

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 884 111**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **05 50899**

⑤1 Int Cl⁸ : **A 01 N 25/28** (2006.01), B 01 J 13/02, E 04 D 1/22,
A 01 N 43/78, A 01 P 13/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 07.04.05.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.10.06 Bulletin 06/41.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SAINT GOBAIN MATERIAUX DE
CONSTRUCTION SAS Société par actions simplifiée—
FR.

⑦2 Inventeur(s) : VANPOULLE SOPHIE, LE GOFF
CHRISTELLE ep. POUSSE, GUENEAU LETHICIA et
BARBOUX PHILIPPE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

⑤4 GRANULE BIOCIDE, NOTAMMENT POUR LA FABRICATION DE BARDEAU D'ASPHALTE.

⑤7 L'invention se rapporte à des granulés biocides com-
posés d'un noyau minéral revêtu d'au moins une couche
inorganique poreuse renfermant au moins un composé or-
ganique apte à limiter ou empêcher la croissance de mi-
croorganismes, notamment d'algues.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation
par sol-gel desdits granulés biocides et l'utilisation de ces
granulés biocides dans des matériaux de construction, no-
tamment des bardeaux.

FR 2 884 111 - A1



**GRANULE BIOCIDÉ, NOTAMMENT POUR LA FABRICATION DE
BARDEAU D'ASPHALTE**

5 La présente invention se rapporte à des granulés présentant une activité biocide, notamment au regard des algues, destinés en particulier à la réalisation de bardeaux d'asphalte.

 Les bardeaux d'asphalte sont traditionnellement utilisés dans les pays d'Amérique du Nord en tant que revêtement extérieur de façade ou de toiture de
10 bâtiments d'habitation.

 On distingue deux types de bardeaux selon la nature de l'armature de renforcement qui les compose : les bardeaux « organiques » à base d'un feutre épais de fibres de bois ou de cellulose, et les bardeaux « en fibres de verre », non tissées, maintenues ensemble par un liant insoluble dans l'eau.

15 La fabrication de bardeaux organiques de couverture consiste à dérouler en continu le feutre sec de fibres organiques et à le faire passer dans un dispositif accumulateur composé de plusieurs rouleaux en rotation pour l'amener dans un premier bain d'asphalte liquide (température de l'ordre de 250°C). A la sortie du bain, le feutre passe dans un deuxième dispositif accumulateur pour permettre au feutre d'absorber
20 l'excès d'asphalte et de se refroidir légèrement. Le feutre imprégné est ensuite enduit d'asphalte fondu sur ses deux faces, des granulés colorés sont répartis sur la face supérieure et un agent anti-adhésif, par exemple du talc, est appliqué sur la face inférieure. L'ensemble passe entre les rouleaux d'une calandre froide de manière à incruster partiellement les granulés dans l'asphalte chaud et le produit une fois refroidi
25 est collecté sous forme d'enroulement ou de plaques découpées à la dimension souhaitée.

 A l'exception de la première étape d'imprégnation, qui est supprimée, la fabrication des bardeaux en fibres de verre est mise en œuvre dans les mêmes conditions.

30 Dans le bardeau, l'asphalte a pour fonction principale de rendre le matériau imperméable à l'eau. Il sert aussi de support aux granulés, donne de la tenue au matériau et son caractère hautement ductile permet d'obtenir un produit souple facile à mettre en œuvre. En règle générale, la longévité du bardeau augmente avec la quantité d'asphalte.

Les granulés, en général minéraux, ont pour rôle de conférer une bonne durabilité au bardeau : ils protègent l'asphalte des effets du rayonnement solaire (en particulier des rayons ultraviolets) et de l'environnement (agressions climatiques, pollution, ...), et contribuent à une meilleure réflexion de la lumière. Les granulés sont
5 en outre colorés, naturellement ou de manière artificielle par l'application de pigments, pour satisfaire les exigences de l'utilisateur en matière d'esthétique.

Il est fréquent de voir apparaître des taches de couleur verte, brune ou noire à la surface de bardeaux d'asphalte de bâtiments situés dans des régions à climat tempéré. Ces taches sont dues à des microorganismes, majoritairement des algues du genre
10 *Gloeocapsa* qui bénéficient de conditions favorables à leur croissance : de la chaleur, de l'humidité et des nutriments en quantité importante, les éléments minéraux indispensables qui sont apportés par les granulés minéraux mais aussi la matière organique qui se dépose sur les bardeaux. Le caractère peu esthétique de ces taches,
15 d'autant plus prononcé que la couleur du bardeau est claire, n'est pas le seul inconvénient ; l'assombrissement de la surface qui absorbe davantage le rayonnement solaire réduit le caractère isolant du matériau et diminue sa durée de vie.

Pour palier cet inconvénient, un moyen consiste à traiter les parties contaminées avec des biocides adaptés. L'élimination complète des algues est difficile et impose de traiter l'ensemble du bâtiment, y compris les surfaces en apparence saines. Même en
20 utilisant un biocide puissant tel que l'hypochlorite de sodium, l'effet n'est pas permanent du fait d'un lessivage par les eaux de pluies et de ruissellement. En outre, certaines algues vertes particulièrement résistantes aux biocides peuvent re-coloniser des surfaces déjà traitées imposant de ce fait des traitements supplémentaires, à intervalle régulier, pour limiter leur réapparition.

25 D'autres moyens connus pour prévenir l'apparition des taches indésirables sont fondés sur l'incorporation d'algicide dans le bardeau. Il a été proposé d'inclure dans l'asphalte des granulés incorporant des composés métalliques sous forme d'oxyde ou de sulfure de zinc (US-A-3 507 676), d'oxyde de cuivre (US-A-5 356 664) ou d'un mélange d'oxyde de zinc et d'oxyde de cuivre (US-A-2002/0258835 et US-A-
30 2002/0255548).

Il a encore été proposé de disperser à la surface du bardeau un matériau granulaire ou pulvérulent contenant un algicide (JP-A-2004162482).

Dans US-B-6 245 381, il est proposé d'ajouter un biocide sous forme de sel ou de chélate à partir d'ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Sn^{2+} complexés avec un liant organique anionique dans l'asphalte lors de la fabrication du bardeau.

Il existe un besoin de disposer de nouveaux moyens pour prévenir l'apparition
5 de colorations indésirables sur les bardeaux, notamment d'asphalte.

La présente invention propose un granulé biocide composé d'un noyau minéral revêtu d'au moins une couche inorganique poreuse renfermant au moins un composé apte à limiter voire empêcher la croissance de microorganismes, notamment d'algues.

Dans le granulé selon l'invention, le noyau minéral sert de support à la couche
10 poreuse qui forme en quelque sorte un réservoir pour le biocide, lequel peut ainsi diffuser vers l'extérieur. Grâce à l'effet de libération contrôlée du biocide, il est possible de contrôler durablement le développement des microorganismes.

La couche poreuse est constituée d'un matériau inorganique choisi parmi les oxydes de métalloïde ou de métal tels que la silice, l'alumine, la zircone et l'oxyde de
15 titane, ou leurs mélanges. De préférence, on choisit la silice.

La couche poreuse présente généralement un diamètre moyen de pores compris entre 1 et 100 nm, de préférence entre 2 et 50 nm et mieux encore de l'ordre de 5 nm.

La couche poreuse présente encore un volume total de pores au moins égal à $0,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ pour des pores de diamètre inférieur à 100 nm, de préférence inférieur à $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$,
20 cm^3/g , avantageusement compris entre $0,7 \times 10^{-3}$ et $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ et mieux encore de l'ordre de $1,25 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ pour des pores de diamètre inférieur à 76 nm.

La surface spécifique de la couche poreuse est généralement supérieure à $1 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence varie de 1,25 à $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

La couche poreuse a une épaisseur moyenne au plus égale à $20 \mu\text{m}$, de
25 préférence comprise entre $0,5$ et $10 \mu\text{m}$, avantageusement entre 1 et $5 \mu\text{m}$. Elle peut être constituée d'une ou plusieurs couches, de préférence de 1 à 3 couches ayant chacune une épaisseur de l'ordre de $2 \mu\text{m}$.

Le biocide contenu dans la couche inorganique poreuse peut être tout composé organique connu pour sa capacité à limiter ou empêcher le développement de
30 microorganismes. A titre d'exemples, on peut citer les aldéhydes, les condensats de formaldéhyde, les triazines, les phénols, les esters d'acide carbonique, les amides, les carbamates, les thiocarbamates thiocyanates, les dibenzamidines, les dérivés de la pyridine, les triazoles, les thiazoles, les isothiazolones telles que les isothiazolin-3-one, les composés N-haloalkylthio, et les mélanges de ces composés. On préfère les

isothiazolin-3-one, en particulier la 2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one (OIT), et la 4,5-dichloro-2-(n-octyl)-4-isothiazolin-3-one (DCOIT).

La teneur en biocide dans le granulé dépend de la nature et des caractéristiques de(s) couche(s) inorganique(s) poreuse(s), en particulier de l'épaisseur et du volume de pore disponibles. En général, la quantité de biocide représente jusqu'à 4 % en poids du granulé, de préférence jusqu'à 2,5 %, et mieux encore jusqu'à 1 %.

Le noyau minéral peut être constitué de toute matière inerte chimiquement, apte à servir de support à la couche inorganique poreuse, et présentant en outre des propriétés mécaniques lui permettant de résister aux différentes opérations mises en œuvre lors de la fabrication des bardeaux d'asphalte. A titre d'exemples, on peut citer les matières minérales disponibles à l'état naturel, telles que le talc, le granite, le sable siliceux, l'andésite, le porphyre, le marbre, la syénite, la rhyolite, la diabase, le quartz, l'ardoise, le basalte et les coquilles marines, et les matières provenant de produits manufacturés recyclés, telles que les briques, le béton, la porcelaine et le grès.

Le noyau minéral se présente sous la forme de granulés, généralement obtenus par concassage du ou des matériaux précités et tamisage des produits obtenus, présentant une taille de particule, prise dans sa plus grande dimension, comprise entre 0,2 et 3 mm, de préférence 0,4 µm et 2,4 mm et mieux encore de l'ordre de 1 mm. Le noyau minéral a généralement une forme s'approchant de celle d'une sphère, mais il peut aussi avoir la forme d'une plaquette, c'est-à-dire d'un élément relativement plan de faible épaisseur par rapport à sa surface.

De préférence, le noyau minéral a une faible porosité, défini notamment par un volume poreux inférieur à $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ mesuré pour un diamètre de pore inférieur à 70 nm.

La masse moyenne des particules formant le noyau minéral est généralement comprise entre 0,05 et 15 mg, de préférence 0,3 à 7 mg.

Avant d'être revêtu par la couche inorganique poreuse, le noyau minéral peut subir une ou plusieurs opérations visant à lui conférer la coloration désirée, notamment par l'application d'une ou plusieurs couches de revêtement coloré comprenant un liant, tel qu'un silicate de métal alcalin, et un ou plusieurs composés de la couleur souhaitée, par exemple choisi parmi les pigments d'oxydes métalliques ou le noir de carbone. Les techniques permettant l'application de telles couches colorées sont bien connues de l'homme du métier.

Le granulé biocide selon l'invention est obtenu par un procédé sol-gel comprenant les étapes consistant à traiter le noyau minéral avec un sol de précurseur inorganique apte à former la couche poreuse, et un biocide, et à sécher pour éliminer la phase liquide.

5 La formation de matériau inorganique poreux par la méthode sol-gel est bien connue. De manière habituelle, on entend par « sol » une dispersion de particules colloïdales dans un liquide, et par « gel » un réseau rigide de chaînes polymériques de longueur supérieure à 1 μm et comprenant des pores de dimension inférieure à 1 μm . Classiquement, la méthode sol-gel consiste à former un sol de précurseur inorganique
10 comme cela est expliqué plus loin, appliquer le sol sur la surface à revêtir, gélifier le mélange de manière à former un réseau tridimensionnel de particules colloïdales liées les unes aux autres, et éliminer la phase liquide pour obtenir la densification ou la stabilisation chimique du réseau de pores.

Selon un premier mode de réalisation, le granulé biocide est obtenu en traitant le
15 noyau minéral avec un sol comprenant le précurseur inorganique en mélange avec le biocide, puis en séchant à une température comprise entre 20 et 80°C, de préférence 40 à 70°C, et mieux encore entre 50 et 65°C. Ce mode de réalisation permet d'obtenir en une seule étape un granulé à couche « microporeuse », c'est à dire présentant notamment un diamètre de pore compris entre 0,5 et 2 nm, de préférence de l'ordre de 1
20 nm.

Selon un deuxième mode de réalisation, préféré, le granulé biocide est obtenu en plusieurs étapes consistant à traiter le noyau minéral avec un sol de précurseur inorganique comprenant en outre un agent structurant (ou gabarit) et introduire une étape supplémentaire de calcination du sol à une température suffisante pour éliminer le
25 liquide et l'agent structurant avant l'application du biocide.

Par agent structurant (ou gabarit), on entend ici un composé permettant de créer des pores dans le réseau de matière inorganique, ce composé étant décomposé lors de l'étape de calcination généralement opérée à une température supérieure à 200°C, de préférence inférieure à 1000°C, avantageusement comprise entre 400°C et 700°C, et
30 mieux encore de l'ordre de 450°C. Le choix de l'agent structurant est à effectuer en fonction de la taille du biocide à introduire dans les pores et doit permettre d'obtenir au final des pores de dimension supérieure à celle du biocide. A titre d'exemple de tels composés, on peut citer les polymères organiques tels que les copolymères à blocs poly(oxyalkylène), notamment les polymères triblocs poly(oxyéthylène)-

(oxypropylène)-(oxyéthylène), et les sels d'ammonium quaternaires tels que le bromure de cétyltriméthylammonium. La teneur en ces composés dépend du degré de porosité souhaité et de la taille des pores. En règle générale, l'agent structurant est ajouté à raison de 20 à 80 % du poids de précurseur inorganique, de préférence 40 à 70 %.

5 Ce mode de réalisation permet d'obtenir une couche « mésoporeuse » de porosité plus élevée que précédemment, en particulier renfermant des pores ayant un diamètre moyen compris entre 2 et 50 nm, de préférence inférieur à 10 nm.

Dans une première variante, le biocide est appliqué sur le granulé revêtu de la couche inorganique poreuse sous la forme d'une solution, de préférence dans un solvant organique volatil qui est ensuite éliminé, par exemple par évaporation selon toute
10 méthode connue. A titre d'exemple de solvant organique approprié, on peut citer les alcanes, notamment le cyclohexane, les alcools, notamment l'éthanol, les cétones, notamment l'acétone, et les composés chlorés, notamment le chlorure de méthylène. La solution de biocide peut être appliquée par pulvérisation, ou en immergeant les granulés poreux dans ladite solution.
15

Dans une deuxième variante, le biocide est appliqué sur le granulé poreux à partir d'un sol contenant le biocide et un précurseur inorganique, identique ou différent de celui à partir duquel est obtenue la couche inorganique poreuse. De préférence, on procède en immergeant le granulé poreux dans le sol et on élimine le liquide par
20 séchage dans les conditions de température indiquées précédemment pour le premier mode de réalisation.

Le sol mis en œuvre dans l'un ou l'autre mode de réalisation précité est une suspension aqueuse comprenant un ou plusieurs précurseurs inorganiques choisis parmi les alkylsilanes ou les alcoxysilanes tels que le tétraméthoxysilane (TMOS), le
25 tétraéthoxysilane (TEOS) et le méthyltriéthoxysilane (MTEOS), les chlorures et les alkoxydes de zirconium, de titane ou d'aluminium. De manière classique, le sol est traité par un acide, de préférence à une température comprise entre 20 et 100°C et en présence d'un alcool tel que l'éthanol, pendant une durée suffisante pour obtenir la conversion du précurseur inorganique en l'oxyde métallique correspondant.

30 Le granulé biocide conforme à l'invention peut être utilisé pour contrôler le développement de microorganismes notamment d'algues dans tout type de matériau de construction, en particulier des bardeaux d'asphalte organiques, à base de fibres de bois ou de cellulose, ou en fibres de verre.

Comme déjà indiqué, la fabrication de bardeau est effectuée en continu et comprend une étape d'imprégnation d'un feutre de fibres naturelles (bois ou cellulose) ou d'un voile non-tissé de fibres synthétiques (verre ou polymère), avec de l'asphalte liquide chaud, une étape d'application des granulés sur une face du feutre ou du voile
5 selon une distribution définie et d'inclusion partielle dans l'asphalte avant que celui-ci ne devienne complètement solide et une étape de collecte du produit final, sous forme d'enroulement sur un support approprié ou de feuilles découpées à la dimension souhaitée.

Dans le bardeau d'asphalte, la masse de granulés par unité de surface est
10 généralement comprise entre 0,5 et 2,5 kg/m², de préférence entre 1 et 2 kg/m².

Le granulé biocide peut être utilisé seul ou en mélange avec des granulés non traités, de préférence à raison d'au moins 5 % en poids de l'ensemble des granulés, et mieux encore d'au moins 10 %.

L'asphalte est généralement choisi parmi les sous-produits dérivés de l'industrie du pétrole, tels que les brais et les bitumes simples ou soufflés. Il peut comprendre des
15 agents modifiants, par exemple des huiles, des coupes ou des résidus de pétrole, des matières polymériques telles que des copolymères blocs, par exemple de type styrène-butadiène-styrène, des agents de stabilisation ou anti-statiques. La teneur totale en ces agents modifiants n'excède généralement pas 15 % du poids total de la composition
20 d'asphalte.

L'asphalte peut aussi comprendre jusqu'à 25 % en poids d'une ou plusieurs polyoléfinés amorphes, par exemple choisies parmi les polypropylènes atactiques, les copolymères d'éthylène et de propylène. De préférence les polyoléfinés amorphes présentent une température de ramollissement comprise entre 130 et 160°C.

25 L'asphalte peut encore contenir une charge, telle que du carbonate de calcium, du talc, du noir de carbone ou des cendres volantes, de préférence en une quantité représentant 10 à 70 % en poids de la composition d'asphalte.

Les exemples qui suivent permettent d'illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

30 EXEMPLE 1

a) Préparation des granulés

On utilise des granulés présentant les caractéristiques suivantes :

- Granulés de rhyolite (gisement de Wrentham - Massachusetts – U.S.A) colorés artificiellement en blanc par de l'oxyde de titane (2,7 % en poids)

- Diamètre moyen : 1 mm
- Masse moyenne : 1,26 mg
- Surface spécifique BET : 0,37 m²/g
- Volume total de pore (diamètre < 69 nm) : 6,07 x 10⁻⁴ cm³/g

5 Un sol est préparé à partir de 22,3 ml de tétraéthoxysilane (TEOS ; 99 %), 22,1 ml d'une solution éthanolique à 10 % v/v de 2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one (OIT ; 0,2 M) et 9 ml d'acide chlorhydrique à pH = 1,25. Le sol est soumis à une hydrolyse à 60°C pendant 1 heure.

10 50 g de granulés sont immergés dans le sol pendant 15 minutes. La suspension est filtrée et les granulés sont lavés à l'eau et séchés à 60°C pendant 2 heures.

Les granulés obtenus contiennent 0,7% en poids d'OIT (mesure effectuée par thermogravimétrie).

b) Préparation du matériau

15 Sur une plaque d'aluminium (L = 10 cm ; l = 3,75 cm), on dépose une plaque réalisée à partir d'un mélange d'asphalte (32 % en poids) et de carbonate de calcium (68 % en poids) de dimension sensiblement équivalente et d'épaisseur égale à 16 mm. L'ensemble est chauffé à 149°C, puis les granulés sont répartis sur l'asphalte (1,61 kg/m²) et incrustés en partie dans celui-ci à l'aide d'un rouleau de diamètre égal à 14 cm (3 passages). Les granulés sont constitués de granulés non
20 traités (90 % en poids) et de granulés obtenus sous a) (10 % en poids).

c) Activité biocide

25 L'algue utilisée est *Gloeocapsa sp.* UTEX LB 795 cultivée dans des fioles de 1 litre contenant 500 ml de milieu Allen, sous aération constante, à 22°C, sous lumière fluorescente (340 – 380 nm). La culture est agitée (50-70 RPM ; 5 à 10 minutes) à intervalle régulier (3 ou 4 jours). Après 20 jours de culture, le milieu contient de l'ordre de 1 x 10⁶ spores/ml.

Le milieu contenant les spores est pulvérisé sur les échantillons de bardeau, sur la face contenant les granulés à une distance d'environ 4 cm. Chaque échantillon est placé dans une boîte de Pétri (humidité relative supérieure à 80 %) disposée dans
30 une étuve à 22°C dans les conditions d'éclairement précitées. Les échantillons reçoivent quotidiennement une quantité de milieu Allen suffisante pour assurer la survie de l'algue.

Le comptage des cellules vivantes est effectué par microscopie à détection de fluorescence (grossissement x 200). On effectue 10 mesures réparties sur

l'ensemble de la surface de l'échantillon. A partir de ces mesures, on calcule le taux de survie = (nombre de cellules vivantes au temps t / nombre de cellules vivantes à t = 0) x 100. Les résultats figurent dans le tableau 1, qui indique le taux de survie des cellules pour différents temps d'incubation en présence de granulés selon l'invention (Exemple 1) et de granulés non traités (Témoin).

EXEMPLE 2

On procède dans les conditions de l'Exemple 1 modifiées en ce que les conditions de préparation des granulés sont différentes.

Préparation des granulés

On prépare un sol contenant 17,8 g de méthyltriéthoxysilane (MTEOS), 5,4 g d'acide chlorhydrique (pH 2,5) et 13,8 g d'éthanol. L'hydrolyse du sol est effectuée à température ambiante (25°C) pendant 2 heures.

On mélange 10 ml de sol et 20 ml d'une solution éthanolique contenant 1,864 g de polyéther tribloc (oxyde d'éthylène)₇₃-(oxyde de propylène)₂₈-(oxyde d'éthylène)₇₃ (Pluronic® PE 6800 commercialisé par BASF).

50 g de granulés non traités de l'Exemple 1 sont plongés dans le mélange précité pendant 15 minutes. La suspension est filtrée et les granulés sont calcinés dans un four dans les conditions suivantes :

25°C à 100°C en 30 minutes ; 100°C pendant 2 heures ; 100 à 150°C en 15 minutes ; 150°C pendant 2 heures ; 150 à 175°C en 15 minutes ; 175°C pendant 2 heures ; 175 à 200°C en 10 minutes ; 200 à 300°C en 300 minutes ; 300°C pendant 1 heure ; 300 à 450°C en 150 minutes ; 450°C pendant 1 heure.

Les granulés calcinés refroidis sont plongés dans le sol de l'Exemple 1 et traités dans les mêmes conditions.

Les granulés présentent les caractéristiques suivantes :

- surface BET : 1,66 m²/g
- volume total de pores (diamètre < 76 nm) : 1,25 x 10⁻³ cm³/g
- épaisseur de la couche poreuse : 2 µm
- teneur en OIT (mesuré par thermogravimétrie) : 0,7 % en poids.

Les résultats des mesures de l'activité biocide figurent dans le tableau 1.

EXEMPLE 3

On procède dans les conditions de l'Exemple 2 modifiées en ce que la teneur en OIT est égale à 0,4 % en poids.

Les résultats des mesures de l'activité biocide figurent dans le tableau 1.

EXEMPLE 4

On prépare des granulés dans les conditions de l'Exemple 2. Les granulés obtenus après l'étape de calcination sont, après refroidissement, introduits dans une solution de 2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one (OIT) à 10 % v/v dans le cyclohexane pendant 4 jours à la température ambiante (20-25°C). Le mélange est filtré et les granulés sont lavés avec du cyclohexane puis séchés à 60°C pendant 2 heures.

Les granulés séchés contiennent 2,52 % en poids d'OIT.

TABLEAU 1

10

	Taux de survie (%)			
	t = 5 jours	t = 8 jours	t = 14 jours	t = 19 jours
Ex. 1	2,17	0	0	0
Ex. 2	0,8	0	0	0
Ex. 3	6,46	0	0	0
Témoin	51,11	34,22	27,11	31,55
Référence	4,91	0	0	0

Les granulés des exemples 1 à 3 conformes à l'invention présentent une activité biocide démontrée par un taux de survie plus faible que pour le Témoin ne contenant pas de biocide. Le taux de survie de l'algue est fortement réduit après 5 jours et nul après 8 jours d'incubation.

Ce taux est comparable à celui que l'on obtient en utilisant un mélange de granulés contenant 10 % en poids de granulés biocides à base d'oxyde de cuivre (Algae Block™ Copper Roofing Granules commercialisés par 3M).

REVENDEICATIONS

1. Granulé biocide **caractérisé en ce qu'il** est composé d'un noyau minéral revêtu d'au moins une couche inorganique poreuse renfermant au moins un composé organique apte à limiter ou empêcher la croissance de microorganismes, notamment d'algues.
5
2. Granulé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la couche poreuse est constituée d'un matériau inorganique choisi parmi les oxydes de métalloïde ou de métal tels que la silice, l'alumine, la zircone et l'oxyde de titane, ou leurs mélanges.
- 10 3. Granulé selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la couche poreuse présente un diamètre moyen de pore compris entre 1 et 100 nm, de préférence 2 et 50 nm, et mieux encore de l'ordre de 5 nm.
4. Granulé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la couche poreuse présente un volume total de pore au moins égal à $0,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ pour un diamètre de pore inférieur à 100 nm, de préférence inférieur à $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$,
15 avantageusement compris entre $0,7 \times 10^{-3}$ et $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ et mieux encore de l'ordre de $1,25 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ pour des pores de diamètre inférieur à 76 nm.
5. Granulé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la couche poreuse a une épaisseur moyenne au plus égale à 20 μm , de préférence comprise entre
20 0,5 et 10 μm , et avantageusement entre 1 et 5 μm .
6. Granulé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le biocide est un composé organique choisi parmi les aldéhydes, les condensats de formaldéhyde, les triazines, les phénols, les esters d'acide carbonique, les amides, les carbamates, les thiocarbamates thiocyanates, les dibenzamidines, les dérivés de la pyridine, les
25 triazoles, les thiazoles, les isothiazolones, les composés N-haloalkylthio et les mélanges de ces composés.
7. Granulé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** le biocide est choisi parmi les isothiazolin-3-one, en particulier la 2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one (OIT) et le 4,5-dichloro-2-(n-octyl)-4-isothiazolin-3-one (DCOIT).
- 30 8. Granulé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la quantité de biocide représente jusqu'à 4 % en poids du granulé, de préférence jusqu'à 2,5 %, et mieux encore jusqu'à 1 %.
9. Procédé de préparation par sol-gel du granulé biocide selon l'une des revendications 1 à 8, ledit procédé comprenant les étapes consistant à

- traiter un noyau minéral avec un sol de précurseur inorganique apte à former une couche poreuse, et un biocide, et
 - sécher pour éliminer la phase liquide.
10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** le sol est une suspension aqueuse d'un ou plusieurs précurseurs inorganiques choisis parmi les alkylsilanes ou les alkoxyxilanes tels que le tétraméthoxysilane (TMOS), le tétraéthoxysilane (TEOS) et le méthyl triéthoxysilane (MTEOS), les chlorures et les alkoxydes de zirconium, de titane ou d'aluminium.
11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, **caractérisé en ce que** le traitement du noyau minéral est effectué avec le sol comprenant le précurseur inorganique en mélange avec le biocide, et que le séchage est effectué à une température comprise entre 20 et 80°C, de préférence 40 et 70°C, et mieux encore entre 50 et 65°C.
12. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, **caractérisé en ce que** le sol de précurseur inorganique comprend en outre un agent structurant et qu'il comprend une étape supplémentaire de calcination du sol à une température supérieure à 200°C, de préférence inférieure à 1000°C, avant l'application du biocide.
13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** la température est comprise entre 400 et 700°C, de préférence de l'ordre de 450°C.
14. Procédé selon l'une des revendications 12 ou 13, **caractérisé en ce que** l'agent structurant est choisi parmi les polymères organiques, par exemple les copolymères à blocs poly(oxyalkylène), et les sels d'ammonium quaternaires.
15. Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, **caractérisé en ce que** le biocide est appliqué sur le granulé revêtu de la couche inorganique poreuse sous la forme d'une solution, de préférence dans un solvant organique volatil.
16. Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, **caractérisé en ce que** le biocide est appliqué sur le granulé revêtu de la couche inorganique poreuse à partir d'un sol contenant le biocide et un précurseur inorganique, identique ou différent de celui à partir duquel est obtenue la couche inorganique poreuse.
17. Bardeau d'asphalte organique, à base de fibres de bois ou de cellulose, ou en fibres de verre, comprenant des granulés minéraux, **caractérisé en ce qu'il** comprend des granulés biocides selon l'une des revendications 1 à 8.
18. Bardeau selon la revendication 17, **caractérisé en ce que** la masse de granulés par unité de surface est comprise entre 0,5 et 2,5 kg/m², de préférence 1 et 2 kg/m².

19. Bardeau selon l'une des revendications 17 ou 18, **caractérisé en ce que** le granulé biocide est utilisé seul ou en mélange avec des granulés non traités, de préférence représentant au moins 5 % en poids de l'ensemble des granulés, et mieux encore au moins 10%.
- 5 20. Utilisation des granulés selon l'une des revendications 1 à 8 pour contrôler le développement de microorganismes, notamment d'algues, dans un matériau de construction, en particulier un bardeau d'asphalte.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 662898
FR 0550899

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		
X	EP 0 003 302 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; BAYER AG) 8 août 1979 (1979-08-08) * abrégé * * exemples 1-5 *	1,2,6,9, 11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A01N E04D
Y	WO 00/11949 A (CROSFIELD LIMITED; ALDCROFT, DEREK; JONES, HELEN; TURNER, DAFYDD; EDGE) 9 mars 2000 (2000-03-09) * abrégé * * page 2 - page 3 * * page 7, alinéa 6 - alinéa 7 *	1-20	
Y	US 2004/110639 A1 (JOEDICKE INGO B) 10 juin 2004 (2004-06-10) * abrégé * * page 1, colonne 1, alinéa 3 *	1-20	
Y	WO 94/23580 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 27 octobre 1994 (1994-10-27) * abrégé * * page 2, ligne 20 - page 3, ligne 7 *	1-20	
A,D	GB 1 214 816 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 2 décembre 1970 (1970-12-02) * page 1, colonne 2, ligne 53 - ligne 80 *	1-20	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 211 (C-1052), 26 avril 1993 (1993-04-26) & JP 04 352701 A (NISSAN CHEM IND LTD), 7 décembre 1992 (1992-12-07) * abrégé *	1-20	
----- -/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 décembre 2005		Molina de Alba, J	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention 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. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

2
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 662898
FR 0550899

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	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198638 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 1986-248698 XP002357920 & JP 61 176501 A (NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO KK) 8 août 1986 (1986-08-08) * abrégé *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-20	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 décembre 2005		Molina de Alba, J	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention 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. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 2

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0550899 FA 662898

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 07-12-2005

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 0003302	A	08-08-1979	AR 222987 A1	15-07-1981
			AT 367266 B	25-06-1982
			AT 67479 A	15-11-1981
			AU 526241 B2	23-12-1982
			AU 4385479 A	09-08-1979
			BR 7900597 A	28-08-1979
			CA 1122897 A1	04-05-1982
			DE 2804259 A1	02-08-1979
			DK 40679 A	02-08-1979
			ES 477316 A1	01-07-1979
			IL 56527 A	30-09-1982
			JP 54110979 A	30-08-1979
			KE 3246 A	28-01-1983
			NZ 189493 A	26-08-1980
			OA 6170 A	30-06-1981
			PH 17481 A	03-09-1984
			PT 69134 A	01-02-1979
			TR 20872 A	18-11-1982
			ZA 7900403 A	27-02-1980

WO 0011949	A	09-03-2000	AU 757865 B2	06-03-2003
			AU 5438399 A	21-03-2000
			BR 9913260 A	22-05-2001
			CN 1325265 A	05-12-2001
			EP 1115282 A1	18-07-2001
			JP 2002523433 T	30-07-2002
			US 6905698 B1	14-06-2005
			ZA 200101468 A	21-05-2002

US 2004110639	A1	10-06-2004	AUCUN	

WO 9423580	A	27-10-1994	AU 6516394 A	08-11-1994
			CA 2159094 A1	27-10-1994
			US 5427793 A	27-06-1995
			US 5573782 A	12-11-1996

GB 1214816	A	02-12-1970	US 3507676 A	21-04-1970

JP 04352701	A	07-12-1992	AUCUN	

JP 61176501	A	08-08-1986	JP 1939660 C	09-06-1995
			JP 6065641 B	24-08-1994
