

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 064 003**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②1 N° d'enregistrement national : **17 52055**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 07 C 69/347 (2017.01), C 09 J 11/06**

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 14.03.17.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.09.18 Bulletin 18/38.

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 :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : BOSTIK SA — FR.

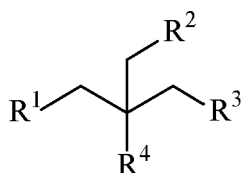
⑦2 Inventeur(s) : SANZ FEDERICO.

⑦3 Titulaire(s) : BOSTIK SA.

⑦4 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑤4 **COMPOSITION ADHESIVE DE MASTIC PLASTIFIEE SANS PHTALATE.**

⑤7 Composition adhésive de mastic comprenant au
moins un prépolymère réticulable à l'humidité et, comme
agent plastifiant, un composé ester de formule (I) :



(I)

dans laquelle:
- R¹, R² et R³ représentent un radical oxycarbonylalkyle
de 4 à 20 atomes de carbone;
- R⁴ représente un atome d'hydrogène, un radical mé-
thyle ou éthyle ou encore un radical: -CH₂-R⁵ dans lequel
R⁵ représente un radical oxycarbonylalkyle de de 4 à 20
atomes de carbone.

FR 3 064 003 - A1



Composition adhésive de mastic plastifiée sans phtalate

5

La présente invention a pour objet une composition adhésive de mastic comprenant un plastifiant, qui est avantageusement exempte de phtalate, ainsi qu'un article prêt à l'emploi la contenant.

10 Les mastics sont largement utilisés dans le domaine de la construction. Ils sont mis en œuvre pour assembler - par des joints de dilatation - des substrats, par exemple en béton ou en acier, et permettre grâce à leurs propriétés mécaniques, et en particulier élastiques, d'obtenir un joint stable aux variations dimensionnelles induites par les changements de température. Ils sont également utilisés pour le collage des revêtements de sol, notamment des parquets.

15 Généralement conditionnés, en vue d'une utilisation manuelle, dans des cartouches munies à une extrémité d'une canule, les mastics mono composants sont appliqués après avoir placé ladite cartouche dans un pistolet. La manipulation par l'opérateur de la gâchette du pistolet actionne un piston qui extrude le mastic au travers de la canule, et l'introduit dans l'interstice entre les 2 substrats à assembler, en vue de leur jointoiment.

20 Les compositions de mastics mono composants comprennent un prépolymère réticulable à l'humidité dont la structure chimique est dotée de groupes réactifs, généralement terminaux, isocyanate ou alkoxy silane. La réaction de ces groupes réactifs avec l'eau provenant de l'humidité de l'air ou du substrat (dénommée réaction de réticulation) permet, après l'introduction du mastic dans l'interstice entre les 2 substrats à assembler, la création d'un réseau
25 polymérique tridimensionnel solide, qui confère au joint adhésif ainsi créé les propriétés mécaniques souhaitées. L'obtention effective de ces propriétés mécaniques est atteinte lorsque la totalité de la quantité de mastic introduite est réticulée, ce qui peut nécessiter plusieurs jours.

Dans le cas de mastics bi composants, une première composition, analogue à celle d'un mastic mono composant est combinée avec une deuxième composition qui comprend un agent
30 de réticulation par exemple de type amine. Les 2 compositions sont mélangées au moment de l'application par un dispositif adapté, et également extrudées par l'opérateur au travers d'une canule dans l'interstice entre les 2 substrats à assembler.

Les compositions de mastic comprennent également un agent plastifiant dans le but d'augmenter la plasticité de la composition et de diminuer sa viscosité, en permettant ainsi, au

moment de l'application du mastic conditionné dans une cartouche, son écoulement aisé par extrusion au niveau de la canule. Le plastifiant permet également, lors de l'application, d'améliorer la capacité du mastic à s'étaler ou à mouiller la surface des substrats à jointoyer.

Des esters de l'acide phtalique (ou phatlates) sont communément utilisés dans ce but.

5 Ainsi, le brevet US 6,548,593 mentionne, en tant que référence (cf Tableau 2), un mastic mono composant à base d'un prépolymère réticulable à l'humidité comprenant en tant que plastifiant du diisodécylphtalate (connu également sous le sigle DIDP).

Or il est bien connu que les phtalates peuvent être dangereux pour l'homme, puisque certains d'entre eux ont été classés par l'Agence Européenne des Produits Chimiques comme
10 substances cancérogènes, mutagènes ou reprotoxiques (CMR). Par conséquent, il est très souhaitable, dans un but de santé publique, de limiter l'exposition aux phtalates ou même de les substituer par des substances plus sûres, dans tous les produits industriels dans lesquels ils sont utilisés et auxquels le consommateur et/ou le fabricant sont susceptibles d'être exposés.

Par ailleurs, les plastifiants mis en œuvre dans les mastics peuvent présenter
15 l'inconvénient de migrer (ou diffuser) hors du mastic réticulé, ce qui peut avoir plusieurs conséquences indésirables au niveau du joint adhésif : un aspect inesthétique lié à la présence de tâches à la surface des substrats au contact dudit joint, une perte d'élasticité risquant d'entraîner une rupture dans sa masse (ou rupture cohésive), ou encore une rupture à l'interface entre le joint et le substrat (rupture adhésive).

20 La présente invention a pour but de fournir une composition adhésive de mastic à base d'un plastifiant, qui est exempte de phtalate.

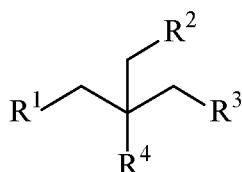
Un autre but de la présente invention est de fournir une telle composition de mastic qui comprend un plastifiant qui ne migre pas hors du mastic réticulé.

Un autre but de la présente invention est de proposer une telle composition de mastic
25 résultant en un joint réticulé qui possède des propriétés mécaniques de même niveau que celles obtenues à partir de DIDP.

Un autre but de la présente invention est de proposer une composition de mastic, notamment mono composant, conduisant à un joint réticulé qui présente des propriétés mécaniques améliorées par rapport à celles obtenues à partir de DIDP, notamment en termes
30 d'élasticité.

Il a à présent été trouvé que ces buts peuvent être atteints, en totalité ou en partie, au moyen de la composition adhésive de mastic telle que définie ci-après.

La présente invention concerne donc en premier lieu une composition adhésive de mastic comprenant au moins un prépolymère réticulable à l'humidité et, comme agent plastifiant, un composé ester de formule (I) :



5 (I)

dans laquelle :

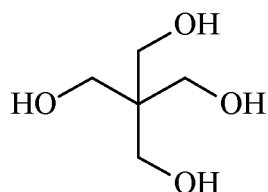
- R¹, R² et R³, identiques ou différents, représentent chacun un radical oxycarbonylalkyle (autrement dit : – O-C(O)-alkyle) ayant de 4 à 20 atomes de carbone ;
 - R⁴ représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou éthyle ou encore un
- 10 radical : -CH₂-R⁵ dans lequel R⁵ représente un radical oxycarbonylalkyle ayant de 4 à 20 atomes de carbone.

Il a été trouvé que l'ester de formule (I) agit comme un plastifiant dans ladite composition, et permet notamment de conserver, par rapport au DIDP, l'aptitude dudit mastic à être extrudé de la cartouche d'application, sans entraîner l'inconvénient de la présence de

15 phtalates dans ladite composition. Ledit ester ne donne pas lieu, en outre, à diffusion (ou migration) hors du mastic réticulé, et permet de plus l'obtention d'un joint adhésif réticulé qui présente les propriétés mécaniques requises, et même améliorées.

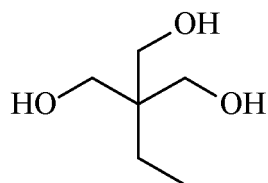
L'ester de formule générale (I) est obtenu par réaction d'un acide monocarboxylique avec un polyol, qui est :

- 20 - le pentaérythritol, de formule :



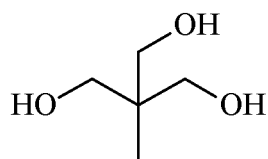
lorsque R⁴ représente un radical : -CH₂-R⁵ ;

- le triméthylolpropane, de formule :



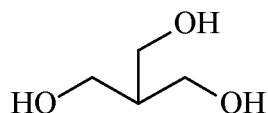
25 lorsque R⁴ représente le radical éthyle ;

- le triméthyloléthane, de formule :



lorsque R⁴ représente le radical méthyle ; ou encore

- le triméthylolméthane, de formule :



5

lorsque R⁴ représente un atome d'hydrogène.

L'acide butyrique (également dénommé acide n-butanoïque) ou l'acide valérique (également dénommé acide n-pentanoïque) sont mis en œuvre de façon préférée. Il est fait
10 référence à la demande WO 2012/026861 pour de plus amples détails concernant la préparation de l'ester b).

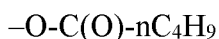
Selon un mode de réalisation préféré, le composé ester a pour formule générale (I), dans laquelle R⁴ représente un radical : -CH₂-R⁵.

15 Selon un mode de réalisation davantage préféré, l'ester a pour formule générale (I), dans laquelle :

- R¹, R² et R³ sont identiques et représentent chacun un radical oxycarbonylalkyle ayant 4 ou 5 atomes de carbone ; et

- R⁴ représente un radical : -CH₂-R⁵ dans lequel R⁵ est identique à R¹, R² et R³.

20 Un composé ester particulièrement préféré est le tétravalérate de pentaérythritol, répondant à la formule (I) dans laquelle R¹, R², R³ et R⁴ représentent chacun le radical :



et qui est commercialisé sous la marque PevalenTM par la société Perstorp.

25 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition adhésive de mastic comprend de 5 à 35% en poids, de préférence de 15 à 30% en poids, sur la base du poids de ladite composition, de l'ester de formule (I).

Selon une variante particulièrement préférée, la composition adhésive de mastic est une composition de mastic mono composant.

Le prépolymère réticulable à l'humidité compris dans la composition adhésive de mastic selon l'invention est choisi parmi :

30 (i) un polyuréthane à groupes terminaux -NCO, ou

(ii) un prépolymère à groupes terminaux alkoxy-silyl.

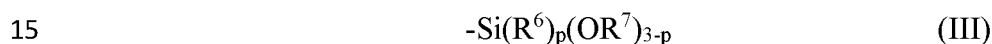
Les polyuréthanes à groupes terminaux -NCO sont préparés, de façon bien connue, en faisant réagir :

- un composé diisocyanate choisi par exemple parmi le diisocyanate de diphenyle méthane (MDI), le toluène diisocyanate (TDI), l'isophorone diisocyanate (IPDI), le xylylène diisocyanate (XDI), l'hexaméthylène diisocyanate (HDI), avec

- un polyol ou composition de polyols possédant une masse molaire moyenne en nombre allant de 1000 à 18000 g/mol, de préférence un ou plusieurs polyéthers, et plus préférentiellement d'au moins un polyéther triol.

Les prépolymères polyuréthanes à groupes terminaux -NCO réagissent durant la réaction de réticulation avec l'humidité en formant des liaisons de type urée qui assurent la création d'un réseau polymérique tridimensionnel solide constitutif du joint adhésif.

Les prépolymères à groupes terminaux alkoxy-silyl comprennent au moins deux groupements terminaux alkoxy-silyl de formule (III) :

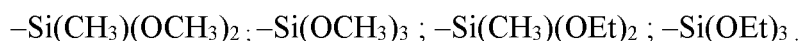


dans laquelle :

- R^6 et R^7 , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyl linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, avec la possibilité, quand il y a plusieurs radicaux R^6 (ou R^7), que ces derniers soient identiques ou différents ;

- p est un nombre entier égal à 0, 1 ou 2.

On peut citer comme exemple de tels groupes alkoxy-silyl les groupes :



Les groupes terminaux alkoxy-silyl sont reliés, directement ou indirectement, à une chaîne principale de type polyéther, polyester ou polyuréthane.

Les prépolymères à groupes terminaux alkoxy-silyl réagissent durant la réaction de réticulation avec l'humidité en formant des liaisons de type siloxane qui assurent la création d'un réseau polymérique tridimensionnel solide constitutif du joint adhésif.

Ces prépolymères sont également disponibles au plan commercial, par exemple auprès des sociétés Kaneka, Wacker ou encore Momentive.

Selon une variante préférée, le prépolymère réticulable à l'humidité est un polyuréthane à groupes terminaux -NCO.

La composition adhésive de mastic comprend généralement de 10 à 30% en poids, de préférence de 15 à 25% en poids, sur la base du poids de ladite composition, du prépolymère réticulable à l'humidité.

Selon un mode de réalisation, ladite composition adhésive de mastic comprend :

- de 10 à 30 % en poids du prépolymère réticulable à l'humidité,
- de 5 à 35% en poids de l'ester de formule (I) tel que défini ci-dessus, comme plastifiant,
- 5 - de 20 à 70 % en poids d'au moins une charge, et
- de 0,01 à 1 % en poids d'au moins un catalyseur de réticulation,

les pourcentages en poids étant exprimés par rapport au poids total de la composition adhésive de mastic.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition adhésive de mastic peut comprendre, par exemple, par rapport au poids total de la composition adhésive de mastic :

- de 15 à 25 % en poids d'au moins un prépolymère réticulable à l'humidité,
- de 15 à 30% en poids de l'ester de formule (I),
- de 40 à 70 % en poids de charge, et
- de 0,01 à 1 % en poids de catalyseur de réticulation, les pourcentages en poids étant

15 exprimés par rapport au poids total de la composition adhésive de mastic.

Charge :

La (ou les) charge(s) utilisable(s) dans la composition adhésive de mastic selon l'invention peu(ven)t être choisie(s) parmi les charges minérales et les mélanges de charges organiques et de charges minérales.

A titre d'exemple de charge(s) minérale(s) utilisable(s), on peut utiliser n'importe quelle(s) charge(s) minérale(s) habituellement utilisée(s) dans le domaine des compositions de mastic. Ces charges se présentent sous la forme de particules de géométrie diverse. Elles peuvent être par exemples sphériques, fibreuses, ou présenter une forme irrégulière.

De préférence, on utilise de l'argile, du quartz, des charges carbonatées.

Plus préférentiellement, on utilise des charges carbonatées, telles que les carbonates de métaux alcalin ou alcalino-terreux, et plus préférentiellement le carbonate de calcium ou la craie.

Ces charges peuvent être non traitée ou traitées, par exemple à l'aide d'un acide organique tel que l'acide stéarique, ou d'un mélange d'acides organiques constitué majoritairement d'acide stéarique.

On peut utiliser également des microsphères creuses minérales telles que des microsphères creuses de verre, et plus particulièrement celles en borosilicate de sodium et de calcium ou en aluminosilicate.

La quantité de charge minérale pouvant être utilisée peut notamment varier de 20 à 65% en poids, de préférence de 20 à 50% en poids, et plus préférentiellement de 25 à 40% en poids du poids de la composition adhésive de mastic selon l'invention.

A titre d'exemple de charge(s) organique(s) utilisable(s), on peut utiliser n'importe quelle(s) charge(s) organique(s) et notamment polymérique(s) habituellement utilisée(s) dans le domaine des compositions de mastic

On peut utiliser par exemple du polychlorure de vinyle (PVC), des polyoléfines, du caoutchouc, de l'éthylène vinyl acétate (EVA), des fibres aramides telles que le Kevlar®.

On peut utiliser également des microsphères creuses en polymère thermoplastique expansibles ou non expansibles. On peut notamment citer des microsphères creuses en chlorure de vinylidène/acrylonitrile.

De préférence, on utilise du PVC.

La taille moyenne de particule de la (des) charge(s) utilisable(s) est de préférence inférieure ou égale à 10 microns, plus préférentiellement inférieure ou égale à 3 microns, afin d'éviter leur sédimentation dans la composition adhésive de mastic selon l'invention au cours de son stockage.

La taille moyenne de particule est mesurée pour une distribution granulométrique en volume et correspondant à 50% en volume de l'échantillon de particules analysé. Lorsque les particules sont sphériques, la taille moyenne de particule correspond au diamètre médian (D50 ou Dv50) qui correspond au diamètre tel que 50% des particules en volume ont une taille inférieure audit diamètre. Dans la présente demande, cette valeur est exprimée en micromètres et déterminée selon la Norme NF ISO 13320-1 (1999) par diffraction laser sur un appareil de type MALVERN.

Catalyseur de réticulation :

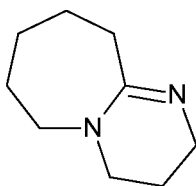
A titre de catalyseur(s) de réticulation utilisable(s) dans la composition adhésive de mastic selon l'invention, on peut utiliser n'importe quel catalyseur(s) connu(s) par l'homme du métier pour catalyser la réticulation du polyuréthane à terminaisons NCO ou du prépolymère à groupes terminaux alkoxy-silyl, en présence d'eau (ou d'humidité). L'eau ou l'humidité peut être apportée par la surface du support ou le milieu environnant, de manière naturelle (humidité atmosphérique) ou contrôlée (par exemple, dans une chambre thermostatée à une humidité

relative entre 40 et 70% à 23°C, ou un four allant jusqu'à 150°C) au contact de la composition selon l'invention. Cette réticulation se traduit par la création, entre les chaînes polymériques du polyuréthane, de liaisons de type urée qui conduisent à la formation d'un réseau polymérique tridimensionnel.

5 On peut utiliser par exemple un ou plusieurs catalyseurs de réticulation choisis parmi le dilaurate de dioctyl d'étain (DOTL), les catalyseurs à base de bismuth, ou encore les catalyseurs aminés tertiaires tels que :

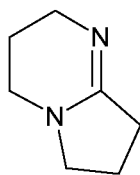
- le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène (DBU) :

10



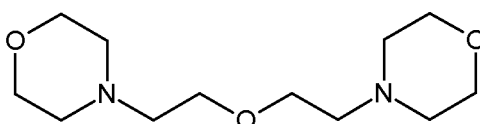
- le 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène (DBN) :

15



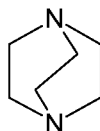
- l'éther diéthylique-2,2'-morpholine (DMDEE) :

20



- le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) :

25



30 Ces catalyseurs de réticulation présentent l'avantage de ne pas être cancérogènes, mutagènes et reprotoxiques (CMR).

De préférence, la quantité de catalyseur de réticulation utilisable va de 0,05 à 0,5% en poids par rapport au poids de la composition adhésive, de mastic et/ou de revêtement de surface selon l'invention.

Agent anti-coulure :

La composition adhésive de mastic selon l'invention peut comprendre également un agent anti-coulure, dans une quantité généralement comprise entre 5 et 25 % en poids/poids.

Un tel agent permet avantageusement, lorsque le mastic est utilisé pour jointoyer 2
5 substrats dont l'interstice est situé dans un plan vertical, de prévenir la coulure (qualifiée encore de fluage), sous l'effet de la gravité, du mastic fraîchement introduit par l'opérateur et non encore réticulé en surface. Un tel fluage (également désigné par les termes anglais de "sagging" ou "slump") doit être évité car il conduit, après achèvement complet de la réaction de réticulation, à un joint présentant un défaut de planéité et d'homogénéité dimensionnelle nuisant
10 gravement à ses propriétés mécaniques.

Selon une variante préférée, l'agent anti-coulure mis en œuvre est une composition thixotrope comprenant, sur la base du poids total de ladite composition :

- de 10 à 40 % en poids d'une bis-urée obtenue par réaction d'une amine aliphatique primaire avec un diisocyanate de masse molaire inférieure à 500 g/mole, et
- 15 - de 60 à 90 % en poids de l'ester de formule (I) tel que défini précédemment.

Selon un mode de réalisation, l'agent anti-coulure mis en œuvre est une composition thixotrope constituée, sur la base du poids total de ladite composition :

- de 10 à 40 % en poids de ladite bis-urée, et
- 20 - de 60 à 90 % en poids de l'ester de formule (I).

La mise en œuvre d'une bis-urée obtenue par réaction de la n-butylamine avec le 4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène (ou 4,4'-MDI) est particulièrement avantageuse.

La composition adhésive de mastic selon l'invention peut comprendre encore au moins un adjuvant choisi parmi les promoteurs d'adhérence tels que les époxysilanes, les stabilisants UV (ou anti-oxydants), les pigments, les colorants, et leur mélange. Lorsque ces adjuvants sont
25 présents dans la composition, la somme totale de leur teneur est de préférence inférieure ou égale à 15% en poids par rapport au poids total de la composition adhésive de mastic selon l'invention.

La composition adhésive de mastic selon l'invention est de préférence stockée dans un environnement anhydre, par exemple dans un conditionnement hermétique où la composition
30 adhésive de mastic se trouve à l'abri de l'humidité et de préférence à l'abri de la lumière.

La présente invention concerne également un article ou packaging, prêt à l'emploi, comprenant la composition adhésive de mastic selon l'invention dans un conditionnement hermétique à l'abri de l'air, en particulier à l'abri de l'humidité ambiante. De préférence, le conditionnement hermétique permet également de protéger la composition de la lumière. Par

exemple, le conditionnement hermétique peut être un sac d'aluminium ou une cartouche d'aluminium munie d'un opercule.

5 Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif de l'invention et ne sauraient être interprétés pour en limiter la portée.

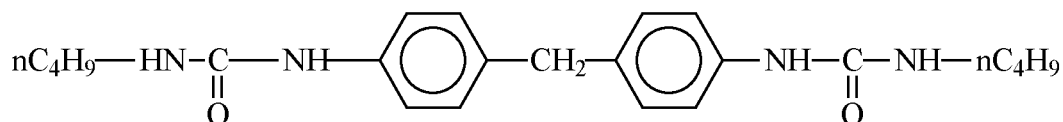
Exemple A (référence) : composition thixotrope à effet anti-coulure constituée d'une suspension de 23,3 % poids/poids de bis-urée dans le DIDP

10

On prépare tout d'abord une solution A de 17,17 % poids/poids de n-Butylamine dans 82,83 % poids/poids de DIDP, et une solution B de 29,46 % poids/poids de 4,4'-MDI dans 70,34 % poids/poids de DIDP. Les 2 solutions A et B sont chauffées à 100°C, puis introduites, chacune sous une pression de 100 bar, dans un réacteur, dans lequel elles sont pulvérisées en continu l'une sur l'autre dans un ratio A/B = 50,1 / 49,9 en poids, correspondant à un rapport molaire n-Butylamine/ MDI égal à 2. La réaction est immédiate et la température du réacteur atteint 140°C en fin de fabrication.

15

En sortie de réacteur, on obtient une dispersion stable de 23,3 % poids/poids dans le DIDP d'une bis-urée, de formule :



20

La viscosité Brookfield de la suspension mesurée à 23°C est de 15 Pa.s.

25

Exemple B (référence) : composition adhésive de mastic à base de prépolymère polyuréthane à groupes terminaux –NCO comprenant comme plastifiant du DIDP et comme agent anti-coulure la composition thixotrope de l'exemple A :

On prépare, par simple mélange des ingrédients, la composition de mastic suivante dans laquelle les pourcentages sont des pourcentages poids/poids :

30

- 17 % de polyuréthane à groupements terminaux –NCO obtenu par réaction d'un mélange de 80% en poids de tolylène-2,4-diisocyanate et 20% en poids de tolylène-2,6-diisocyanate avec un mélange d'un polyéther diol de masse molaire 2000 g/mole et de polyéther triol de masse molaire 4200 g/mole.

- 25 % de charge carbonatée,

- 20 % en poids de PVC,
- 15 % en poids de la composition thixotrope de l'exemple A
- 10 % en poids de DIDP en tant que plastifiant
- 8 % en poids de xylène
- 5 - 5 % en poids d'autres additifs incluant le catalyseur de réticulation.

Le polyuréthane a été introduit dans la composition sous la forme d'une solution dans le xylène.

La composition de mastic obtenue est conditionnée dans une cartouche en aluminium, munie d'une canule, en vue de son application au moyen d'un pistolet pour les tests décrits ci-
10 après.

B.1. Test de la migration du plastifiant :

Ce test est un bon indicateur de la migration du plastifiant hors du mastic réticulé.

On dépose, au moyen de la cartouche contenant la composition de l'exemple B, une
15 masse de 1 g de mastic, sous la forme approximative d'une sphère, au centre d'une 1^{ère} plaque de verre carrée de 5 cm de côté, qui a été préalablement placée horizontalement.

On applique ensuite fortement, sur ladite masse de mastic et au moyen d'une pression manuelle, une 2^{ème} plaque de verre identique à la 1^{ère}, de manière à superposer les 2 plaques et à étaler ainsi le mastic sous la forme approximative d'un disque d'environ 4,5 cm de diamètre.

20 On observe alors, à travers la plaque de verre supérieure, l'apparition d'un liquide transparent exudé par le disque comprimé de mastic, sous la forme d'un anneau entourant ledit disque, de rayon annulaire compris entre 1 et 2 mm.

B.2. Test de l'écoulement du mastic non réticulé après extrusion :

25 Ce test a pour but d'apprécier l'aptitude à l'extrusion, au travers de la canule, du mastic conditionné en cartouche, sous l'effet de la pression exercée par le piston qui est solidaire de la gâchette du pistolet actionnée par l'opérateur.

On extrude dans ce but le mastic sous pression d'air au travers d'une buse calibrée et l'on mesure la masse débitée durant une minute.

30 Le mastic à tester est placé dans un godet de forme cylindrique (diamètre de 24 mm) terminé par une buse d'extrusion de diamètre 4 mm et de longueur 22,5 mm, et l'on exerce, au moyen d'un appareillage adapté, une pression de 3 bars sur le mastic, en opérant dans une enceinte climatisée à température ambiante (23°C).

Le débit mesuré est indiqué en g/minute dans le Tableau ci-dessous et correspond à un comportement du mastic parfaitement conforme.

B.3. Test des propriétés de résistance à la traction d'un joint adhésif constitué par le mastic réticulé et unissant 2 substrats

Ce test est réalisé pour un joint adhésif unissant 2 substrats en béton ainsi que pour un joint adhésif unissant 2 substrats en aluminium.

Les 2 substrats de béton destinés à être jointoyés sont 2 substrats de forme parallélépipédique identiques, ayant une longueur de 75 mm, une largeur de 12 mm et une hauteur de 6 mm, la face rectangulaire de chaque substrat destinée à être en contact avec le joint ayant 75 mm de long et 12 mm de hauteur.

Les 2 substrats en aluminium destinés à être jointoyés sont 2 substrats de forme parallélépipédique identiques, ayant une longueur de 75 mm, une largeur de 25 mm et une hauteur de 12 mm, les 2 faces rectangulaires destinées à être en contact avec le joint ayant 75 mm de long et 12 mm de hauteur.

B.3.1. Préparation des spécimens de joints à tester :

Les joints de béton (ou d'aluminium) à tester sont préparés en utilisant le mastic de l'exemple B, de telle façon que le joint de mastic réticulé qui lie les 2 substrats est centré sur les faces rectangulaires correspondantes, et a une forme de parallélépipède de longueur 50 mm, de largeur 12 mm et de hauteur 12 mm.

Les détails concernant la forme des spécimens de joints adhésifs et leur préparation sont donnés dans la Norme Européenne EN 8339 (cf § 6 et 7). En particulier, le mastic de l'exemple 2 est réticulé par un séjour de 28 jours dans une étuve à 23°C et 50 % d'humidité relative (selon la méthode A indiquée dans la norme), suivi d'un cycle alternant séjours dans une étuve à 70°C et séjours dans l'eau à 23°C (selon la méthode B indiquée dans la norme).

B.3.2. Essais de traction des joints:

Les spécimens de joints préparés selon B.3.1. sont étirés dans une machine de traction, dont la mâchoire mobile se déplace à une vitesse constante égale à 5,5 mm/minute. On enregistre la contrainte appliquée et l'allongement de l'éprouvette (exprimé en %) durant son étirement.

Le module 100%, correspondant à la contrainte (en MPa) enregistrée pour un allongement de 100% du joint, ainsi que l'allongement (en %) mesurés à la rupture du joint sont indiqués dans le tableau ci-après, pour chaque type de substrat : béton ou aluminium.

B.4. Test de fluage :

Le degré de fluage (ou sagging ou slump) d'un mastic mis en œuvre dans un joint vertical est mesuré selon la norme ASTM D 2202.

On observe une absence de fluage du mastic, soit une distance mesurée sur l'échelle graduée du dispositif inférieure à 2,5 mm.

Exemple C (référence) : composition thixotrope constituée d'une suspension de 23,3 % poids/poids de bis-urée dans le tétravalérate de pentaérythritol

On répète l'exemple A en remplaçant le DIDP par le tétravalérate de pentaérythritol.

On obtient une dispersion stable de 23,3 % poids/poids de la même bis-urée, dont la viscosité Brookfield mesurée à 23°C est de 16,7 Pa.s.

Exemple 1 (selon l'invention) : composition adhésive de mastic à base de prépolymère polyuréthane à groupes terminaux –NCO comprenant comme plastifiant du tétravalérate de pentaérythritol et comme agent anti-coulure la composition thixotrope de l'exemple C :

On répète l'exemple B en remplaçant lors de la préparation du mastic :

- les 10 % de DIDP par 10 % de tétravalérate de pentaérythritol, et
- la composition thixotrope de l'exemple A par celle de l'exemple C.

Les résultats des tests sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

	Exemple B	Exemple 1
Migration du plastifiant Rayon annulaire (en mm)	entre 1 et 2	< 0,5
Ecoulement après extrusion (en g/minute)	69	69
Module 100% (en MPa) substrat béton	0,44	0,48
Allongement à la rupture (en %) substrat béton	480	563
Module 100% (en MPa) substrat aluminium	0,41	0,46
Allongement à la rupture (en %) substrat aluminium	213	387
Distance de fluage (en mm) selon ASTM D 2202	< 2,5	< 2,5

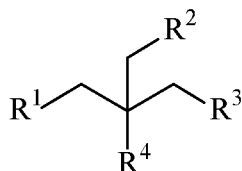
Ces résultats font apparaître pour le mastic de l'exemple 1 un comportement à l'extrusion lors de l'application en cartouche qui est identique à celui de l'exemple B.

Le module à 100% (qui indique la cohésion du joint adhésif) et l'allongement à la rupture (qui correspond à l'élasticité du joint adhésif) sont chacun améliorés pour l'exemple 1 selon l'invention par rapport à l'exemple B de référence, aussi bien pour des substrats en béton que pour des substrats en aluminium.

REVENDICATIONS

5

1. Composition adhésive de mastic comprenant au moins un prépolymère réticulable à l'humidité et, comme agent plastifiant, un composé ester de formule (I) :



(I)

10 dans laquelle :

- R¹, R² et R³, identiques ou différents, représentent chacun un radical oxycarbonylalkyle (autrement dit : - O-C(O)-alkyle) ayant de 4 à 20 atomes de carbone ;

- R⁴ représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou éthyle ou encore un radical : -CH₂-R⁵ dans lequel R⁵ représente un radical oxycarbonylalkyle ayant de 4 à 20 atomes de carbone.

15

2. Composition adhésive de mastic selon la revendication 1, caractérisée en ce que R⁴ représente un radical : -CH₂-R⁵.

20

3. Composition adhésive de mastic selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que :

- R¹, R² et R³ sont identiques et représentent chacun un radical oxycarbonylalkyle ayant 4 ou 5 atomes de carbone ; et

- R⁴ représente un radical : -CH₂-R⁵ dans lequel R⁵ est identique à R¹, R² et R³.

25

4. Composition adhésive de mastic selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le composé ester de formule (I) est le tétravalérate de pentaérythritol.

30

5. Composition adhésive de mastic selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend de 5 à 35% en poids, sur la base du poids de ladite composition, de l'ester de formule (I).

6. Composition adhésive de mastic selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend de 15 à 30% en poids, sur la base du poids de ladite composition, de l'ester de formule (I).

5

7. Composition adhésive de mastic selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle est une composition de mastic mono composant.

8. Composition adhésive de mastic selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le prépolymère réticulable à l'humidité est choisi parmi :

10

- (i) un polyuréthane à groupes terminaux –NCO, ou
- (ii) un prépolymère à groupes terminaux alkoxy-silyl.

9. Composition adhésive de mastic selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle comprend :

15

- de 10 à 30 % en poids du prépolymère réticulable à l'humidité,
- de 5 à 35% en poids de l'ester de formule (I),
- de 20 à 70 % en poids d'au moins une charge, et
- de 0,01 à 1 % en poids d'au moins un catalyseur de réticulation,

20 les pourcentages en poids étant exprimés par rapport au poids total de la composition adhésive de mastic.

10. Composition adhésive de mastic selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle comprend :

25

- de 15 à 25 % en poids d'au moins un prépolymère réticulable à l'humidité,
- de 15 à 30% en poids de l'ester de formule (I),
- de 40 à 70 % en poids de charge, et
- de 0,01 à 1 % en poids de catalyseur de réticulation, les pourcentages en poids étant exprimés par rapport au poids total de la composition adhésive de mastic.

30

11. Article prêt à l'emploi, comprenant la composition adhésive de mastic telle que définie dans l'une des revendications 1 à 10 dans un conditionnement hermétique à l'abri de l'air.

12. Article selon la revendication 11, caractérisé en ce que le conditionnement est
5 une cartouche d'aluminium munie d'un opercule.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 836322
FR 1752055

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		
Y	FR 3 010 409 A1 (TOTAL MARKETING SERVICES [FR]) 13 mars 2015 (2015-03-13) * page 7, lignes 15-28; exemples 1-8; tableaux 1-4 *	1-12	C07C69/347 C09J11/06
Y	EP 0 890 594 A1 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD [JP]) 13 janvier 1999 (1999-01-13) * page 19, lignes 5-11; revendications 1-9 *	1-12	
Y	WO 2012/026861 A1 (PERSTORP AB [SE]; OEHGREN GREDEGAARD KARIN [SE]; MAGNUSSON ANDERS [SE]) 1 mars 2012 (2012-03-01) * revendications 1-10; exemples 1-5 *	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C09J C09D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 octobre 2017		Sperry, Pascal	
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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1752055 FA 836322**

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 25-10-2017

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
FR 3010409	A1	13-03-2015	CA 2923489 A1	19-03-2015
			CN 105658737 A	08-06-2016
			EA 201690572 A1	31-08-2016
			EP 3044269 A1	20-07-2016
			FR 3010409 A1	13-03-2015
			JP 2016536431 A	24-11-2016
			KR 20160070752 A	20-06-2016
			SG 11201601849P A	28-04-2016
			US 2016222188 A1	04-08-2016
			WO 2015036389 A1	19-03-2015

EP 0890594	A1	13-01-1999	DE 69828466 D1	10-02-2005
			DE 69828466 T2	15-12-2005
			EP 0890594 A1	13-01-1999
			JP 3230819 B2	19-11-2001
			KR 20000064725 A	06-11-2000
			US 6525159 B1	25-02-2003
			US 2003139559 A1	24-07-2003
			US 2004106766 A1	03-06-2004
			US 2004192873 A1	30-09-2004
			WO 9831722 A1	23-07-1998

WO 2012026861	A1	01-03-2012	CN 103201328 A	10-07-2013
			CN 105061807 A	18-11-2015
			EP 2609148 A1	03-07-2013
			RU 2013112870 A	27-09-2014
			US 2015203657 A1	23-07-2015
			WO 2012026861 A1	01-03-2012
