurant », on entend tout constituant chimique conférant des propriétés mécaniques et une cohésivité satisfaisante audit liant.
- [0112] L'agent structurant utilisé dans la composition de l'invention est une résine choisie parmi les résines d'origine végétale.
- [0113] Les résines d'origine végétale peuvent être dites de récolte, c'est-à-dire récoltées à partir du végétal vivant. Elles peuvent être utilisées telles quelles, on parle alors de résines naturelles, ou elles peuvent être transformées chimiquement, on parle alors de résines naturelles modifiées.
- [0114] Parmi les résines de récolte, on trouve les colophanes naturelles, les colophanes modifiées et les esters de colophane. Celles-ci peuvent être prises seules ou en mélange.
- Parmi les colophanes naturelles, on peut citer les colophanes de gemme et de bois, en particulier de pin, et/ou d'huile de tall (tall oil). Ces colophanes naturelles peuvent être prises seules ou en mélange.
- [0115] Parmi les colophanes modifiées, on peut citer les colophanes hydrogénées, les colophanes dismutées, les colophanes polymérisées et/ou les colophanes maléisées. Ces colophanes naturelles modifiées peuvent être prises seules ou en mélange, et subir un

ou plusieurs traitements de dismutation, polymérisation et/ou maléisation.

- [0116] De préférence, la résine est choisie parmi les esters de colophanes, éventuellement modifiées.
- [0117] Plus préférentiellement, la résine est choisie parmi les esters de colophanes modifiées.
- [0118] Encore plus préférentiellement, la résine est choisie parmi les esters de colophane d'huile de tall (tall oil), éventuellement modifiée.
- [0119] Avantageusement, la résine est choisie parmi les esters de colophane d'huile de tall (tall oil) modifiée.
- [0120] Parmi les esters de colophanes, on peut citer les esters méthyliques de colophanes naturelles, les esters méthyliques de colophanes hydrogénées, les esters du glycérol et de colophanes naturelles, les esters du glycérol et de colophanes hydrogénées, les esters du glycérol et de colophanes dismutées, les esters du glycérol et de colophanes polymérisées, les esters du glycérol et de colophanes maléisées, les esters de pentaérythritol de colophanes naturelles et les esters de pentaérythritol de colophanes hydrogénées. Ces esters de colophanes peuvent être pris seuls ou en mélange et provenir de colophanes ayant subi un ou plusieurs traitements de dismutation, polymérisation et/ou maléisation.
- [0121] Avantageusement, la résine est choisie parmi les esters de pentaérythritol de colophanes naturelles, les esters de pentaérythritol de colophanes hydrogénées et l'un quelconque de leurs mélanges, plus avantageusement parmi les esters de pentaérythritol de colophanes naturelles.
- [0122] Selon un mode de réalisation préféré, la résine est choisie parmi les esters de pentaérythritol de colophanes d'huile de tall (tall oil).
- [0123] Pour plus d'informations sur les résines d'origine végétale utilisables selon l'invention, on peut se référer à l'article K340 de Bernard Delmond publié dans les « Techniques de l'ingénieur ».
- [0124] De préférence, la résine d'origine végétale présente une température de ramollissement, déterminée selon la méthode AQCM 003, comprise entre 60°C et 200°C, de préférence entre 80°C et 150°C, plus préférentiellement entre 90°C et 110°C.
- [0125] La résine d'origine végétale présente typiquement un indice d'acidité, déterminé selon la méthode ASTM D465, inférieur à 8 mg KOH/g.
- [0126] De préférence, la résine d'origine végétale présente un indice d'acidité, déterminé selon la méthode ASTM D465, compris entre 0,1 et 8 mg KOH/g, de préférence entre 0,2 et 7 mg KOH/g, plus préférentiellement entre 0,5 mg et 6 mg KOH/g.
- [0127] Avantageusement, la résine d'origine végétale présente un indice d'acidité, déterminé selon la méthode ASTM D465, inférieur ou égal à 5 mg KOH/g.
- [0128] De préférence, la résine présente un indice de couleur Gardner, déterminé selon la

norme ASTM D6166, inférieur ou égal à 10, plus préférentiellement inférieur ou égal à 5, encore plus préférentiellement inférieur ou égal à 1, typiquement de 0,9.

- [0129] De préférence, la résine d'origine végétale présente une température de transition vitreuse, mesurée selon la méthode AQCМ 218, comprise entre 10°C et 80°C, de préférence entre 20°C et 60°C, plus préférentiellement entre 40°C et 50°C.
- [0130] De préférence, la résine d'origine végétale présente une viscosité brookfield à 125°C, mesurée selon la méthode AQCМ 004, supérieure ou égale 5 000 mPa.s, de préférence comprise entre 7 500 mPa.s et 15 000 mPa.s, plus préférentiellement entre 10 000 mPa.s et 11 000 mPa.s.
- [0131] De préférence, la résine d'origine végétale présente une viscosité brookfield à 150°C, mesurée selon la méthode AQCМ 004, supérieure ou égale 500 mPa.s, de préférence comprise entre 750 mPa.s et 1500 mPa.s, plus préférentiellement entre 900 mPa.s et 1 000 mPa.s.
- [0132] De préférence, la résine d'origine végétale présente une viscosité brookfield à 177°C, mesurée selon la méthode AQCМ 004, supérieure ou égale 80 mPa.s, de préférence comprise entre 100 mPa.s et 500 mPa.s, plus préférentiellement entre 150 mPa.s et 200 mPa.s.
- [0133] Par exemple, une résine utilisable dans les compositions de liant clair selon l'invention peut être un produit commercialisé par la société KRATON sous la dénomination : SYLVALITE® 2100 Rosin Ester.
- [0134] De préférence, le rapport en poids entre l'agent structurant et l'agent plastifiant mis en œuvre pour la préparation de la composition de liant clair selon l'invention, est compris entre 2 et 10, par exemple entre 4 et 6.
- [0135] Dans un mode de réalisation spécifique, la teneur en agent structurant dans la composition de liant clair de l'invention va de 50% à 95% en masse, par rapport à la masse totale de la composition, de préférence de 60% à 90% en masse, plus préférentiellement de 75% à 85% en masse, typiquement de 76% à 83% en masse.

Le polymère

- [0136] Le polymère mis en œuvre dans le procédé de préparation du liant clair selon l'invention est un copolymère à base de motifs diène conjugué et de motifs hydrocarbure monovinyl aromatique. Le diène conjugué est choisi de préférence parmi ceux comportant de 4 à 8 atomes de carbone par monomère, par exemple le butadiène, le 2-méthyl-1,3-butadiène (isoprène), le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène et le 1,2-hexadiène, chloroprène, butadiène carboxylé, isoprène carboxylé, en particulier le butadiène et l'isoprène, et leurs mélanges.
- [0137] L'hydrocarbure monovinyl aromatique est choisi de préférence parmi le styrène, l'o-méthyl styrène, le p-méthyl styrène, le p-tert-butylstyrène, le 2,3 diméthyl- styrène, le vinyl naphtalène, le vinyl toluène, le vinyl xylène, et analogues ou leurs mélanges,

en particulier le styrène.

- [0138] Avantageusement, le polymère est choisi parmi les copolymères de styrène et de diène conjugué. Plus particulièrement, le polymère consiste en un ou plusieurs copolymères choisis parmi les copolymères séquencés, de styrène et de butadiène, de styrène et d'isoprène, de styrène et de chloroprène, de styrène et de butadiène carboxylé ou encore de styrène et d'isoprène carboxylé. De préférence, le polymère consiste en un ou plusieurs copolymères choisis parmi les copolymères de styrène et de butadiène.
- [0139] Par exemple, le polymère peut être choisi parmi un ou plusieurs des copolymères suivants : copolymères SB (copolymères à blocs du styrène et du butadiène), SBS (copolymères à blocs styrène-butadiène-styrène), SIS (styrène-isoprène-styrène), SBS* (copolymère à blocs styrène-butadiène-styrène en étoile), SBR (styrène-b-butadiène-rubber).
- [0140] De façon avantageuse, le polymère est choisi parmi les copolymères à blocs.
- [0141] Un polymère préféré est un copolymère à base de motifs butadiène et de motifs styrène notamment tel qu'un copolymère à blocs styrène/butadiène SB ou un copolymère à blocs styrène/butadiène/styrène SBS, ou un mélange de tels copolymères.
- [0142] Plus préférentiellement, le polymère est un mélange d'un copolymère à blocs styrène/butadiène/styrène SBS et d'un copolymère à bloc styrène/butadiène SB.
- [0143] Avantageusement, le polymère est un mélange d'un copolymère à blocs styrène/butadiène/styrène SBS et d'un copolymère à bloc styrène/butadiène SB dans un ratio massique SB/SBS allant de 0,1 : 99,9 à 30 :70, avantageusement de 1 :99 à 20 :80, encore plus avantageusement de 5 :95 à 15 :85.
- [0144] Le copolymère à bloc de styrène et de diène conjugué, en particulier le copolymère de styrène et de butadiène, possède avantageusement une teneur pondérale en styrène allant de 5 à 50%, de préférence de 20 à 40%, encore mieux de 25 à 35 %.
- [0145] Le copolymère de styrène et de diène conjugué, en particulier le copolymère de styrène et de butadiène, possède avantageusement une teneur pondérale en styrène allant de 20 à 40%, de préférence de 25 à 35 % en masse par rapport à la masse totale du copolymère.
- [0146] Selon un mode de réalisation, la masse moléculaire moyenne du copolymère de styrène et de diène conjugué, et notamment celle du copolymère de styrène et de butadiène, peut être comprise, par exemple, entre 10 000 et 700 000, de préférence entre 50 000 et 500 000 et plus préférentiellement de 200 000 à 400 000 daltons.
- [0147] Selon une variante, la masse moléculaire moyenne du copolymère de styrène et de diène conjugué, et notamment celle du copolymère de styrène et de butadiène, peut être comprise, par exemple, entre 10 000 et 500 000, de préférence entre 20 000 et 100 000, plus préférentiellement de 30 000 à 75 000 daltons, avantageusement entre

50 000 et 60 000.

- [0148] Le polymère peut être de structure linéaire, ramifiée ou radiale. De préférence, le copolymère de styrène et de diène conjugué, en particulier le copolymère de styrène et de butadiène, mis en œuvre dans la composition de liant clair selon l'invention, est à structure radiale.
- [0149] Dans un mode de réalisation préféré, la quantité totale du polymère mis en œuvre dans le procédé de préparation du liant clair de l'invention est comprise entre 0,5 et 20% en masse, de préférence entre 1 et 10%, de préférence entre 1,5 et 7,5%, par exemple entre 2,5% et 5%, encore plus préférentiellement entre 3,5 % et 4,5 % en masse rapportée à la masse totale de la composition de liant clair.
- [0150] ***Les particules de déchets plastiques à base de polypropylène présentes dans la composition de liant clair***
- [0151] Le liant clair selon l'invention comprend en outre des particules de déchets plastiques comprenant une partie polymérique comprenant du polypropylène.
- [0152] Les particules de déchets plastiques présentes dans la composition de liant clair comprennent une partie polymérique.
- [0153] La partie polymérique des particules de déchets plastiques intégrées dans le liant clair représente typiquement au moins 80% en masse de la masse totale des particules de déchets plastiques, de préférence au moins 90% en masse, plus préférentiellement au moins 95% en masse, avantageusement au moins 99% en masse.
- [0154] De préférence, la partie polymérique des particules de déchets plastiques intégrées dans le liant clair représente de 80% à 100% en masse de la masse totale des particules de déchets plastiques, plus préférentiellement de 85% à 99,9% en masse, encore plus préférentiellement de 90% à 99% en masse.
- [0155] Selon un premier mode de réalisation, la partie polymérique des déchets plastiques intégrées dans le liant clair est constituée uniquement de polypropylène.
- [0156] Selon un second mode de réalisation, la partie polymérique des déchets plastiques intégrées dans le liant clair comprend un mélange de polypropylène et de polyéthylène.
- [0157] De préférence, la partie polymérique des déchets plastiques intégrées dans le liant clair comprend, de préférence est constituée :
- [0158] - de 95% à 99,9% en masse de polyéthylène, et
- [0159] - de 0,1% à 5% en de polypropylène.
- [0160] Avantageusement, la partie polymérique des déchets plastiques intégrées dans le liant clair comprend, de préférence est constituée, d'un mélange de polypropylène, de polyéthylène basse densité et de polyéthylène halogéné, notamment de polyéthylène chloré.
- [0161] Plus avantageusement, la partie polymérique des déchets plastiques intégrées dans le liant clair comprend, de préférence est constituée :
- [0162] - de 90% à 99,8% en masse de polyéthylène basse densité,

- [0163] - de 0,1% à 5% en de polypropylène,
- [0164] - de 0,1% à 5% en masse polyéthylène halogéné, notamment de polyéthylène chloré.
- [0165] De préférence, les particules de déchets plastiques intégrées dans le liant clair présentent une épaisseur inférieure ou égale à 1 mm, plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,5 mm
- [0166] Plus préférentiellement, les particules de déchets plastiques intégrées dans le liant clair présentent une épaisseur allant de 0,1 mm à 0,5 mm.
- [0167] De préférence, les particules de déchets plastiques intégrées dans le liant clair présentent une longueur inférieure ou égale à 10 cm, plus préférentiellement allant de 1 mm à 10 cm.
- [0168] De préférence, les particules de déchets plastiques intégrées dans le liant clair présentent une surface inférieure ou égale à 20 cm², plus préférentiellement allant de 5cm² à 20 cm². La surface des particules est typiquement déterminée en multipliant la longueur moyenne des particules par la largeur moyenne des particules.
- [0169] La tailles des particules, notamment leur épaisseur, leur longueur et leur largeur, est déterminée par simple mesure au moyen d'une règle graduée, notamment selon la norme ISO 7976-1 (« *Methods of measurement of buildings and building products – Part 1 : Methods and instruments* »).
- [0170] Avantagement, les particules de déchets plastiques intégrées dans le liant clair présentent une température de transition vitreuse, mesurée par analyse calorimétrique différentielle, inférieure à -80°C, de préférence entre -120°C et -90°C.
- [0171] Avantagement, les particules de déchets plastiques intégrées dans le liant clair présentent une température de fusion, mesurée par analyse calorimétrique différentielle, supérieure à 50°C, de préférence entre 70°C et 150°C.
- [0172] Avantagement, les particules de déchets plastiques intégrées dans le liant clair présentent une température de cristallisation commençante, mesurée par analyse calorimétrique différentielle, inférieure à 150°C, de préférence inférieure ou égale à 130°C.
- [0173] Avantagement, la teneur en particules de déchets plastiques dans la composition de liant clair selon l'invention va de 0,1% à 5% en masse, par rapport à la masse totale de la composition, de préférence de 0,5% à 3% en masse, plus préférentiellement de 0,7% à 1,5% en masse. Elle est typiquement de 1% en masse, par rapport à la masse totale de la composition de liant clair.

Les agents colorants

- [0174] Le liant clair peut également comprendre un ou plusieurs agents colorants, tels que des pigments minéraux ou des colorants organiques. Les pigments sont sélectionnés suivant la teinte, la couleur souhaitée pour le revêtement. On utilisera par exemple des oxydes métalliques tels que des oxydes de fer, des oxydes de chrome, des oxydes de cobalt, des oxydes de titane pour obtenir les couleurs rouge, jaune, gris, vert bleu ou

blanc. Les pigments peuvent être ajoutés, indifféremment dans le liant clair ou dans l'enrobé (en mélange avec les granulats par exemple) ou dans une émulsion du liant clair.

Procédé de préparation du liant clair

- [0175] La présente invention concerne également un procédé de préparation de la composition de liant clair qui a été décrite ci-dessus. Ce procédé comprend les étapes suivantes :
- [0176] (a) mise en contact de l'agent plastifiant et de l'agent structurant, et chauffage à une température comprise entre 140-200°C, par exemple de 10 minutes à 1 heure,
- [0177] (b) mélange sous agitation de l'agent plastifiant et de l'agent structurant à une température comprise entre 140°C et 200°C, par exemple de 30 minutes à 2 heures,
- [0178] (c) ajout du polymère, par exemple le SB et/ou le SBS, mélange et chauffage à une température comprise entre 140-200°C, par exemple, de 60 minutes à 3 heures, de préférence de 60 minutes à 2 heures,
- [0179] (d) ajout des particules de déchets plastiques, le mélange et le chauffage à une température allant de 140°C à 200°C, par exemple de 10 minutes à 60 minutes, et
- [0180] (e) ajout éventuel d'un dope d'adhésivité, mélange et chauffage à une température comprise entre 140-200°C, par exemple, de 5 minutes à 30 minutes.
- [0181] De préférence, le procédé comprend entre les étapes (d) et (e) une étape supplémentaire de mélange sous agitation à fort cisaillement (6000 rpm), par exemple de 5 à 30 minutes.
- [0182] L'ordre des étapes (a) à (e) peut être modifié.
- [0183] Avantageusement, une composition de liant clair selon l'invention comprend, en poids par rapport au poids total de liant clair, ou mieux consiste essentiellement en :
- [0184] - de 1% à 40% en poids d'agent plastifiant, notamment du composé ester dérivé de l'huile de tall, de préférence de 5 à 30% en poids, plus préférentiellement entre 10% et 20% en poids,
- [0185] - de 50 à 90% en poids d'agent structurant, notamment de la résine d'origine végétale, de préférence de 60 à 85% en poids, plus préférentiellement de 70 à 85% en poids,
- [0186] - de 0,5 à 20 % en poids de polymère, notamment en copolymère de styrène et de butadiène, de préférence de 1 à 10 %, encore mieux de 1,5 à 7,5%, avantageusement de 2,5 à 5 % en poids,
- [0187] - de 0,1% à 5% en masse, de déchets plastiques comprenant une partie polymérique comprenant du polypropylène, éventuellement en mélange avec du polyéthylène, de préférence de 0,5% à 3% en masse, plus préférentiellement de 0,7% à 1,5% en masse, et
- [0188] - éventuellement de 0,05% à 0,5% en poids de dope, de préférence entre 0,1% et

0,3% en poids de dope, par exemples un dope choisi parmi les amines.

[0189] De préférence, le liant clair selon l'invention a une pénétrabilité à 25°C, mesurée selon la norme NF EN 1426, comprise entre 10 et 220 1/10 mm, de préférence entre 20 et 160 1/10 mm, plus préférentiellement entre 30 et 100 1/10 mm. L'homme du métier peut moduler la pénétrabilité du liant clair notamment en choisissant judicieusement le rapport en poids [agent structurant/agent plastifiant] dans la composition du liant clair. En effet, il est connu qu'une augmentation de ce rapport permet de diminuer la pénétrabilité à 25°C.

[0190] Avantagement, le liant clair selon l'invention présente une température de ramollissement bille et anneau (TBA), mesurée selon la méthode NF EN 1427 allant de 40 à 80°C, avantagement de 45 à 70°C.

Applications du liant clair

[0191] La composition de liant clair selon l'invention peut être utilisée et appliquée indifféremment via les techniques dites « à chaud », « tièdes » ou les techniques dites « à froid » bien connues par l'homme de l'art.

[0192] Par techniques à chaud, on entend des techniques dans lesquelles la composition de liant clair est portée lors de son application à des températures relativement élevées. Les techniques à chaud conduisent à des enduits, des asphaltes et à des enrobés dits « à chaud » tels que les graves-bitume, les enrobés à module élevé, les sables-bitume, les bétons bitumineux semi-grenus (BBSG), les bétons bitumineux à module élevé (BBME), les bétons bitumineux souples (BBS), les bétons bitumineux minces (BBM), les bétons bitumineux drainants (BBDr), les bétons bitumineux très minces (BBTM), les bétons bitumineux ultra-minces (BBUM). La composition de liant clair selon l'invention est adaptée à la préparation des enrobés, des asphaltes et des enduits de tous types, et en particulier ceux mentionnés ci-dessus.

[0193] L'invention a donc également pour objet des enrobés comprenant une composition de liant clair selon l'invention, des granulats, éventuellement des charges et éventuellement des pigments.

[0194] Selon un mode de réalisation préféré, l'enrobé selon l'invention comprend en outre des particules de déchets plastiques comprenant une partie polymérique en polystyrène.

[0195] Les particules de déchets plastiques comprenant une partie polymérique en polystyrène se distinguent des particules de déchets plastiques à base de polypropylène définies ci-dessus dans le contexte de la composition de liant clair.

[0196] Dans ce mode de réalisation spécifique, l'enrobé selon l'invention comprend ainsi des particules de déchets plastiques de deux natures différentes. L'enrobé selon l'invention comprend tout d'abord des particules de déchets plastiques à base de polypropylène, dit « particules de déchets à base de polypropylène » introduites dans la

composition de liant. L'enrobé selon l'invention comprend en outre des particules de déchets plastiques à base polystyrène, désignées ci-après « particules de déchets à base de polystyrène » introduites dans l'enrobé, en mélange avec les granulats.

- [0197] Les particules de déchets à base de polystyrène comprennent typiquement une partie polymérique, et une partie organique, par exemple des charges.
- [0198] De préférence, la partie polymérique des particules de déchets à base de polystyrène représente de 50% à 99,9% en masse de la masse totale des particules de déchets à base de polystyrène, plus préférentiellement de 75% à 99,5% en masse, encore plus préférentiellement de 80% à 99,5% en masse, avantageusement de 90 % à 99,5 % en masse.
- [0199] La partie organique des particules de déchets à base de polystyrène est typiquement constituées de charges inorganiques.
- [0200] De préférence, les particules de déchets à base de polystyrène présentent une taille moyenne, déterminée par tamisage selon la norme NF P 18-560, allant de 1 mm à 20mm, plus préférentiellement de 1,5 mm à 10 mm, typiquement de 2 mm à 6 mm.
- [0201] Plus préférentiellement, au moins 90% en masse des de déchets plastiques à base de polystyrène présentent une taille moyenne, déterminée par tamisage selon la norme NF P 18-560, entre 2 mm et 6 mm, de préférence au moins 95% en masse.
- [0202] Avantageusement, les particules de déchets plastiques à base de polystyrène présentent une température de transition vitreuse, mesurée par analyse calorimétrique différentielle, comprise entre 80°C et 120°C, de préférence entre 90°C et 100°C
- [0203] Avantageusement, les particules de déchets plastiques à base de polystyrène présentent une température de fusion, mesurée par analyse calorimétrique différentielle, entre 350°C et 500°C, de préférence entre 380°C et 465°C.
- [0204] Avantageusement, les particules de déchets plastiques à base de polystyrène présentent une température de dégradation, mesurée par analyse calorimétrique différentielle, supérieure à 300°C, de préférence supérieure à 380°C.
- [0205] Les charges (ou fines) sont des particules de dimensions inférieures à 0,063 mm. Les granulats comprennent des particules de dimensions 0/2 (sable), 2/4 (gravillons), 4/6 et 6/10.
- [0206] De préférence, les granulats sont choisis parmi des granules de dimensions 0/2, 4/6, 6/10 et leurs mélanges.
- [0207] L'enrobé comprend en général de 1 à 10% en poids de liant clair, par rapport au poids total de l'enrobé, de préférence de 4 à 8 % en masse, le reste étant constitué par les granulats, éventuellement les particules de déchets plastiques à base de polystyrène et/ou les charges et/ou les pigments. De façon habituelle, les pigments représentent une quantité en masse de 0 à 1% de l'enrobé, les charges représentent une quantité en poids de 0 à 2% de l'enrobé.

- [0208] Avantageusement, la teneur en particules de déchets plastiques à base de polystyrène dans l'enrobé va de 0% à 10% en masse, par rapport à la masse totale de l'enrobé, de préférence de 0,1% à 10% en masse, plus préférentiellement de 0,5% à 8% en masse, avantageusement de 1% à 7,5%. Elle est typiquement de 5% en masse, par rapport à la masse totale de l'enrobé.
- [0209] Selon un mode de réalisation préféré, l'enrobé selon l'invention est un enrobé drainant.
- [0210] Avantageusement, l'enrobé comprend, par rapport à la masse totale de l'enrobé :
- [0211] - de 1% à 10% en masse de liant, de préférence 4% à 8% en masse, plus préférentiellement de 3 à 6% en masse ;
- [0212] - de 80% à 98% en masse de granulats, de préférence de 84% à 97% en masse ;
- [0213] - de 0 à 2% en masse de charges, de préférence de 0,5 à 1,5% en masse ; et
- [0214] - 0,1% à 10% en masse de déchets plastiques à base de polystyrène, de préférence de 2,5% à 7,5 en masse.
- [0215] L'invention a pour autre objet des asphaltes coulés comprenant une composition de liant clair selon l'invention, des charges minérales et éventuellement des pigments. L'asphalte comprend de 1 à 20% en poids de liant clair, par rapport au poids total de l'asphalte, de préférence de 5 à 10% en poids, le reste étant constitué par les charges et éventuellement les pigments (les pigments représentant une quantité en masse de 0 à 1% de l'asphalte).
- [0216] Par techniques à froid, on entend des techniques basées sur l'utilisation d'émulsions de liant clair en phase aqueuse, à des températures plus faibles. Les techniques à froid conduisent à des enduits superficiels, des coulis, des enrobés coulés à froid, des enrobés à froid, des bétons bitumineux à froid, des graves-émulsion, des enrobés à froid stockables. La composition de liant clair selon l'invention est adaptée à la préparation des produits mentionnés ci-dessus.
- [0217] L'invention a donc également pour objet une émulsion de liant clair comprenant une composition de liant clair selon l'invention, de l'eau et un agent émulsifiant. Le liant clair comprend au moins un agent plastifiant, au moins un agent structurant et au moins un polymère, tels que définis ci-dessus.
- [0218] L'invention a donc également pour objet un procédé de préparation d'une émulsion de liant clair comprenant :
- [0219] (i) la préparation d'une composition de liant clair par mélange d'au moins un agent plastifiant, d'au moins un agent structurant et d'au moins un polymère, tels que définis ci-dessus,
- [0220] (ii) la préparation d'une solution émulsifiante par mélange de l'eau et de l'agent émulsifiant,
- [0221] (iii) la dispersion du liant clair de l'étape (i) dans la solution émulsifiante de l'étape

(ii).

[0222] L'émulsion de liant clair selon l'invention comprend de préférence de 50% à 80% en poids de la composition de liant clair, de préférence de 60% à 70%, par rapport au poids total de l'émulsion de liant clair.

[0223] L'invention concerne en outre l'utilisation d'une composition de liant clair, d'une émulsion ou d'un enrobé selon l'invention, pour limiter et/ou prévenir et/ou diminuer une

[0224] Par « augmentation de la chaleur urbaine » on entend au sens de l'invention les l'écart entre les températures ambiantes enregistrées en milieu urbain, par rapport aux zones rurales ou forestières voisines ou par rapport aux températures moyennes régionales.

[0225] L'invention a enfin pour objet l'utilisation d'une composition de liant clair, d'une émulsion ou d'un enrobé selon l'invention, pour limiter et/ou prévenir et/ou diminuer la température de surface de matériaux de construction utilisés en milieu urbain.

[0226] Les différents modes de réalisation, variantes, les préférences et les avantages décrits ci-dessus pour l'agent plastifiant, l'agent structurant et les autres composants de la composition de liant clair s'appliquent à l'utilisation selon l'invention.

[0227] De façon étonnante, en effet, on a observé que l'association d'une huile d'origine végétale comprenant un composé ester dérivé de l'huile de tall et d'une résine de colophane particulière dans une composition de liant clair permet, par comparaison avec d'autres huiles et résines d'origine végétale, d'obtenir des propriétés améliorées de résistance au vieillissement des propriétés à froid. Cette amélioration a été observée au moyen d'un test normé dit BBR de détermination du module de rigidité en flexion (NF EN14771 : 2012), ce test étant effectué avant et après un protocole de vieillissement appliqué à l'échantillon. Cette meilleure résistance au vieillissement des propriétés à froid permet de formuler des revêtements de surface, notamment dans le domaine de la voirie, qui se dégradent moins sous l'effet du temps et/ou des conditions climatiques.

[0228] L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif.

Exemples

[0229] Dans les exemples ci-dessous, les parties et pourcentages sont exprimés en poids sauf indication contraire.

Matériaux et méthodes :

[0230] Plastifiant : on a utilisé l'huile disponible sous le nom commercial SYLVAROAD® RP1000 auprès de la société KRATON. Il s'agit d'une huile d'origine végétale obtenue à partir d'huile de tall.

[0231] Résine : on a utilisé la résine disponible sous le nom commercial SYLVALITE®

2100 Rosin ester auprès de la société KRATON. Il s'agit d'une résine d'origine végétale comprenant un mélange d'esters de pentaerythritol de colophane d'huile de tall.

- [0232] Copolymère de styrène et de butadiène : on a utilisé un mélange de copolymères à blocs SB et SBS, thermoplastiques, présentant une teneur en unités constituantes issues des monomères 70/30 Butadiène/Styrène, de structure radiale, obtenus par polymérisation en solution, de masse moléculaire d'environ 330 000 daltons équivalent polystyrène (PS), disponible commercialement sous le nom de Calprène 411 auprès de la société Dynasol.
- [0233] Particules de déchets plastiques intégrées dans le liant (particules A) : particules de déchets plastiques comprenant au moins 80% en masse de polyéthylène basse densité, au moins 0,5% en masse de polyéthylène chloré et au moins 0,5% en masse polypropylène. Les particules présentent une épaisseur inférieure à 0,5 mm, une longueur inférieure à 10 cm et une surface inférieure à 20 cm². La température de transition vitreuse des particules est comprise entre -120°C et -90°C. La température de fusion des particules est comprise entre 70°C et 150°C. La température de cristallisation est inférieure à 130°C.
- [0234] Particules de déchets plastiques intégrées dans l'enrobé (en mélange avec les granulats, particules B) : particules de déchets plastiques comprenant au moins 90% en masse de polystyrène et entre 0,5% et 10% en masse de charges inorganiques. Les particules présentent une taille moyenne allant de 2 mm à 6 mm. La température de transition vitreuse des particules est comprise entre 90°C et 100°C. La température de fusion des particules est comprise entre 380°C et 465°C. La température de dégradation est supérieure à 380°C.
- [0235] Granulats pour enrobé : mélanges comprenant 13% en masse de sable (dimensions 0/2), 86% en masses de gravillons (dimensions 6/10) et 1% en masse de charges.
- [0236] **1) Préparation d'une composition de liant clair selon l'invention (C1)**
- [0237] Le liant clairs est préparé selon le procédé suivant :
- [0238] On met en contact l'huile et la résine et on chauffe l'ensemble à une température de 175°C ;
- [0239] - On mélange l'huile et la résine chauffées pendant 2 h avec une vitesse d'agitation de 200 tr/min, tout en maintenant le mélange à une température de 175°C ;
- [0240] - On ajoute le copolymère à base de styrène et de butadiène, en poudre, et on mélange pendant 1 h à 180°C avec une vitesse d'agitation de 250 tr/min.
- [0241] - On ajoute les particules de déchet plastique au fur et à mesure, puis on applique un mélange à fort cisaillement (6000tr/min) pendant 15 minutes
- [0242] - On baisse l'agitation à 250tr/min et on poursuit le mélange à 180°C pendant 4 h.
- [0243] **Méthodes de détermination des propriétés des compositions de liant clair**

[0244] [Tableaux1]

Propriété	Abréviation	Unité	Norme de mesure
Pénétrabilité à l'aiguille à 25°C	P25	1/10 mm	NF EN 1426
Température de ramollissement bille et anneau	TBA	°C	NF EN 1427
Viscosité à 160°C	V160	mPa.S	NF EN 13302
Mesure du retour élastique	-	%	NF EN 13398

Compositions de liant clair

[0245] La composition de liant clair selon l'invention C1 est préparée selon le protocole décrit au paragraphe précédent avec les constituants et proportions (en pourcentage en poids par rapport au poids total de liant clair) rapportés dans le tableau 2.

[0246] [Tableaux2]

Composition	C1
Agent plastifiant	15,68 %
Agent structurant	79,32 %
Copolymère SB/SBS	4 %
Particules A	1 %
Homogénéité	OK
Homogénéité après réchauffage	OK
Pénétrabilité à 25°C (dmm)	66,4
TBA (°C)	50,2
Retour élastique (%)	73
Viscosité à 160°C (mPa.s)	480

[0247] La composition est formulée à un grade de 50/70.

Résultats

[0248] On constate que la composition selon l'invention C1 présente de bonnes propriétés mécaniques, adaptées à une utilisation comme liant clair à la fois pour des applications routières et pour des applications industrielles.

[0249] **2) Préparation d'un enrobé comprenant une composition de liant clair selon l'invention (C2)**

[0250] L'enrobé C2 est préparé selon le protocole suivant :

- Les granulats sont préalablement chauffés à une température de

malaxage égale à 170°C ;

- De manière séparée, la composition de liant clair est chauffée jusqu'à une température de malaxage égale à 170°C ;
- Les granulats chauds sont ensuite introduits dans un malaxeur, réglé à 170°C, et mélangés pendant quelques minutes ;
- Les deux étapes suivantes sont ensuite réalisées, l'ordre des étapes pouvant changer :

[0251] A) Le liant clair est ajouté à chaud dans la malaxeur et mélangé aux granulats pendant 90 secondes ;

[0252] B) Les particules de déchets polystyrène, non chauffées préalablement, sont ajoutées et le mélange final est laissé en agitation pendant 30 secondes à 170°C.

[0253] Méthodes de détermination des propriétés de l'enrobé

[0254] [Tableaux3]

Propriété	Abréviation	Unité	Norme de mesure
Résistance à l'écrasement (Duriez)	-	MPa	NF EN 12697-12
Sensibilité à l'eau (Duriez)	i/C	-	NF EN 12697-12
Masse volumique réelle	MVR	g/cm ³	NF EN 12697-5
Teneur en vide de l'enrobé	PCG	%	NF EN12697-8

Enrobé

[0255] L'enrobé C2 est préparé selon le protocole décrit au paragraphe précédent avec les constituants et proportions (en pourcentage en poids par rapport au poids total d'enrobé) rapportés dans le tableau 4.

[0256] [Tableaux4]

Composition	C2
Composition de liant clair C1	4,5 %
Granulats	90,50 %
<i>dont</i>	<i>11,7 %</i>
<i>Sables (0/2)</i>	<i>77,85 %</i>
<i>Gravillons (6/10)</i>	<i>0,95 %</i>
<i>Charges</i>	
Particules B	5 %
Résistance à l'écrasement sèche (MPa)	16,1
Résistance à l'écrasement humide (MPa)	10,8
Sensibilité à l'eau (i/C)	67,1
MVR (en g/cm ³)	2,272
PCG (en %)	23,5

Résultats

[0257] On constate que l'enrobé C2 selon l'invention présente des valeurs de résistance à l'écrasement adaptées à une utilisation comme revêtement urbain (de faible circulation). Ces valeurs sont supérieures (plus de 2 fois supérieures) aux valeurs classiques pour les enrobés à base de liants clairs connus de l'homme du métier.

[0258] Les valeurs de rapport i/C proches de 70% sont satisfaisants pour un enrobé de niveau 0, c'est-à-dire adapté à des voies de faible circulation. L'enrobé C2 est également avantageux en ce qu'il présente une masse volumique faible.

[0259] Enfin, la teneur en vide du matériau (égale à 23,5%) témoigne du caractère drainant de l'enrobé.

Revendications

- [Revendication 1] Composition de liant clair comprenant :
- (i) un agent plastifiant comprenant au moins une huile d'origine végétale comprenant un composé ester dérivé de l'huile de tall, ladite huile d'origine végétale présentant une température de solidification, déterminée selon la méthode ASTM D1982, inférieure à 30°C et un indice d'acidité, déterminé selon la méthode ASTM D465, inférieur ou égal à 150 mg KOH/g,
 - (ii) un agent structurant comprenant au moins une résine d'origine végétale choisie parmi les colophanes naturelles, les colophanes modifiées, les esters de colophane, et l'un quelconque de leurs mélanges, ladite résine d'origine végétale présentant un indice d'acidité, déterminé selon la méthode ASTM D465, inférieur à 8 mg KOH/g,
 - (iii) au moins un polymère à base de motifs diène conjugué et de motifs hydrocarbure monovinyl aromatique,
 - (iv) des particules de déchets plastiques comprenant une partie polymérique comprenant du polypropylène, éventuellement en mélange avec du polyéthylène, et
 - (v) éventuellement un dope d'adhésivité.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, dans laquelle le composé ester est choisi parmi les dérivés d'un acide gras de l'huile de tall.
- [Revendication 3] Composition selon la revendication 2, dans laquelle le composé ester est choisi parmi dans le groupe constitué par : les tallates de triméthylolpropane, les monomères d'éthylène glycol, les monomères de glycérol, et l'un quelconque de leurs mélanges.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la teneur en agent plastifiant va de 1% à 40% en masse, par rapport à la masse totale de la composition, de préférence de 5% à 30% en masse, plus préférentiellement de 10 % à 20% en masse.
- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la résine d'origine végétale est choisie parmi les esters de colophanes naturelles, plus préférentiellement parmi les esters de pentaérythritol de colophanes naturelles, notamment parmi les esters de pentaérythritol de colophanes d'huile de tall.
- [Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la teneur en agent structurant va de 50% à 95% en masse, par rapport à la masse totale de la composition, de préférence de 60% à

- 90% en masse, plus préférentiellement de 75% à 85% en masse.
- [Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère est un copolymère de styrène et de butadiène, de préférence est choisi parmi un copolymère bloc styrène/ butadiène/styrène de structure radiale, un copolymère bloc butadiène/ styrène de structure radiale et leurs mélanges.
- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle les particules de déchets plastiques présentent :
- une épaisseur inférieure ou égale à 1 mm, de préférence allant de 0,1 mm à 0,5 mm, et/ou
 - une longueur inférieure ou égale à 10 cm, de préférence allant de 0,1 cm à 10 cm, et/ou
 - une surface inférieure à 20 cm², de préférence allant de 5 à 20 cm².
- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la teneur en particules de déchets plastiques va de 0,1% à 5% en masse, par rapport à la masse totale de la composition, de préférence de 0,5% à 3% en masse, plus préférentiellement de 0,7% à 1,5% en masse.
- [Revendication 10] Procédé de préparation d'une composition de liant clair selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant les étapes :
- a) mise en contact de l'agent plastifiant et de l'agent structurant, et chauffage à une température comprise entre 140°C et 200°C,
 - b) mélange sous agitation de l'agent plastifiant et de l'agent structurant à une température comprise entre 140°C et 200°C,
 - c) l'ajout du polymère, le mélange et le chauffage à une température allant de 140°C à 200°C,
 - d) l'ajout des particules de déchets plastiques, le mélange et le chauffage à une température allant de 140°C à 200°C,
 - e) l'ajout de l'éventuel dope d'adhésivité, le mélange et le chauffage à une température allant de 140°C à 200°C.
- [Revendication 11] Emulsion comprenant une composition de liant clair selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, de l'eau, et un agent émulsifiant.
- [Revendication 12] Enrobé comprenant (i) une composition de liant clair selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou une émulsion selon la revendication 11, (ii) des granulats et/ou des charges minérales, et éventuellement (iii) un ou plusieurs pigments.
- [Revendication 13] Enrobé selon la revendication 12, comprenant en outre des particules de déchets plastiques comprenant une partie polymérique en polystyrène.

- [Revendication 14] Enrobé selon la revendication 12 ou selon la revendication 13, qui est un enrobé drainant.
- [Revendication 15] Utilisation d'une composition de liant clair selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, d'une émulsion selon la revendication 12 ou d'un enrobé selon l'une des revendications 13 et 14, pour limiter et/ou prévenir et/ou diminuer une augmentation de la chaleur ambiante urbaine et/ou pour limiter et/ou prévenir et/ou diminuer la température de surface de matériaux de construction utilisés en milieu urbain.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 910736
FR 2209051

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 0 304 767 A2 (O PINOMAA KY [FI]) 1 mars 1989 (1989-03-01) * revendications 1, 4-9 * -----	1-15	C08L91/00 C08K5/101 C08L93/04 C08L53/02
A	WO 2007/135097 A1 (EUROVIA [FR]; SAUGET ALAIN [FR] ET AL.) 29 novembre 2007 (2007-11-29) * page 6, lignes 3-5 ; revendications 1, 13, 15 * -----	1-15	C08L17/00 C08L23/12 C08L23/06 C04B26/22 E01C7/30 E04B1/76
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08L C09J C09D C09G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 mars 2023		Pellegrini, Paolo	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2209051 FA 910736**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **28-03-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
EP 0304767	A2	01-03-1989	DK 474988 A	28-02-1989
			EP 0304767 A2	01-03-1989
			FI 880305 A	28-02-1989
			NO 172245 B	15-03-1993
			US 5021476 A	04-06-1991

WO 2007135097	A1	29-11-2007	FR 2901279 A1	23-11-2007
			WO 2007135097 A1	29-11-2007
