

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 11.09.13.

⑫③ Priorité :

⑫③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.03.15 Bulletin 15/11.

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) : **TOTAL MARKETING SERVICES**
Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : **BARDIN FRANCK** et **BAUER THORS-**
TEN.

⑦③ Titulaire(s) : **TOTAL MARKETING SERVICES** Société
anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : **CABINET HIRSCH & PARTNERS.**

⑤④ **PLASTIFIANT POUR MASTICS, PLASTISOLS ET ADHESIFS.**

⑤⑦ L'invention concerne une composition de plastifiant
pour mastics, plastisols et adhésifs. Le plastifiant selon l'in-
vention comprend au moins une coupe hydrocarbonée ou
une coupe issue de la conversion de la biomasse et au
moins un monoester d'acides gras. Le plastifiant selon l'in-
vention est exempt de phtalates.



PLASTIFIANT POUR MASTICS, PLASTISOLS ET ADHESIFS

DOMAINE DE L'INVENTION

L'invention concerne une composition de fluides hydrocarbonés utilisable en tant que plastifiant dans la formulation de mastics, plastisols et adhésifs.

La présente invention concerne un plastifiant sans phtalates, à bas taux de composés organiques volatiles (ou COV) et comprenant en outre une partie de composés d'origine renouvelable.

La présente invention concerne aussi l'utilisation de ladite composition pour la formulation de mastics, de plastisols et d'adhésifs.

CONTEXTE TECHNIQUE DE L'INVENTION

De nombreux produits sont utilisés dans les matériaux de construction, par exemple pour les revêtements de sol, les mastics ou encore les joints de sanitaires. L'ajout de plastifiants est courant dans certaines familles de mastics tels que les mastics hybrides (à base de polymères siliconés modifiés), les mastics acryliques, les mastics Polyuréthanes, les Plastisols (pâte PVC) et certains adhésifs. Un plastifiant est une molécule ou un oligomère, à l'état solide ou à l'état liquide plus ou moins visqueux, ajouté aux formulations de différents types de matériaux pour les rendre plus flexibles, plus résistants, plus résilients ou plus faciles à manipuler.

Un plastifiant idéal est compatible avec la matrice polymère pour éviter les phénomènes de migration, peu volatil, difficilement extractible par les liquides qui seront en contact avec le matériau plastifié, performant vis-à-vis de certaines propriétés comme la souplesse, résistant aux chocs, au froid, à la chaleur et ayant une bonne résistivité électrique. Il ne s'oxydera pas et sera non toxique, inodore, incolore et peu coûteux.

Les phtalates sont des produits très couramment utilisés comme plastifiant. Mais la pression réglementaire de plus en plus forte restreint leurs emplois dans de nombreux pays du fait de leur dangerosité pour l'homme. Des alternatives à leur utilisation sont donc aujourd'hui nécessaires et très recherchées.

D'autre part, les contraintes réglementaires récentes apportées par les limitations en Composés Organiques Volatiles ou COV (Volatil Organic Compounds en anglais ou VOC) dans les matériaux de construction sont également à prendre en compte. En effet, ces composés ont tendance soit tout de suite, soit avec le temps à s'évaporer et/ou se dégrader et à être une source d'émissions souvent toxiques pour l'environnement et plus

particulièrement pour les santés humaine et animale. Ces émissions environnant la vie de tous les jours constituent une source importante de pollution intérieure des habitations, des bureaux et des administrations et de tout espace enfermé dont l'aération est limitée. Ces émissions peuvent
5 être majeures au moment de la pose des matériaux mais il peut également y avoir un effet à plus long terme par volatilité rémanente en fonction du temps ou même liée à la dégradation progressive du revêtement ou de la composition adhésive ou du mastic.

Les fluides hydrocarbonés de type gazole, kérosène ou white spirit
10 peuvent également être utilisés comme plastifiant secondaire dans différentes formulations incluant des polymères ou résines. C'est le cas pour les mastics ou les pâtes PVC.

Mais leur utilisation est aujourd'hui limitée par leur moindre compatibilité dans le polymère par rapport aux phtalates. Des phénomènes
15 de migration en surface, de ressuage, des défauts d'aspect de surface constatés empêchent la production de formules sans phtalates contenant uniquement des fluides hydrocarbonés.

De part les contraintes règlementaires de plus en plus importantes, une solution technique est requise pour permettre le remplacement des
20 phtalates dans des formulations stables et économiquement avantageuses de matériaux de construction à bas taux de COV.

Un des principaux objectifs de la demanderesse est donc de proposer une composition utilisable comme plastifiant exempte de phtalates, pour la formulation de matériaux de constructions et de matériaux destinés au
25 secteur automobile tels que les mastics, les plastisols ou certains types d'adhésifs.

Un autre des objectifs de la demanderesse est d'obtenir une composition utilisable comme plastifiant à caractères non COV, pour la formulation de matériaux de construction, de matériaux à base de résines
30 ou de matériaux utilisés dans le secteur automobile tels que les mastics, les plastisols ou certains types d'adhésifs.

Un autre objectif de la demanderesse est de proposer une composition utilisable comme plastifiant compatible avec une utilisation pour la formulation de mastics, de plastisols et d'adhésifs.

Un autre objectif de la demanderesse est de proposer une composition utilisable comme plastifiant permettant la formulation de mastics, plastisols et adhésifs ayant un durcissement satisfaisant, notamment selon la norme
35 DIN ISO 7619 (pour les mastics).

Un autre objectif de la demanderesse est de proposer une composition utilisable comme plastifiant permettant la formulation de mastics, plastisols et adhésifs ne présentant pas de ressuage.

5 Un autre objectif de la demanderesse est de proposer une composition utilisable comme plastifiant permettant la formulation de mastics, plastisols et adhésifs présentant un séchage satisfaisant, c'est-à-dire un séchage en moins de 24 heures pour un film d'une épaisseur de 2 mm.

10 Un autre objectif de la demanderesse est de proposer une composition utilisable comme plastifiant permettant la formulation de mastics, plastisols et adhésifs présentant une viscosité adéquate, c'est-à-dire une viscosité comprise entre 2000 et 8000 Pa.s.

15 Un autre objectif de la demanderesse est de proposer une composition utilisable comme plastifiant permettant la formulation de mastics, plastisols et adhésifs présentant un temps de formation de peau satisfaisant, c'est-à-dire un temps de formation de peau à température ambiante compris entre 5 et 45 minutes.

20 Un autre objectif de la demanderesse est de proposer une composition utilisable comme plastifiant permettant la formulation de mastics, plastisols et adhésifs présentant une bonne résistance au cisaillement selon la norme DIN EN 14293 (pour les mastics).

Un autre objectif de la demanderesse est de proposer une composition utilisable comme plastifiant permettant la formulation de mastics, plastisols et adhésifs présentant un module d'élasticité selon la norme DIN 53504 ou selon la norme DIN 52455-1 adéquate (pour les mastics).

25 Un autre objectif de la demanderesse est de proposer une composition utilisable comme plastifiant permettant la formulation de mastics, plastisols et adhésifs présentant une bonne résistance à la traction selon la norme DIN 53504 (pour les mastics).

30 Un autre objectif de la demanderesse est de proposer une composition utilisable comme plastifiant permettant la formulation de mastics, plastisols et adhésifs présentant un allongement à la rupture satisfaisant selon la norme DIN 53504 (pour les mastics).

35 Un autre objectif de la demanderesse est de proposer une composition utilisable comme plastifiant permettant la formulation de mastics, plastisols et adhésifs présentant une reprise élastique satisfaisante selon la norme DIN EN ISO 7389 (pour les mastics).

RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne un plastifiant pour mastics, plastisols, et adhésifs comprenant :

- a) au moins une coupe hydrocarbonée ou une coupe issue de la conversion de la biomasse, et
- b) au moins un monoester d'acides gras.

De préférence, l'invention concerne un plastifiant pour mastics, plastisols, et adhésifs comprenant :

- a) au moins une coupe hydrocarbonée et
- b) au moins un monoester d'acides gras.

De préférence, la coupe hydrocarbonée est une coupe hydrocarbonée hydrotraitee, hydrocraquée ou craquée catalytiquement.

De préférence, la coupe hydrocarbonée est une coupe hydrocarbonée désaromatisée et éventuellement désulfurée

De préférence, la coupe hydrocarbonée présente une température d'ébullition comprise entre 230 et 400 °C.

De préférence, la coupe hydrocarbonée présente une viscosité cinématique à 40°C comprise entre 2 et 22 mm²/s selon la norme ASTM D445.

De préférence, la coupe hydrocarbonée présente un point d'écoulement allant de -50 à +10 °C selon la norme ASTM D97.

De préférence, la coupe hydrocarbonée présente une teneur en composés aromatiques mesurée par UV inférieure à 300 ppm, de préférence inférieure à 200 ppm et encore plus préférentiellement inférieure à 100 ppm.

De préférence, le monoester d'acide gras est un ester méthylique d'acides gras en C14-18.

De préférence, le rapport massique entre le monoester d'acide gras et la coupe hydrocarbonée ou la coupe issue de la conversion de la biomasse est compris entre 5:95 et 75:25, de préférence entre 10:90 et 60:40, plus préférentiellement entre 20:80 et 45:55, encore plus préférentiellement entre 30:70 et 40:60.

De préférence, le plastifiant comprend moins de 1% en poids de phtalates.

L'invention a également pour objet une composition comprenant:

- au moins un polymère choisi dans le groupe consistant en un polyéther comportant deux fonctions terminales de type silane, un polyuréthane comportant deux fonctions terminales de type silane, un

polychlorure de vinyle, un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle, un polyéthylène, un polypropylène, un polyamide ou un mélange de ceux-ci;

- le plastifiant tel que décrit ci-dessus ;

- au moins un composé choisi dans le groupe consistant en un épaississant, une charge, un agent de réticulation, un catalyseur de réticulation et une résine tackifiante, ou un mélange de ceux-ci.

Selon un mode de réalisation, ladite composition comprend de 10 à 50 % en poids dudit polymère, de préférence de 20 à 30 %.

Selon un mode de réalisation, ladite composition comprend de 10 à 30 % en poids de plastifiant, de préférence de 10 à 25 %.

Selon un mode de réalisation, la composition est une composition de mastic comprenant:

- au moins un polymère choisi dans le groupe consistant en un polyéther comportant deux fonctions terminales de type silane, un polyuréthane comportant deux fonctions terminales de type silane, ou un mélange de ceux-ci ;

- le plastifiant tel que décrit ci-dessus ;

- et au moins un agent réticulant.

Selon un mode de réalisation, la composition est une composition de plastisols comprenant:

- au moins un polymère choisi parmi le groupe consistant en un polychlorure de vinyle ou un copolymère éthylène-acétate de vinyle,

- le plastifiant tel que décrit ci-dessus,

- une charge.

Selon un mode de réalisation, la composition est une composition d'adhésif comprenant:

- au moins un polymère consistant en un polyéthylène, un polypropylène ou un polyamide,

- un copolymère éthylène-acétate de vinyle,

- le plastifiant tel que décrit ci-dessus,

- une résine tackifiante.

L'invention concerne enfin l'utilisation du plastifiant tel que décrit ci-dessus dans des mastics, plastisols ou adhésifs.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Le plastifiant selon l'invention comprend au moins une coupe hydrocarbonée ou une coupe issue de la conversion de la biomasse.

De préférence, le plastifiant selon l'invention comprend au moins une coupe hydrocarbonée.

On entend par coupe hydrocarbonée selon l'invention, une coupe issue de la distillation du pétrole brut, de préférence issue de la distillation atmosphérique et/ou distillation sous vide du pétrole brut, de préférence issue de la distillation atmosphérique suivie de la distillation sous vide.

5 La coupe hydrocarbonée selon l'invention est aussi de préférence soumise à des étapes d'hydrotraitement, hydrocraquage ou craquage catalytique.

La coupe hydrocarbonée selon l'invention est aussi de préférence soumise à des étapes de désaromatisation et éventuellement désulfuration.

10 La coupe hydrocarbonée selon l'invention peut aussi de préférence être soumise à une étape d'hydrodéparaffinage.

De préférence, la charge obtenue après la ou les étapes de distillation est une charge gazole, cette charge gazole étant soumise aux étapes d'hydrotraitement, hydrocraquage, craquage catalytique ou
15 hydrodéparaffinage, suivi éventuellement des étapes de désaromatisation et éventuellement de désulfuration.

La coupe hydrocarbonée peut être un mélange de coupes hydrocarbonées subissant les étapes décrites ci-dessus.

20 La coupe hydrocarbonée telle que décrite ci-dessus, présente un intervalle de distillation ID (en °C) tel que $230 \leq ID \leq 400$ et plus préférentiellement tel que $250 \leq ID \leq 380$. La coupe hydrocarbonée peut comprendre une ou plusieurs fractions d'intervalles de distillation compris dans celui de ladite coupe.

25 La coupe hydrocarbonée selon l'invention comprend généralement plus de 60% en poids de composés paraffiniques, de préférence plus de 65%, encore plus préférentiellement plus de 70%.

La coupe hydrocarbonée selon l'invention est généralement constituée d'une majorité d'isoparaffines et d'une minorité de normales paraffines. De préférence la coupe hydrocarbonée contient plus de 50% en poids
30 d'isoparaffines et moins de 20% en poids de normales paraffines.

La coupe hydrocarbonée selon l'invention comprend généralement moins de 50% en poids de composés naphténiques, de préférence moins de 40%, encore plus préférentiellement moins de 30%.

35 La coupe hydrocarbonée selon l'invention est de préférence exempte d'aromatiques. Par exempt, on entend, de préférence, une coupe hydrocarbonée comprenant moins de 300 ppm d'aromatiques, de préférence moins de 200 ppm, encore plus préférentiellement moins de 100 ppm mesurées par spectrométrie UV.

De préférence, la coupe hydrocarbonée selon l'invention, a une teneur en soufre inférieure à 10 ppm et préférentiellement inférieure à 2 ppm.

La coupe hydrocarbonée selon l'invention a généralement une viscosité cinématique à 40°C comprise entre 2 et 22 mm²/s, de préférence entre 2 et 15 mm²/s et de manière plus préférentielle entre 3 et 13 mm²/s selon la norme ASTM D445.

La coupe hydrocarbonée selon l'invention a un point d'écoulement selon la norme ASTM D97 compris entre -50 et +10 °C, de préférence compris entre -40 et 0 °C, encore plus préférentiellement compris entre -30 et -10°C.

La coupe hydrocarbonée selon l'invention a par ailleurs l'avantage d'être facilement disponible sur le marché, d'être relativement économique au sein de la chaîne des produits de la distillation pétrolière ou de la conversion de la biomasse.

Le plastifiant selon l'invention comprend également au moins un monoester d'acides gras. Il est entendu qu'il peut s'agir également d'un mélange de plusieurs acides gras, chacun des acides gras étant mono-estérifié.

Les esters d'acides gras sont obtenus par estérification des acides gras libres ou par transestérification des huiles animales et/ou végétales (ou triglycérides d'acides gras) avec un alcool. Lors de l'estérification ou de la transestérification, il peut subsister des petites quantités d'acides gras sous forme de monoglycéride, diglycéride, triglycéride ou d'acides gras sous forme libre.

Ainsi, même si le monoester d'acides gras selon l'invention est très majoritairement sous forme de monoester, il peut comprendre des quantités négligeables d'acides gras sous forme de monoglycéride, diglycéride, triglycéride ou sous forme libre.

Le monoester d'acides gras selon l'invention est sous forme de monoester à plus de 80% en masse, de préférence entre 90 et 100%, plus préférentiellement entre 95 et 98%. Les quantités d'acides gras sous forme de monoglycéride, diglycéride, triglycéride ou sous forme libre sont négligeables et ne représentent pas plus de 15% en masse du monoester d'acides gras selon l'invention, de préférence pas plus de 10%, plus préférentiellement pas plus de 6%, encore plus préférentiellement pas plus de 4%.

En particulier, le monoester d'acides gras selon l'invention ne comprend pas plus de 5% en masse d'acides gras sous forme de

monoglycéride, de préférence pas plus de 1%. En particulier, le monoester d'acides gras selon l'invention ne comprend pas plus de 5% en masse d'acides gras sous forme de diglycéride, de préférence pas plus de 2%. En particulier, le monoester d'acides gras selon l'invention ne comprend pas plus de 5% en masse d'acides gras sous forme de triglycéride, de préférence pas plus de 1%. En particulier, le monoester d'acides gras selon l'invention ne comprend pas plus de 6% en masse d'acides gras sous forme libre, de préférence pas plus de 3%.

Les acides gras du monoester d'acides gras selon l'invention, sont généralement des acides gras comprenant de 6 à 24 atomes de carbone, de préférence de 14 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, les acides gras comprenant 18 atomes de carbone, étant les acides gras majoritaires.

Selon un mode de réalisation, l'ester d'acide gras n'est pas choisi parmi les esters de glycérol et d'acide gras de tallöl.

Le monoester d'acide gras selon l'invention peut être un monoester d'alkyle en C₁-C₄, tels que un monoester de méthyle, un monoester d'éthyle, un monoester de *n*-propyle, un monoester de *i*-propyle, un monoester de *n*-butyle, un monoester de *s*-butyle, un monoester de *t*-butyle. De préférence, le monoester est un monoester de méthyle.

Le monoester d'acides gras préféré est un ester méthylique d'acide gras enregistré sous le numéro CAS 67762-26-9.

De préférence, le plastifiant selon l'invention comprend de 5 à 75 % en poids de monoester d'acides gras, plus préférentiellement de 10 à 60%, encore plus préférentiellement de 20 à 45%, encore plus préférentiellement de 30 à 40%.

Selon un mode de réalisation, le plastifiant comprend de 20 à 60 % en poids de monoester d'acides gras.

Selon un mode de réalisation, le plastifiant comprend de 45 à 75% d'une coupe hydrocarbonée ou d'une coupe issue de la conversion de la biomasse.

De préférence, la composition de plastifiant comprend de 25 % à 95% en poids de coupe hydrocarbonée ou de coupe issue de la conversion de la biomasse, plus préférentiellement de 40 à 90%, encore plus préférentiellement de 55 à 80%, encore plus préférentiellement de 60 à 70%.

De préférence, le rapport massique entre le monoester d'acide gras et la coupe hydrocarbonée ou la coupe issue de la conversion de la biomasse est compris entre 5:95 et 75:25, de préférence entre 10:90 et 60:40, plus

préférentiellement entre 20:80 et 45:55, encore plus préférentiellement entre 30:70 et 40:60.

Le plastifiant selon l'invention est exempt de composés de type phtalate. Par exempt selon l'invention, on entend un plastifiant comprenant
5 moins de 1% en masse de phtalates, par rapport à la masse de plastifiant, de préférence moins de 0,5%, plus préférentiellement moins de 0,1%, encore plus préférentiellement moins de 0,01%.

Le plastifiant selon l'invention a généralement une viscosité cinématique à 40°C allant de 5 à 22 mm²/s, de préférence allant de 5 à 15
10 mm²/s selon la norme ASTM D445.

L'invention concerne également une composition de mastic comprenant au moins un polymère choisi dans le groupe consistant en un polyéther comportant deux fonctions terminales de type silane, un polyuréthane comportant deux fonctions terminales de type silane, ou un
15 mélange de ceux-ci, la composition de plastifiant telle que décrite ci-dessus et au moins un agent réticulant.

De préférence, le polymère est un polyéther comportant deux fonctions terminales de type silane.

Avantageusement la composition de mastic comprend de 10 à 50 % en
20 poids dudit polymère, de préférence de 20 à 30 %.

Avantageusement la composition de mastic comprend de 10 à 30 % en poids de ladite composition de plastifiant, de préférence de 10 à 25 %.

De manière à satisfaire aux exigences mécaniques et physico-chimiques la composition de mastic comprend également de manière
25 classique au moins un épaississant, une charge, un agent de réticulation et/ou un catalyseur.

L'invention concerne en outre une composition de plastisols comprenant au moins un polymère choisi dans le groupe consistant en un polychlorure de vinyle et l'éthylène-acétate de vinyle ou EVA la composition
30 de plastifiant telle que décrite ci-dessus et une charge.

L'invention a aussi pour objet une composition d'adhésif, de préférence une composition d'adhésif thermoplastique, comprenant au moins un polymère consistant en un polyéthylène, un polypropylène ou un polyamide, un copolymère d'éthylène acétate de vinyle, la composition de plastifiant
35 selon telle que décrite ci-dessus et une résine tackifiante.

Les compositions de mastics, de plastisols et d'adhésifs selon l'invention ont la caractéristique remarquable de contenir moins de 0,1% en poids de phtalates, par rapport à la masse de la composition, de préférence

moins de 0,05%, plus préférentiellement moins de 0,01%, encore plus préférentiellement moins de 0,001%.

Les compositions de mastics, de plastisols et d'adhésifs thermoplastique telles que décrites sont sans phtalates et à bas taux de COV afin de satisfaire aux exigences réglementaires en vigueur.

L'invention a enfin pour objet l'utilisation de la composition plastifiante selon l'invention dans des mastics, des plastisols et des adhésifs.

EXEMPLES

Dans la suite de la présente description, des exemples sont donnés à titre illustratif de la présente invention et ne visent en aucun cas à en limiter la portée.

Différentes formulations de mastic hybride à base de polymères siliconés modifiés (en anglais Silyl Modified Polymer ou SMP) ont été évaluées. Ces mastics SMP incluent les familles de produits ST-PE (Silane terminated Polyether) et ST-PU (Silane terminated Poyurethane).

Les exemples suivants décrivent les compositions de mastics SMP comprenant les différents plastifiants ci-dessous:

- une coupe hydrocarbonée hydrocraquée telle que l'HYDROSEAL G3H ou l'HYDROSEAL G400H commercialisées par la société TOTAL FLUIDES, exemple comparatif 1,
- une coupe hydrocarbonée hydrodéparaffinée telle que l'HYDROSEAL G340H commercialisée par la société TOTAL FLUIDES, exemple comparatif 2,
- du di-isodécyl phthalate (ou DIDP) comme référence pour les phtalates, exemple comparatif 3,
- un mélange d'esters méthyliques d'acides gras ou EMAG (en anglais FAME ou fatty acid methyl ester) + HYDROSEAL G3H ou HYDROSEAL G340H ou HYDROSEAL G400H, exemples selon l'invention 4, 5, 6 et 7 dans différentes proportions.

Le tableau 1 regroupe les caractéristiques chimiques du mastic ST-PE utilisé pour les différentes évaluations.

Tableau 1
Formulation

	% masse	Nature Chimique / Propriétés
Polymère MS 203H	15	ST-PE / Polymère
Polymère MS 303H	10	ST-PE / Polymère
Plastifiant	17	Cf. mélanges décrits au tableau 2 ci-dessous
Crayvallac SLX	4,5	PA-wax / épaississant
Carbital 110S	51,1	Chalk / charge
Activation SLX ; T>70°C Refroidissement à T<40°C		
Dynasilan VTMO	0,8	Vinyltrimethoxysilan/ agent séchant
Séchage des additifs pendant 1heure		
DynasilanAMMO	1,1	3-Aminopropylmethoxysilane / agent de réticulation
Refroidissement à T<30°C, Réticulation pendant 30 min		
TIB Kat 223	0,3	Diocetylindiethanolate/Catalyseur
CatalystTIB Kat 422	0,2	Diocetyl tin-silane-blend/ Catalyseur

Le tableau 2 regroupe les résultats obtenus pour les différentes formulations de mastics.

5 Tableau 2

Exemple	Plastifiant	Rapport constituants du plastifiant	Durcissement ⁽¹⁾	Ressuage ⁽²⁾	Aspect Surface ⁽³⁾
1 comparatif	17% HYDROSEAL G3H	-	ok	oui (3j)	Sèche
2 comparatif	17% HYDROSEAL G340H	-	ok	oui, fort après 1 jour (1j)	mouillée
3 comparatif	17% DIDP	-	ok	non	sèche
4	8,5% EMAG / 8,5% HYDROSEAL G340H	50/50	ok	non	Sèche
5	8% EMAG / 9% HYDROSEAL G340H	47/53	ok	non	sèche
6	5% EMAG / 12% HYDROSEAL G3H	29/71	ok	non	sèche
7	7% EMAG / 10% HYDROSEAL G400H	41/59	ok	non	sèche

⁽¹⁾ Le durcissement du mastic est évalué au toucher 24 heures après son application,

⁽²⁾ Pour évaluer le ressuage, l'application du mastic est faite sur une fiche Bristol de type Exacompta 13308E. Après durcissement, la fiche est vérifiée de manière périodique afin de voir si l'huile migre vers la fiche Bristol.

⁽³⁾ L'évaluation de l'humidité de la surface du mastic se fait visuellement.

Les résultats du tableau 2 montrent que les propriétés de la composition de mastic sont toutes aussi bonnes voir meilleures avec un plastifiant comprenant un fluide hydrocarboné en mélange avec un monoester d'acide gras. Le durcissement du mastic est satisfaisant, aucune humidité ni aucun ressuage n'est constaté.

Le tableau 3 regroupe les résultats obtenus pour d'autres formulations de mastics avec comme plastifiant la référence phtalates (exemple comparatif 1bis) et un plastifiant selon l'invention (exemple 8 selon l'invention).

La formulation de l'exemple 1bis contient 17% d'un plastifiant qui est le Jayflex DIDP. La formulation de l'exemple 8 contient 17% d'un plastifiant qui est un mélange d'Hydroseal G340H et d'esters méthyliques d'acides gras (EMAG). Les pourcentages en masse d'Hydroseal G340H et des esters

méthyliques d'acides gras (EMAG) sont respectivement de 8% et 9% par rapport à la masse de la formulation.

Tableau 3

		Exemple 1bis	Exemple 8
	Nature chimique / Propriétés	DIDP composition (en % massique)	EMAG/Hydroseal G340H composition (en % massique)
Polymer MS 203H	Polyéther à fonctions terminales de type silane / Polymère	15	15
Polymer MS 303H	Polyéther à fonctions terminales de type silane / Polymère	10	10
Irganox 1076	anti-oxydant phénolique à empêchement stérique	0,2	0,2
Jayflex DIDP	Di-isodecyl phthalate / Plastifiant	17	-
Hydroseal G340H	Hydroseal / Plastifiant	-	8
EMAG	Ester méthylique d'acide gras / Plastifiant	-	9
Crayvallac SLX	PA-wax / épaississant	5,5	5,5
Carbital 110S	Chalk / charge	49,9	49,9
Dynasilan VTMO	Vinyltrimethoxysilan/ agent séchant	0,8	0,8
Dynasilan AMMO	3- Aminopropylmethoxysilane / agent de réticulation	1,1	1,1
Tegokat 223	Diocetylindiethanolate / Catalyseur	0,3	0,3
Tegokat 422	Diocetyl-tin-silane-blend /	0,2	0,2

	Catalyseur		
	TOTAL	100	100

Tableau 4 : Propriétés mécaniques

	Exemple 1bis	Exemple 8
Caractéristiques	DIDP	EMAG/G340H
Viscosité après 0 jour / 56 jour (en Pa.s) (Méthode interne)	6150 / 4800	4650 / 3450
Temps de formation de la peau (temps de lissage) après 0 jour / 56 jours (en min) (Méthode interne)	8 / 10	13 / 14
Dureté Shore A après 28 jours à température ambiante (DIN ISO 7619)	28	28
Résistance au cisaillement (application du mastic sur un substrat en bois) EN 281 après 3 jours (en N/mm ²) (DIN EN 14293)	0,795	0,717
Résistance au cisaillement (application du mastic sur un substrat en bois) EN 281 après 3 jours (en mm) (DIN EN 14293)	2,0	0,9
Module d'élasticité à 100% (film de 2mm) 3 jours / 28 jours (en N/mm ²) (DIN 53504, S2)	0,44 / 0,46	0,33 / 0,40
Résistance à la traction (film de 2 mm) 3 jours / 28 jours (en N/mm ²) (DIN 53504, S2)	1,13 / 1,16	0,92 / 1,10
Allongement à la rupture à 3 jours / 28 jours (en %) (DIN 53504, S2)	1150 / 1150	1050 / 1000
Module d'élasticité à 100% (béton cycle A) à température ambiante (en N/mm ²) (DIN 52455-1)	0,536	0,527
Module d'élasticité à 100% (aluminium cycle A) à température ambiante (en N/mm ²) (DIN 52455-1)	0,518	0,494
Mode d'élasticité à 100% (Béton cycle B) à température ambiante (en N/mm ²) (DIN 52455-1)	0,461	0,461
Module d'élasticité à 100% (Béton cycle B) à -20°C (en N/mm ²) (DIN 52455-1)	0,513	0,728

Module d'élasticité à 100% (Aluminium cycle B) à température ambiante (en N/mm ²) (DIN 52455-1)	0,511	0,474
Reprise élastique à température ambiante (en %) (DIN EN ISO 7389-B)	64	78

On remarque que les propriétés mécaniques du mastic ST-PE contenant la composition EMAG/Hydroseal G340H en tant que plastifiant sont aussi bonnes voir meilleures que celles d'un mastic contenant du DIDP en tant que plastifiant.

5

REVENDECATIONS

1. Plastifiant pour mastics, plastisols, et adhésifs comprenant :
 - a) au moins une coupe hydrocarbonée ou une coupe issue de la conversion de la biomasse, et
 - b) au moins un monoester d'acides gras.
2. Plastifiant pour mastics, plastisols, et adhésifs selon la revendication 1 comprenant :
 - a) au moins une coupe hydrocarbonée et
 - b) au moins un monoester d'acides gras.
3. Plastifiant pour mastics, plastisols, et adhésifs selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la coupe hydrocarbonée est une coupe hydrocarbonée hydrotraitee, hydrocraquée ou craquée catalytiquement.
4. Plastifiant pour mastics, plastisols, et adhésifs selon la revendication 1, 2 ou 3 caractérisé en ce que la coupe hydrocarbonée est une coupe hydrocarbonée désaromatisée et/ou désulfurée.
5. Plastifiant pour mastics, plastisols, et adhésifs selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la coupe hydrocarbonée présente une température d'ébullition comprise entre 230 et 400 °C.
6. Plastifiant pour mastics, plastisols, et adhésifs selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la coupe hydrocarbonée présente une viscosité cinématique à 40°C comprise entre 2 et 22 mm²/s selon la norme ASTM D445.
7. Plastifiant pour mastics, plastisols, et adhésifs selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la coupe hydrocarbonée présente un point d'écoulement allant de -50 à +10 °C selon la norme ASTM D97.
8. Plastifiant pour mastics, plastisols, et adhésifs selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la coupe hydrocarbonée présente une teneur en composés aromatiques mesurée par UV inférieure à 300 ppm, de préférence inférieure à 200 ppm et encore plus préférentiellement inférieure à 100 ppm.
9. Plastifiant pour mastics, plastisols, et adhésifs selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monoester d'acide gras est un ester méthylique d'acides gras en C14-18.
10. Plastifiant pour mastics, plastisols, et adhésifs selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport massique entre le monoester d'acide gras et la coupe hydrocarbonée ou la coupe

issue de la conversion de la biomasse est compris entre 5:95 et 75:25, de préférence entre 10:90 et 60:40, plus préférentiellement entre 20:80 et 45:55, encore plus préférentiellement entre 30:70 et 40:60.

11. Plastifiant pour mastics, plastisols, et adhésifs selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend moins de 1% en poids de phtalates.

12. Composition comprenant:

- au moins un polymère choisi dans le groupe consistant en un polyéther comportant deux fonctions terminales de type silane, un polyuréthane comportant deux fonctions terminales de type silane, un polychlorure de vinyle, un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle, un polyéthylène, un polypropylène, un polyamide, ou un mélange de ceux-ci ;

- le plastifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 ;

- au moins un composé choisi dans le groupe consistant en un épaississant, une charge, un agent de réticulation, un catalyseur de réticulation et une résine tackifiante, ou un mélange de ceux-ci.

13. Composition selon la revendication 12, qui est une composition de mastic comprenant:

- au moins un polymère choisi dans le groupe consistant en un polyéther comportant deux fonctions terminales de type silane, un polyuréthane comportant deux fonctions terminales de type silane, ou un mélange de ceux-ci ;

- et au moins un agent réticulant.

14. Composition selon la revendication 12, qui est une composition de plastisols comprenant:

- au moins un polymère choisi parmi le groupe consistant en un polychlorure de vinyle ou un copolymère éthylène-acétate de vinyle ;

- une charge.

15. Composition selon la revendication 12, qui est une composition d'adhésif comprenant:

- au moins un polymère consistant en un polyéthylène, un polypropylène ou un polyamide ;

- un copolymère d'éthylène acétate de vinyle ;

- une résine tackifiante.

16. Utilisation du plastifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans des mastics, plastisols ou adhésifs.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 785986
FR 1358730

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	WO 01/83640 A1 (TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION [FR]; GENUYT BERTRAND [FR]; JANSSEN MICHE) 8 novembre 2001 (2001-11-08) * revendications 1-10 *	1-11	C08K5/101 C08K5/01 C09D5/34 C09J11/06 C08L75/04 C08L71/00
X	FR 2 910 477 A1 (TOTAL FRANCE SA [FR]) 27 juin 2008 (2008-06-27) * page 6, ligne 3, 4, 8, 9, 27-29; revendications 1, 7, 9, 18, 19 * * page 7, ligne 3 *	1-12, 14-16	
X	US 2001/044486 A1 (WESCH KARL [DE]) 22 novembre 2001 (2001-11-22) * exemples 1-4; tableau 1 *	1-10,12, 14,16	
A	WO 2007/006489 A1 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; AUSTERMAN TOBIAS [DE]; BREY ANDREAS [DE]) 18 janvier 2007 (2007-01-18)	1-16	
A	WO 2010/103244 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]; WESTELYNCK ANTOINE [FR]) 16 septembre 2010 (2010-09-16)	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C09D C08K C09J C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 mai 2014		Lohner, Pierre	
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 1358730 FA 785986**

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 **22-05-2014**

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
WO 0183640	A1	08-11-2001	AT 291610 T	15-04-2005
			AU 5641501 A	12-11-2001
			BR 0110544 A	01-04-2003
			CA 2407842 A1	08-11-2001
			DE 60109597 D1	28-04-2005
			DE 60109597 T2	16-02-2006
			EP 1282675 A1	12-02-2003
			ES 2239670 T3	01-10-2005
			FR 2808534 A1	09-11-2001
			NO 20025237 A	27-12-2002
			PT 1282675 E	29-07-2005
			US 2004014616 A1	22-01-2004
			WO 0183640 A1	08-11-2001

FR 2910477	A1	27-06-2008	AT 535567 T	15-12-2011
			DK 2097475 T3	26-03-2012
			EP 2097475 A1	09-09-2009
			ES 2378630 T3	16-04-2012
			FR 2910477 A1	27-06-2008
			PT 2097475 E	17-02-2012
			SI 2097475 T1	30-04-2012
			WO 2008077888 A1	03-07-2008

US 2001044486	A1	22-11-2001	AUCUN	

WO 2007006489	A1	18-01-2007	DE 102005031945 A1	11-01-2007
			EP 1913068 A1	23-04-2008
			WO 2007006489 A1	18-01-2007

WO 2010103244	A1	16-09-2010	AR 078025 A1	12-10-2011
			CN 102369264 A	07-03-2012
			EP 2406355 A1	18-01-2012
			FR 2943064 A1	17-09-2010
			JP 2012520369 A	06-09-2012
			KR 20120002570 A	06-01-2012
			SG 174262 A1	28-10-2011
			US 2011319539 A1	29-12-2011
			WO 2010103244 A1	16-09-2010



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 785986
FR 1358730

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	WO 01/83640 A1 (TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION [FR]; GENUYT BERTRAND [FR]; JANSSEN MICHE) 8 novembre 2001 (2001-11-08) * revendications 1-10 *	1-11	C08K5/101 C08K5/01 C09D5/34 C09J11/06 C08L75/04 C08L71/00
X	FR 2 910 477 A1 (TOTAL FRANCE SA [FR]) 27 juin 2008 (2008-06-27) * page 6, ligne 3, 4, 8, 9, 27-29; revendications 1, 7, 9, 18, 19 * * page 7, ligne 3 *	1-12, 14-16	
X	US 2001/044486 A1 (WESCH KARL [DE]) 22 novembre 2001 (2001-11-22) * exemples 1-4; tableau 1 *	1-10,12, 14,16	
A	WO 2007/006489 A1 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; AUSTERMAN TOBIAS [DE]; BREY ANDREAS [DE]) 18 janvier 2007 (2007-01-18)	1-16	
A	WO 2010/103244 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]; WESTELYNCK ANTOINE [FR]) 16 septembre 2010 (2010-09-16)	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C09D C08K C09J C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 mai 2014		Lohner, Pierre	
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 1358730 FA 785986**

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 **22-05-2014**

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
WO 0183640	A1	08-11-2001	AT 291610 T	15-04-2005
			AU 5641501 A	12-11-2001
			BR 0110544 A	01-04-2003
			CA 2407842 A1	08-11-2001
			DE 60109597 D1	28-04-2005
			DE 60109597 T2	16-02-2006
			EP 1282675 A1	12-02-2003
			ES 2239670 T3	01-10-2005
			FR 2808534 A1	09-11-2001
			NO 20025237 A	27-12-2002
			PT 1282675 E	29-07-2005
			US 2004014616 A1	22-01-2004
			WO 0183640 A1	08-11-2001

FR 2910477	A1	27-06-2008	AT 535567 T	15-12-2011
			DK 2097475 T3	26-03-2012
			EP 2097475 A1	09-09-2009
			ES 2378630 T3	16-04-2012
			FR 2910477 A1	27-06-2008
			PT 2097475 E	17-02-2012
			SI 2097475 T1	30-04-2012
			WO 2008077888 A1	03-07-2008

US 2001044486	A1	22-11-2001	AUCUN	

WO 2007006489	A1	18-01-2007	DE 102005031945 A1	11-01-2007
			EP 1913068 A1	23-04-2008
			WO 2007006489 A1	18-01-2007

WO 2010103244	A1	16-09-2010	AR 078025 A1	12-10-2011
			CN 102369264 A	07-03-2012
			EP 2406355 A1	18-01-2012
			FR 2943064 A1	17-09-2010
			JP 2012520369 A	06-09-2012
			KR 20120002570 A	06-01-2012
			SG 174262 A1	28-10-2011
			US 2011319539 A1	29-12-2011
			WO 2010103244 A1	16-09-2010
