

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

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

**3 040 705**

②1 N° d'enregistrement national : **15 58383**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 K 5/01** (2017.01), C 08 L 51/08, 33/02, C 09 K 3/  
10, C 09 J 133/02

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

⑫② Date de dépôt : 09.09.15.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 10.03.17 Bulletin 17/10.

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 —  
FR et COATEX Société par actions simplifiée — FR.

⑦② Inventeur(s) : BARDIN FRANCK, BAUER Thorsten,  
SUAU JEAN-MARC et CHAMPAGNE CLEMENTINE.

⑦③ Titulaire(s) : TOTAL MARKETING SERVICES, COA-  
TEX Société par actions simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : INNOVATION COMPETENCE  
GROUP.

⑤④ **PLASTIFIANT POUR MASTICS ET ADHESIFS ACRYLIQUES.**

⑤⑦ Composition comprenant au moins une coupe hydro-  
carbonée d'origine pétrolière ou issue de la conversion de la  
biomasse (a) et au moins un copolymère (b) résultant de la  
copolymérisation de : au moins un monomère choisi parmi :  
l'acide acrylique et l'un quelconque de ses sels, éventuelle-  
ment au moins un monomère choisi parmi : l'acide méthac-  
rylique et l'un quelconque de ses sels, au moins un  
monomère choisi parmi les monomères de formule (I) :

R-X-R' (I)

selon laquelle R représente une fonction insaturée poly-  
mérisable, R' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant  
de 1 à 4 atomes de carbone, X représente une structure  
comportant n unité(s) d'oxyde d'éthylène OE et m unité(s)  
d'oxyde de propylène OP, m et n sont 2 entiers allant de 0 à  
150, dont un au moins est non nul.

FR 3 040 705 - A1



## PLASTIFIANT POUR MASTICS ET ADHESIFS ACRYLIQUES

### DOMAINE DE L'INVENTION

L'invention concerne une composition comprenant au moins une coupe hydrocarbonée et un copolymère, cette composition étant utilisable dans la formulation de mastics et adhésifs acryliques.

La présente invention concerne une composition sans phtalates utilisable comme plastifiant pour mastics et adhésifs acryliques.

La présente invention concerne également une composition de mastic acrylique et une composition d'adhésif acrylique comprenant ladite composition de plastifiant.

La présente invention concerne aussi l'utilisation de ladite composition comme plastifiant pour la formulation de mastics et d'adhésifs acryliques.

### 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 polymérique 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. Une 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 santé 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 fermé dont l'aération est limitée. Ces émissions peuvent être majeures au moment de la  
5 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, de la composition adhésive ou du mastic.

Les solvants hydrocarbonés sont aujourd'hui une des alternatives potentielles au remplacement des phtalates. Or, l'utilisation des solvants hydrocarbonés, sans phtalates de par leur  
10 nature, directement en tant que plastifiant dans des formulations de mastics et adhésifs acryliques est jusqu'à présent limitée en application, en raison d'un défaut de compatibilité. En effet on assiste généralement à une migration en surface du solvant, autrement appelée ressuage. Ce défaut de compatibilité est aggravé par l'utilisation de solvants hydrocarbonés de poids moléculaires élevés.

De par les contraintes réglementaires de plus en plus importantes, une solution technique  
15 est requise pour permettre le remplacement des phtalates dans des formulations stables et économiquement avantageuses de matériaux de construction.

Ces contraintes réglementaires requièrent également une solution technique pour permettre le remplacement des phtalates dans des formulations stables et économiquement  
20 avantageuses de matériaux de construction à bas taux de COV.

Ainsi, il subsiste le besoin d'améliorer la compatibilité des solvants hydrocarbonés dans des formulations polymériques telles que celles des mastics et adhésifs.

Un des principaux objectifs de la demanderesse est donc de proposer une composition exempte de phtalates, pour la formulation de matériaux de constructions tels que les mastics et les adhésifs acryliques.

Un autre objectif de la demanderesse est de proposer une composition permettant la formulation de mastics et d'adhésifs acryliques ne présentant pas de ressuage.

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

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

Un objectif de la demanderesse est ainsi d'améliorer la compatibilité entre la matrice polymérique des mastics et adhésifs acryliques et un solvant hydrocarboné. Pratiquement, il s'agit

donc de limiter ou d'éliminer les phénomènes de ressuage et d'exsudation mais également de réduire l'émission de COV, en créant des affinités chimiques entre le solvant et le polymère.

### RESUME DE L'INVENTION

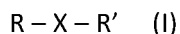
5 Ces objectifs sont atteints grâce à une nouvelle composition.

L'invention concerne une composition comprenant au moins une coupe hydrocarbonée (a) d'origine pétrolière ou issue de la conversion de la biomasse et au moins un copolymère (b) résultant de la copolymérisation de :

- au moins un monomère choisi parmi : l'acide acrylique et l'un quelconque de ses sels,

10 - éventuellement au moins un monomère choisi parmi : l'acide méthacrylique et l'un quelconque de ses sels,

- au moins un monomère choisi parmi les monomères de formule (I) :



selon laquelle :

15 - R représente une fonction insaturée polymérisable,

- R' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

- X représente une structure comportant n unité(s) d'oxyde d'éthylène OE et m unité(s) d'oxyde de propylène OP,

- m et n sont 2 entiers allant de 0 à 150, dont un au moins est non nul.

20 De préférence, la composition de l'invention comprend une teneur en coupe hydrocarbonée (a) allant de 60 à 90%, préférentiellement de 65 à 85% et plus préférentiellement de 70 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition.

De préférence, la coupe hydrocarbonée (a) de la composition de l'invention est une coupe hydrocarbonée déaromatisée.

25 De préférence, la coupe hydrocarbonée (a) de la composition de l'invention présente une température d'ébullition allant de 200 à 420 °C, selon la norme ASTM D86, une viscosité cinématique à 40°C allant de 2 à 20 mm<sup>2</sup>/s, selon la norme ASTM D445 et/ou un point d'écoulement allant de -45 à +10 °C, selon la norme ASTM D97.

30 De préférence, la coupe hydrocarbonée (a) de la composition de l'invention comprend une teneur en poids, par rapport au poids total de la coupe hydrocarbonée : en paraffines allant de 60 à 99 %, en naphènes allant de 1 à 40 % et une teneur en composés aromatiques inférieure ou égale à 300 ppm.

Avantageusement la composition de l'invention comprend une teneur en copolymère (b) allant de 10 à 40% en poids, de préférence de 15 à 35% et plus préférentiellement de 20 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition.

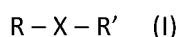
5 De préférence, dans la formule (I) m et n sont deux entiers choisis dans le groupe allant de 1 à 150.

Selon un mode de réalisation, la composition de l'invention comprend au moins un copolymère (b) résultant de la copolymérisation d'un ensemble de monomères constitués de, en poids par rapport au poids total de monomères :

- 10 - au maximum 20 % d'au moins un monomère choisi parmi : l'acide acrylique et l'un quelconque de ses sels,
- de 0 à 10 % de monomères choisis parmi : l'acide méthacrylique et l'un quelconque de ses sels, et
- au moins 80 % de monomères de formule (I).

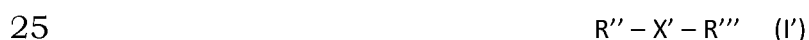
Selon un second mode de réalisation, la composition de l'invention comprend au moins deux copolymères (b) résultant de la copolymérisation d'un ensemble de monomères :

15 b1) au moins un copolymère constitué de monomères d'acide acrylique et/ou de l'un quelconque de ses sels, de monomères de formule (I) :



20 selon laquelle R représente une fonction insaturée polymérisable, R' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, X représente une structure comportant n unité(s) d'oxyde d'éthylène OE et m unité(s) d'oxyde de propylène OP, m et n sont 2 entiers allant de 0 à 150, dont un au moins est non nul

b2) au moins un copolymère constitué de monomères d'acide acrylique et/ou de l'un quelconque de ses sels, de monomères d'acide méthacrylique et/ou de l'un quelconque de ses sels, de monomères de formule (I') :



selon laquelle R'' représente une fonction insaturée polymérisable, R''' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, X' représente une structure comportant n' unité(s) d'oxyde d'éthylène OE et m' unité(s) d'oxyde de propylène OP, m' et n' sont 2 entiers allant de 0 à 150, dont un au moins est non nul.

30 Avantageusement, le copolymère b1) de la composition de l'invention présente une masse moléculaire Mw allant de 20 000 à 80 000 g/mol et le copolymère b2) de la composition de l'invention présente une masse moléculaire Mw supérieure ou égale à 500 000 g/mol.

De préférence, la composition de l'invention comprend une teneur en phtalates inférieure ou égale à 1% en poids par rapport au poids total de la composition.

Idéalement, la composition de l'invention est une composition de plastifiant pour mastic et adhésifs acryliques.

L'invention a également pour objet une composition de mastic acrylique comprenant une teneur en poids de la composition de l'invention allant de 1 à 20% par rapport au poids total de la composition de mastic acrylique.

De préférence, la composition de mastic comprend, en poids par rapport au poids total de la composition : de 0 à 60 % d'au moins une charge, de 10 à 88 % d'au moins un polymère ou copolymère acrylique en dispersion aqueuse, de 10 à 40 % d'eau, de 1 à 5 % d'au moins un tensioactif et de 1 à 20 % d'au moins une composition de l'invention.

Un autre objet de l'invention est une composition d'adhésif acrylique comprenant une teneur en poids de la composition de l'invention allant de 1 à 20% par rapport au poids total de la composition d'adhésif acrylique.

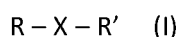
De préférence, la composition d'adhésif comprend, en poids par rapport au poids total de la composition : de 0 à 60 % d'au moins une charge, de 10 à 88 % d'au moins un polymère ou copolymère acrylique en dispersion aqueuse, de 10 à 40 % d'eau, de 1 à 5 % d'au moins un tensioactif et de 1 à 20 % d'au moins une composition de l'invention.

Un autre objet de l'invention est aussi l'utilisation de la composition de l'invention dans des mastics et des adhésifs acryliques.

## DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

L'invention concerne une composition comprenant au moins une coupe hydrocarbonée issue du pétrole brut ou une coupe hydrocarbonée issue de la conversion de la biomasse et au moins un copolymère de type peigne.

L'invention concerne en particulier une composition comprenant au moins une coupe hydrocarbonée d'origine pétrolière ou issue de la conversion de la biomasse, et au moins un copolymère constitué de monomères d'acide acrylique et/ou de l'un quelconque de ses sels, éventuellement de monomères d'acide méthacrylique et/ou de l'un quelconque de ses sels, et de monomères de formule (I) :



selon laquelle :

- R représente une fonction insaturée polymérisable,
- R' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
- X représente une structure comportant n unité(s) d'oxyde d'éthylène OE et m unité(s) d'oxyde de propylène OP, disposées de manière aléatoire ou de manière régulière,

- m et n sont 2 entiers allant de 0 à 150, dont un au moins est non nul.

La composition selon l'invention comprend en particulier une coupe hydrocarbonée et au moins un copolymère de type peigne utilisable comme plastifiant et permettant d'obtenir une composition de mastics ou d'adhésifs acryliques sans ressuage.

- 5 La composition selon l'invention comprend en particulier une coupe hydrocarbonée et au moins un copolymère de type peigne, utilisable comme plastifiant, et permettant d'obtenir une composition de mastics ou d'adhésifs acryliques ayant de bonnes propriétés mécaniques.

- 10 La composition selon l'invention comprend en particulier une coupe hydrocarbonée permettant de respecter les contraintes réglementaires concernant les limitations en Composés Organiques Volatiles ou COV.

#### Coupe hydrocarbonée :

La composition selon l'invention comprend au moins une coupe hydrocarbonée, encore appelée solvant hydrocarboné.

- 15 La coupe hydrocarbonée selon l'invention a de préférence une teneur en poids en composés paraffiniques allant de 60% à 99%, de préférence de 65% à 95%, encore plus préférentiellement de 70% à 90%. Ces paraffines peuvent être des mélanges.

- 20 La coupe hydrocarbonée selon l'invention comprend avantageusement une majorité d'isoparaffines et d'une minorité de normales paraffines. De préférence la teneur en isoparaffines de la coupe hydrocarbonée est supérieure ou égale à 50% en poids. De préférence la teneur en paraffines normales de la coupe hydrocarbonée est inférieure ou égale à 30% en poids.

La coupe hydrocarbonée selon l'invention a également de préférence une teneur en poids de composés naphthéniques allant de 1% à 40%, de préférence de 5% à 35%, encore plus préférentiellement de 10 à 30%.

- 25 Selon un mode de réalisation préféré, la coupe hydrocarbonée comprend une teneur en poids, d'isoparaffines allant de 40% à 90%, de paraffines normales allant de 1% à 35% et de naphthènes allant de 1% à 40%. Préférentiellement, la coupe hydrocarbonée comprend une teneur en poids d'isoparaffines allant de 50% à 80%, de paraffines normales allant de 5% à 30% et de naphthènes allant de 10% à 35%. Plus préférentiellement, la coupe hydrocarbonée comprend une
- 30 teneur en poids d'isoparaffines allant de 50% à 70%, de paraffines normales allant de 10% à 25% et de naphthènes allant de 10% à 30%.

Selon un second mode de réalisation, la coupe hydrocarbonée est exempte de paraffines normales. Par exempte de paraffines normales, on entend une teneur en paraffines normales inférieure ou égale à 1% en poids. De préférence la coupe hydrocarbonée comprend une teneur en

5 poids d'isoparaffines allant de 50 à 99 %, de 0 à 1% de paraffines normales et de 1 à 40% de naphthènes. Plus préférentiellement la coupe hydrocarbonée comprend une teneur en poids d'isoparaffines allant de 60 à 90%, de 0 à 1% de paraffines normales et de 10 à 35% de naphthènes. Encore plus préférentiellement, la coupe hydrocarbonée comprend une teneur en poids

10 La coupe hydrocarbonée mise en œuvre dans la composition selon l'invention est avantageusement exempte d'aromatiques. Par exemple d'aromatiques, on entend, de préférence, une coupe hydrocarbonée comprenant une teneur en composés aromatiques inférieure ou égale à 300 ppm, préférentiellement inférieure ou égale 200 ppm, encore plus préférentiellement inférieure ou égale 150 ppm, mesurées par spectrométrie UV.

15 Selon un mode de réalisation la coupe hydrocarbonée comprend de préférence une teneur en poids de paraffines allant 60 à 99%, de naphthènes allant 1 à 40% et une teneur en aromatiques inférieure ou égale à 300 ppm. Préférentiellement, la coupe hydrocarbonée comprend une teneur en poids de paraffines allant de 65 à 95%, de naphthènes allant de 5 à 35% et une teneur en

20 aromatiques inférieure ou égale à 200 ppm. Encore plus préférentiellement, la coupe hydrocarbonée comprend une teneur en poids de paraffines allant de 70 à 90%, de naphthènes allant de 10 à 30% et une teneur en aromatiques inférieure ou égale à 150 ppm.

La coupe hydrocarbonée a également de préférence une teneur en soufre inférieure ou égale à 10 ppm et préférentiellement inférieure ou égale à 2 ppm.

20 La coupe hydrocarbonée selon l'invention a de préférence une viscosité cinématique à 40°C allant de 2 à 20 mm<sup>2</sup>/s, préférentiellement de 2 à 15 mm<sup>2</sup>/s et plus préférentiellement de 3 à 10 mm<sup>2</sup>/s selon la norme ASTM D445.

25 La coupe hydrocarbonée selon l'invention a de préférence un point d'écoulement typique selon la norme ASTM D97 allant de -45 à +10 °C, préférentiellement de -40 à 0 °C et plus préférentiellement de -35 à 0°C.

Avantageusement la coupe hydrocarbonée selon l'invention est exempte de composés organiques volatiles (ou VOC) à température ambiante respectant ainsi la Directive européenne 1999/13. Par exemple de composés organiques volatiles, on entend une coupe hydrocarbonée ayant une tension de vapeur inférieure ou égale à 0.01 kPa à 20°C.

30 De telles compositions de coupes hydrocarbonées peuvent être obtenues de la façon suivante. La coupe hydrocarbonée selon l'invention est une coupe hydrocarbonée qui peut être issue de façon connue du pétrole brut ou de la biomasse.

De préférence, on entend par coupe hydrocarbonée au sens de 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.

La coupe hydrocarbonée mise en œuvre dans la composition de l'invention est avantagement obtenue par un procédé comprenant des étapes d'hydrotraitement, hydrocraquage ou craquage catalytique.

La coupe hydrocarbonée mise en œuvre dans la composition de l'invention est de préférence obtenue par un procédé comprenant des étapes de déaromatation et éventuellement désulfuration.

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

De préférence, la coupe hydrocarbonée obtenue après la ou les étapes de distillation est une coupe gazole. Cette coupe gazole est de préférence obtenue par un procédé comprenant des étapes d'hydrotraitement, d'hydrocraquage, de craquage catalytique ou d'hydrodéparaffinage, suivi éventuellement des étapes de déaromatation et éventuellement de désulfuration.

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

La coupe hydrocarbonée mise en œuvre dans la composition de l'invention peut également de préférence être issue de la conversion de la biomasse.

Par issue de la conversion de la biomasse, on entend une coupe hydrocarbonée produite à partir de matières premières d'origine biologique choisies de préférence parmi les huiles végétales, les graisses animales, les huiles de poisson et leurs mélanges. Les matières premières d'origine biologique appropriées sont par exemple l'huile de colza, l'huile de canola, le talloil, l'huile de tournesol, l'huile de soja, l'huile de chanvre, l'huile d'olive, l'huile de lin, l'huile de moutarde, l'huile de palme, l'huile d'arachide, l'huile de ricin, l'huile de noix de coco, les graisses animales telles que le suif, les graisses alimentaires recyclées, les matières premières issues du génie génétique, et les matières premières biologiques produites à partir de microorganismes tels que les algues et les bactéries.

De préférence, La coupe hydrocarbonée d'origine biologique est obtenue par un procédé comprenant des étapes d'hydrodésoxygénation (HDO) et d'isomérisation. L'étape d'hydrodésoxygénation (HDO) conduit à la décomposition des structures des esters biologiques ou des constituants triglycérides, à l'élimination des composés oxygénés, phosphorés et soufrés et à l'hydrogénation des liaisons oléfiniques. Le produit issu de la réaction d'hydrodésoxygénation est ensuite isomérisé. Une étape de fractionnement peut de préférence suivre les étapes d'hydrodésoxygénation et d'isomérisation.

Les fractions d'intérêt sont ensuite soumises à des étapes d'hydrotraitement puis de distillation afin d'obtenir les spécifications de la coupe hydrocarbonée souhaitée selon l'invention.

La coupe hydrocarbonée peut être un mélange de coupe hydrocarbonée issue de la distillation du pétrole brut et / ou de la conversion de la biomasse.

5 De préférence la coupe hydrocarbonée est une coupe hydrocarbonée issue de la distillation du pétrole brut.

Avantageusement la coupe hydrocarbonée est une coupe hydrocarbonée hydrogénée.

10 La coupe hydrocarbonée mise en œuvre dans la composition de l'invention est avantageusement une coupe hydrocarbonée ayant un intervalle de distillation ID (en °C) allant de 200 à 420°C, de préférence de 220 à 400°C et encore plus préférentiellement de 240 à 380°C mesuré selon la norme ASTM D86. De préférence, la différence entre le point d'ébullition initial et le point d'ébullition final est inférieur ou égale à 100°C. La coupe hydrocarbonée peut comprendre une ou plusieurs fractions d'intervalles de distillation compris dans les intervalles décrits ci-dessus.

Selon un mode de réalisation, la coupe hydrocarbonée présente de préférence :

15 - une température d'ébullition allant de 200 à 420°C, de préférence de 220 à 400°C et encore plus préférentiellement de 240 à 380°C, mesurée selon la norme ASTM D86,  
- une viscosité cinématique allant de 2 à 20 mm<sup>2</sup>/s, préférentiellement de 2 à 15 mm<sup>2</sup>/s et plus préférentiellement de 3 à 10 mm<sup>2</sup>/s selon la norme ASTM D445, et  
- un point d'écoulement typique selon la norme ASTM D97 allant de -45 à +10 °C, préférentiellement  
20 de -40 à 0 °C et plus préférentiellement de -35 à 0°C.

Selon un autre mode de réalisation, la coupe hydrocarbonée présente de préférence :

- une température d'ébullition allant de 200 à 420°C, de préférence de 220 à 400°C et encore plus préférentiellement de 240 à 380°C, mesurée selon la norme ASTM D86 et  
- une viscosité cinématique allant de 2 à 20 mm<sup>2</sup>/s, préférentiellement de 2 à 15 mm<sup>2</sup>/s et plus  
25 préférentiellement de 3 à 10 mm<sup>2</sup>/s selon la norme ASTM D445.

Selon un troisième mode de réalisation, la coupe hydrocarbonée présente de préférence :

- une viscosité cinématique allant de 2 à 20 mm<sup>2</sup>/s, préférentiellement de 2 à 15 mm<sup>2</sup>/s et plus préférentiellement de 3 à 10 mm<sup>2</sup>/s selon la norme ASTM D445, et  
- un point d'écoulement typique selon la norme ASTM D97 allant de -45 à +10 °C, préférentiellement  
30 de -40 à 0 °C et plus préférentiellement de -35 à 0°C.

Avantageusement la composition selon l'invention comprend une teneur en coupe hydrocarbonée allant de 60% à 90% en poids, préférentiellement de 65% à 85% et encore plus préférentiellement de 70% à 80% en poids par rapport au poids total de la composition.

Copolymère de type peigne

La composition selon l'invention comprend au moins un copolymère de type peigne qui permet d'améliorer la compatibilité de la coupe hydrocarbonée avec le polymère acrylique lors de la formulation de mastics et d'adhésifs acryliques.

Le copolymère selon l'invention est un copolymère hydrosoluble de type peigne présentant un squelette acide acrylique, et éventuellement acide méthacrylique, et de chaînes latérales poly(alkylène glycol).

Par « poly(alkylène glycol) », on entend un polymère d'un alkylène glycol dérivé d'un oxyde oléfinique.

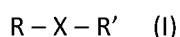
Les chaînes poly(alkylène glycol) du copolymère selon la présente invention renferment une proportion de groupes éthylène-oxy et/ou une proportion de groupes propylène-oxy.

Les chaînes poly(alkylène glycol) selon la présente invention peuvent par exemple comprendre une proportion de groupes éthylène-oxy et une proportion de groupes propylène-oxy, par exemple une proportion dominante de groupes éthylène-oxy en association avec une proportion secondaire de groupes propylène-oxy. Des exemples spécifiques de polymère alkylène glycol comprennent : les poly(alkylènes glycols) ayant un poids moléculaire moyen de 1 000, 4 000, 6 000, 10 000 et 20 000 g/mol ; les polyéthylène polypropylène glycols ayant un pourcentage d'oxyde d'éthylène compris entre 20 et 80 % en poids et un pourcentage d'oxyde de propylène compris entre 20 et 80 % en poids.

Il est à noter que les groupes éthylène-oxy et les groupes propylène-oxy des chaînes latérales du copolymère peuvent être disposés de manière aléatoire, de manière régulière ou en bloc.

Plus précisément, le polymère selon la présente invention résulte de la polymérisation :

- de monomères d'acide acrylique et/ou de l'un quelconque de ses sels,
- éventuellement de monomères d'acide méthacrylique et/ou de l'un quelconque de ses sels,
- de monomères de formule (I) :



selon laquelle :

- R représente une fonction insaturée polymérisable, notamment acrylate, méthacrylate, méthacryluréthane, vinyl ou allyl,
- R' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
- X représente une structure comportant n unité(s) d'oxyde d'éthylène OE et m unité(s) d'oxyde de propylène OP, disposées de manière aléatoire ou de manière régulière,

- m et n sont 2 entiers allant de 0 à 150, dont un au moins est non nul.

Ainsi, selon un mode de réalisation de l'invention le copolymère est constitué de monomères acide acrylique, et éventuellement de monomères acide méthacrylique, et de monomères (I). Selon ce mode de réalisation, la teneur minimale en monomères d'acide acrylique est par exemple de 4 %  
5 en poids, de 5 % en poids ou de 6 % en poids, en fonction de la longueur de la chaîne alkoxylée des monomères (I).

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le copolymère est constitué de monomères d'acide acrylique et de monomères (I) exclusivement.

10 Selon encore un autre mode de réalisation de l'invention, le copolymère est constitué de monomères d'acide méthacrylique, de monomères d'acide acrylique et de monomères (I). Selon ce mode de réalisation, la teneur pondérale en monomères d'acide acrylique est supérieure à la teneur pondérale en monomères d'acide méthacrylique.

Ainsi, il est exclu dans le cadre de la présente invention d'utiliser un copolymère constitué exclusivement de monomères (I) et de monomères d'acide méthacrylique.

15 Ledit copolymère est obtenu par les procédés connus de copolymérisation radicalaire conventionnelle en solution, en vrac, en bulk, en émulsion directe ou inversée, en suspension ou par précipitation dans des solvants appropriés, en présence de systèmes catalytiques et d'agents de transfert connus, ou encore, par des procédés de polymérisation radicalaire contrôlés tels que le  
20 procédé connu sous le nom de transfert de chaînes par addition-fragmentation réversible (RAFT), le procédé connu sous le nom de polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP), le procédé connu sous le nom de polymérisation médiée par des nitroxydes (NMP), ou encore, le procédé connu sous le nom de polymérisation radicalaire médiée par des cobaloximes.

Il est obtenu sous une forme acide et éventuellement distillée. Il peut également être partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation choisis parmi les  
25 hydroxydes de sodium, de calcium, de magnésium et de potassium et leurs mélanges ou choisis parmi les amines.

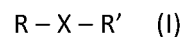
Selon un mode de réalisation de la présente invention, ledit copolymère est 100 % neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium.

30 Selon un autre mode de réalisation de la présente invention, ledit copolymère est partiellement neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium.

Selon un mode de réalisation, la composition de la présente invention comprend au moins un copolymère constitué :

- de monomères d'acide acrylique et/ou de l'un quelconque de ses sels,
- éventuellement de monomères d'acide méthacrylique et/ou de l'un quelconque de ses sels,

- de monomères de formule (I) :



selon laquelle :

- 5
- R représente une fonction acrylate ou méthacrylate,
  - R' désigne l'hydrogène ou un groupe méthyle,
  - X représente une structure comportant n unité(s) d'oxyde d'éthylène OE et m unité(s) d'oxyde de propylène OP, disposées de manière aléatoire ou de manière régulière,
  - m et n sont 2 entiers allant de 1 à 150.

10 Selon ce mode de réalisation, les chaînes poly(alkylène glycol) du copolymère, élément constitutif du plastifiant selon la présente invention comprennent une proportion de groupes éthylène-oxy et une proportion de groupes propylène-oxy.

15 Selon un autre mode de réalisation, le copolymère de type peigne selon l'invention comprend une teneur en monomères d'acide acrylique, en monomères de formule (I) et en monomères d'acide méthacrylique, supérieure ou égale à 95% en poids par rapport au poids du copolymère, de préférence supérieure ou égale à 98%.

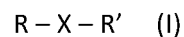
Selon un autre mode de réalisation, le copolymère de type peigne est constitué, par rapport au poids total du copolymère :

- 20
- d'au plus 20 % en poids de monomères d'acide acrylique et/ou de l'un quelconque de ses sels,
  - de 0 à 10 % en poids de monomères d'acide méthacrylique et/ou de l'un quelconque de ses sels, et
  - d'au moins 80 % en poids de monomères de formule (I).

Selon un autre mode de réalisation encore, ladite composition comprend deux copolymères :

b1) un copolymère constitué:

- 25
- de monomères d'acide acrylique et/ou de l'un quelconque de ses sels,
  - de monomères de formule (I) :



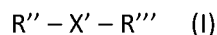
selon laquelle :

- 30
- R représente une fonction insaturée polymérisable,
  - R' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
  - X représente une structure comportant n unité(s) d'oxyde d'éthylène OE et m unité(s) d'oxyde de propylène OP, disposées de manière aléatoire ou de manière régulière,
  - m et n sont 2 entiers allant de 0 à 150, dont un au moins est non nul

b2) un copolymère constitué de :

- de monomères d'acide acrylique et/ou de l'un quelconque de ses sels,

- de monomères d'acide méthacrylique et/ou de l'un quelconque de ses sels,
- de monomères de formule (I) :



selon laquelle :

- 5
- R'' représente une fonction insaturée polymérisable,
  - R''' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
  - X' représente une structure comportant n' unité(s) d'oxyde d'éthylène OE et m' unité(s) d'oxyde de propylène OP, disposées de manière aléatoire ou de manière régulière,
  - m' et n' sont 2 entiers allant de 0 à 150, dont un au moins est non nul.
- 10
- Selon ce mode de réalisation, la composition selon l'invention comprend une combinaison de deux copolymères de type peigne. Ces deux copolymères peuvent être utilisés en toutes proportions. Par ailleurs, il est également possible dans le cadre de la présente invention d'utiliser plus de deux copolymères, par exemple trois copolymères de type peigne.

15

Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon la présente invention comprend deux copolymères de masse moléculaire Mw différentes :

- le copolymère b1) présente une masse moléculaire allant de 20 000 à 80 000 g/mol, et
- le copolymère b2) présente une masse moléculaire supérieure ou égale à 500 000 g/mol.

20

Les masses moléculaires moyennes en poids (Mw) des copolymères selon l'invention sont déterminées selon les techniques connues de l'homme du métier. Par exemple, elle peut être déterminée par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES). Un protocole précis de détermination de la masse moléculaire des copolymères selon l'invention est donné dans la partie expérimentale.

25

Avantageusement la composition selon l'invention comprend une teneur d'au moins un copolymère tel que décrit ci-dessus allant de 10% à 40% en poids, préférentiellement de 15% à 35% et encore plus préférentiellement de 20% à 30% en poids par rapport au poids total de la composition.

#### Composition de plastifiant :

La composition selon l'invention est avantageusement utilisable comme plastifiant dans des formulations de mastics et adhésifs acryliques.

30

La composition de plastifiant selon l'invention comprend avantageusement une teneur en poids d'au moins une coupe hydrocarbonée (a) telle que décrite ci-dessus allant de 60% à 90% et une teneur en poids d'au moins un copolymère (b) tel que décrit ci-dessus allant de 10% à 40% par rapport au poids total de la composition. De préférence la composition de plastifiant selon l'invention comprend une teneur en poids de coupe hydrocarbonée (a) allant de 65 à 85% et une

teneur en poids de copolymère (b) allant de 15% à 35%, tels que décrits ci-dessus, par rapport au poids total de la composition. Plus préférentiellement, elle comprend une teneur en poids de coupe hydrocarbonée (a) allant de 70% à 80% et de copolymère (b) allant de 20% à 30%, tels que décrits ci-dessus, par rapport au poids total de la composition.

5 La composition de plastifiant selon l'invention consiste essentiellement en une teneur en poids d'au moins une coupe hydrocarbonée (a) telle que décrite ci-dessus allant de 60% à 90% et une teneur en poids d'au moins un copolymère (b) tel que décrit ci-dessus allant de 10% à 40% par rapport au poids total de la composition. De préférence la composition de plastifiant selon l'invention consiste essentiellement en une teneur en poids de coupe hydrocarbonée (a) allant de 65  
10 à 85% et une teneur en poids de copolymère (b) allant de 15% à 35%, tels que décrits ci-dessus, par rapport au poids total de la composition. Plus préférentiellement, elle consiste essentiellement en une teneur en poids de coupe hydrocarbonée (a) allant de 70% à 80% et de copolymère (b) allant de 20% à 30%, tels que décrits ci-dessus, par rapport au poids total de la composition.

De préférence, la composition de plastifiant selon l'invention est avantageusement exempte  
15 de composés de type phtalates. Par exemple de composés phtalates, on entend une composition comprenant moins de 1% en poids de phtalates, par rapport au poids total de la composition, de préférence moins de 0,5%, plus préférentiellement moins de 0,1%, encore plus préférentiellement moins de 0,01%.

## 20 Composition de mastic et adhésifs acryliques :

L'invention concerne également une composition de mastic acrylique comprenant une teneur en poids de la composition de plastifiant selon l'invention allant de 1 à 20 % en poids, de préférence de 5 à 15 % et plus préférentiellement de 8 à 12% par rapport au poids total de la composition de mastic acrylique.

25 De préférence, la composition de mastic acrylique comprend au moins un autre polymère en dispersion aqueuse choisi dans le groupe consistant en un polymère acrylique pur, un copolymère acrylique, un polymère de styrène acrylique, un polymère de polyvinylacétate.

Avantageusement la composition de mastic acrylique comprend une teneur en poids dudit polymère en dispersion aqueuse allant de 10 à 88 %, de préférence de 20 à 80% et  
30 préférentiellement de 30 à 70% en poids par rapport au poids total de la composition de mastic acrylique.

De manière à satisfaire aux exigences mécaniques et physico-chimiques, la composition de mastic acrylique peut comprendre également de manière classique au moins un épaississant, une charge, un agent de réticulation, un tensioactif, de l'eau, et/ou un catalyseur.

La composition de mastic comprend de préférence une teneur en poids par rapport au poids total de la composition allant de 0 à 60% de charges, de 10 à 88% de polymères ou de copolymères acryliques, de 10 à 40 % d'eau, de 1 à 5% de tensioactifs et de 1 à 20% de la composition de plastifiant selon l'invention.

5

L'invention a aussi pour objet une composition d'adhésif acrylique comprenant au moins un polymère en dispersion aqueuse choisi dans le groupe consistant en un polyéthylène, un polypropylène ou un polyamide, un copolymère d'éthylène acétate de vinyle.

De manière à satisfaire aux exigences mécaniques et physico-chimiques, la composition d'adhésif acrylique peut comprendre également de manière classique au moins un épaississant, une charge, un agent de réticulation, un tensioactif, une résine tackifiante, de l'eau, et/ou un catalyseur.

10

La composition d'adhésif acrylique comprend de préférence une teneur en poids par rapport au poids total de la composition allant de 0 à 60% de charges et/ou de résines tackifiante, de 10 à 88% de polymères ou de copolymères acryliques, de 10 à 40 % d'eau, de 1 à 5% de tensioactifs et de 1 à 20% de la composition de plastifiant selon l'invention.

15

Les compositions de mastics et d'adhésifs acryliques selon l'invention ont la caractéristique remarquable de contenir moins de 1% en poids de phtalates, de préférence moins de 0,5%, plus préférentiellement moins de 0,1%, encore plus préférentiellement moins de 0,01% par rapport au poids total de la composition.

20

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

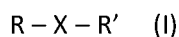
25 Utilisation de la composition:

L'invention a encore pour objet l'utilisation de la composition selon l'invention dans des formulations de mastics et adhésifs acryliques.

Utilisation d'un copolymère peigne pour préparer une composition de plastifiant :

30 L'invention a encore pour objet l'utilisation d'au moins un copolymère constitué :

- de monomères d'acide acrylique et/ou de l'un quelconque de ses sels,
- éventuellement de monomères d'acide méthacrylique et/ou de l'un quelconque de ses sels,
- de monomères de formule (I) :



selon laquelle :

- R représente une fonction insaturée polymérisable,
- R' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
- X représente une structure comportant n unité(s) d'oxyde d'éthylène OE et m unité(s) d'oxyde de propylène OP, disposées de manière aléatoire ou de manière régulière,
- m et n sont 2 entiers allant de 0 à 150, dont un au moins est non nul,

pour préparer une composition de plastifiant utilisable dans des formulations de mastics et adhésifs acryliques.

#### 10 Procédé :

L'invention a également pour objet un procédé permettant d'améliorer les propriétés suivantes, sans être limité à celles-ci, de la composition de mastic et d'adhésif acryliques comprenant la composition de plastifiant selon l'invention : compatibilité de la matrice polymérique avec le plastifiant, ressuage, séchage, émission de COV, aspect de surface lisse et homogène.

15 Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention comprend au moins une étape d'incorporation de la composition de plastifiant selon l'invention dans une formulation de mastic acrylique.

20 Selon un second mode de réalisation, le procédé de l'invention comprend au moins une étape d'incorporation de la composition de plastifiant selon l'invention dans une formulation d'adhésif acrylique.

#### **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.

25 Différentes formulations de mastics acryliques ont été évaluées.

Les exemples suivants décrivent les compositions de mastic acrylique en phase aqueuse comprenant un mélange de différents copolymères et d'une coupe hydrocarbonée, utilisé en tant que composition de plastifiant :

- une coupe hydrocarbonée hydrocraquée telle que l'HYDROSEAL G400H commercialisé par la société TOTAL FLUIDES,
- les copolymères XP 1934, XP 1935, XP 1936 et XP1937, préparés par la société COATEX.

### Préparation des copolymères peignes

Les copolymères hydrosolubles exemplifiés ci-après sont selon l'invention ou hors invention.

Ils présentent :

- un squelette chargé négativement se composant de monomères d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique polymérisés de manière aléatoire, et
- des chaînes latérales non chargées se composant d'unités poly(alkylène glycol).

#### XP1934 (hors invention)

10 Le copolymère XP1934 a la composition suivante (en % en poids par rapport au poids total du copolymère) :

- 7,4 % de monomères d'acide méthacrylique,
- 92,6 % de monomères de formule (I) : R – X – R' dans laquelle R représente une fonction méthacrylate, R' désigne l'hydrogène, X représente une structure comportant 46 unités d'oxyde d'éthylène OE et 15 unités d'oxyde de propylène OP, disposées de manière aléatoire.

15 Masse moléculaire : 130 000 g/mol

Neutralisation partielle au NaOH ; pH : 4,0.

Dispersé à une teneur de 40% en poids de matière active dans de l'eau.

#### XP1935 (hors invention)

20 Le copolymère XP1935 a la composition suivante (en % en poids par rapport au poids total du copolymère) :

- 12,5 % de monomères d'acide méthacrylique,
- 87,5 % de monomères de formule (I) : R – X – R' dans laquelle R représente une fonction méthacrylate, R' désigne l'hydrogène, X représente une structure comportant 46 unités d'oxyde d'éthylène OE et 15 unités d'oxyde de propylène OP, disposées de manière aléatoire.

25 Masse moléculaire : 70 000 g/mol

Neutralisation totale NaOH ; pH : 7,0

Dispersé à une teneur de 40% en poids de matière active dans de l'eau.

#### XP1936 (selon l'invention)

30 Le copolymère XP1936 a la composition suivante (en % en poids par rapport au poids total du copolymère) :

- 12,8 % de monomères d'acide acrylique,

- 87,2 % de monomères de formule (I) : R – X – R' dans laquelle R représente une fonction méthacrylate, R' désigne l'hydrogène, X représente une structure comportant 46 unités d'oxyde d'éthylène OE et 15 unités d'oxyde de propylène OP, disposées de manière aléatoire.

Masse moléculaire : 40 000 g/mol

5 Neutralisation partielle NaOH ; pH : 4,0.

Dispersé à une teneur de 40% en poids de matière active dans de l'eau.

#### XP1937 (selon l'invention)

10 Le copolymère XP1937 a la composition suivante (en % en poids par rapport au poids total du copolymère) :

- 8 % de monomères d'acide acrylique,

- 2,8 % de monomères d'acide méthacrylique,

15 - 89,2 % de monomères de formule (I) : R – X – R' dans laquelle R représente une fonction méthacrylate, R' désigne l'hydrogène, X représente une structure comportant 46 unités d'oxyde d'éthylène OE et 15 unités d'oxyde de propylène OP, disposées de manière aléatoire.

Masse moléculaire : 1 300 000 g/mol

Neutralisation partielle NaOH ; pH : 6.

Dispersé à une teneur de 25% en poids de matière active dans de l'eau.

#### 20 Mesure de la masse moléculaire moyenne en poids (Mw) des copolymères de type peigne

La masse moléculaire des copolymères de type peigne de la présente invention est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (CES).

25 Une telle technique met en œuvre un appareil de chromatographie liquide de marque WATERS™ doté de deux détecteurs. L'un de ces détecteurs combine la diffusion dynamique statique de la lumière à un angle de 90°C à la viscosimétrie mesurée par un viscosimètre détecteur VISCOTEK™ MALVERN™. L'autre de ces détecteur est un détecteur de concentration réfractométrique de marque WATERS™.

30 Cet appareillage de chromatographie liquide est doté de colonnes d'exclusion stérique convenablement choisies par l'homme du métier afin de séparer les différents poids moléculaires des polymères étudiés. La phase liquide d'élution est une phase aqueuse contenant 1 % de KNO<sub>3</sub>.

De manière détaillée, selon une première étape, on dilue à 0,9 % sec la solution de polymérisation dans l'éluant de la CES, qui est une solution à 1 % de KNO<sub>3</sub>. Puis on filtre à 0,2 µm. 100 µL sont ensuite injectés dans l'appareil de chromatographie (éluant : une solution à 1 % de KNO<sub>3</sub>).

L'appareil de chromatographie liquide contient une pompe isocratique (WATERS™ 515) dont le débit est réglé à 0,8 ml/min. L'appareil de chromatographie comprend également un four qui lui-même comprend en série le système de colonnes suivant : une précolonne de type GUARD COLUMN ULTRAHYDROGEL WATERS™ de 6 cm de long et 40 mm de diamètre intérieur, une colonne linéaire de type ULTRAHYDROGEL WATERS™ de 30 cm de long et 7,8 mm de diamètre intérieur et deux colonnes ULTRAHYDROGEL 120 ANGSTROM WATERS™ de 30 cm de longueur et 7,8 mm de diamètre intérieur. Le système de détection quant à lui se compose d'une part d'un détecteur réfractométrique de type RI WATERS™ 410 et de l'autre côté d'un double détecteur viscosimètre et diffusion de la lumière à un angle de 90° de type 270 DUAL DETECTOR MALVERN™. Le four est porté à la température de 55°C, et le réfractomètre est porté à la température de 45°C.

L'appareil de chromatographie est étalonné par un unique étalon de PEO 19k de type PolyCAL™ MALVERN™.

#### **Première série de tests :**

Dans cette première série de tests, les différents copolymères COATEX XP 1934, XP 1935, XP 1936 et XP 1937 sont incorporés séparément à une teneur de 2,3% en poids de dispersion aqueuse de copolymère par rapport au poids total de la composition.

#### **Formulation des compositions de mastic acrylique**

Le tableau 1 regroupe les formulations ainsi que les caractéristiques chimiques des constituants des 4 compositions de mastics acryliques et les résultats de l'évaluation de chacune de ces 4 compositions.

Les pourcentages indiqués correspondent au poids en matière commerciale ou en poids de dispersion aqueuse de polymère par rapport au poids total de la composition.

Les compositions 1 à 4 sont évaluées en fonction de leur aspect, du ressuage, du séchage, et de la viscosité de chacune d'elles de la manière suivante :

- Aspect : appréciation de l'apparence lisse et homogène du mastic
- Ressuage / migration : Pour évaluer le ressuage, l'application du mastic est faite sur une fiche Bristol de type Exacompta 13308E. Après une durée de 6 jours, la fiche est vérifiée de manière périodique afin de voir si la coupe hydrocarbonée migre vers la fiche Bristol.
- Aspect de la surface après séchage (après 24h) : on recherche une surface sèche et non collante évaluée au toucher après un temps de séchage de 24 heures.

- Viscosité : évaluation de la résistance de la formulation lorsqu'elle est mélangée à la spatule. Une augmentation de la difficulté au mélange est corrélée à une augmentation de la viscosité de la composition de mastic.

5

Tableau 1

<b>COMPOSITIONS</b>					
<b>Constituants</b>	<b>Nature Chimique</b>	<b>Composition 1 (% en poids)</b>	<b>Composition 2 (% en poids)</b>	<b>Composition 3 (% en poids)</b>	<b>Composition 4 (% en poids)</b>
Acronal V278*	Polymère acrylique en dispersion aqueuse	34,0	34,0	34,0	34,0
XP 1934	Copolymère	2,3			
XP 1935	Copolymère		2,3		
XP 1936	Copolymère			2,3	
XP 1937	Copolymère				2,3
NaOH (c=10%)	Pour ajuster le pH	0,3	0,3	0,3	0,3
Hydroseal G400H	Coupe hydrocarbonée	7	7	7	7
Calcilit Extra	charge	12,8	12,8	12,8	12,8
Calcilit 9CG	charge	43,6	43,6	43,6	43,6
<b>PROPRIETES</b>					
<b>Aspect</b>		Moyen	Bon	Bon	Bon
<b>Ressuage</b>		Oui	Oui	Non	Non
<b>Séchage de la surface</b>		Sèche	Sèche	Sèche	Sèche
<b>Viscosité</b>		Elevée	Elevée	Moyenne	Moyenne

\*Acronal V278 : 65% de matière active en dispersion aqueuse.

10 Une réponse positive au test de ressuage conduit à exclure le copolymère testé. Ainsi, seules les compositions 3 et 4 comprenant respectivement les copolymères XP 1936 et XP 1937 sont conservés dans la suite du plan d'expérience. On note par ailleurs que les compositions 3 et 4 permettent d'obtenir un aspect homogène et lisse et une surface sèche après 24 heures.

#### Deuxième série de test :

15 Dans une deuxième série de tests, les copolymères XP 1934, XP 1935, XP 1936 et XP1937 ont été mis en mélange dans des compositions de mastics acryliques.

Chaque composition comprend une teneur de 1.15% en poids de dispersion aqueuse de chacun des 2 copolymères en mélange de manière à obtenir une teneur totale de 2,3% en

copolymère, égale à celle de la première série de tests. Les autres constituants de la composition sont les mêmes que ceux de la première série de test et dans les mêmes proportions que celles du tableau 1.

5 Le tableau 2 regroupe les formulations des constituants des 6 compositions de mastics acryliques et les résultats de l'évaluation du ressuage, du séchage et de la viscosité de chacune de ces 6 compositions.

Tableau 2

<b>COMPOSITIONS</b>				
<b>Constituants</b>	<b>Composition 5 (% en poids) Comparative</b>	<b>Composition 6 (% en poids) Selon l'invention</b>	<b>Composition 7 (% en poids) Selon l'invention</b>	<b>Composition 8 (% en poids) Selon l'invention</b>
Acronal V278*	34,0	34,0	34,0	34,0
XP 1934	1,15			
XP 1935	1,15	1,15	1,15	
XP 1936		1,15		1,15
XP 1937			1,15	1,15
NaOH (c=10%)	0,3	0,3	0,3	0,3
Hydroseal G400H	7	7	7	7
Calcilit Extra	12,8	12,8	12,8	12,8
Calcilit 9CG	43,6	43,6	43,6	43,6
<b>PROPRIETES</b>				
<b>Séchage de la surface</b>	Sèche	Sèche	Sèche	Sèche
<b>Ressuage</b>	Oui	Non	Non	Non
<b>Viscosité</b>	Augmentation	Augmentation	Augmentation	Pas d'augmentation

\*Acronal V278 : 65% de matière active en dispersion aqueuse.

10

On constate que la composition 5 qui met en œuvre un mélange de copolymères XP 1934 et XP 1935 conduit à un ressuage, ce qui rend le mélange inapproprié pour l'application. L'ensemble des autres compositions conduit à une absence de ressuage. Toutes ces compositions mettent en œuvre un copolymère XP1936 et/ou XP1937. Les meilleurs résultats sont obtenus avec la

combinaison de copolymères XP 1936 et XP 1937. Aucun ressuage, aucun défaut de séchage ou d'augmentation de viscosité ne sont constatés.

### Troisième série de tests :

5 Dans une troisième série de tests, la composition comprenant le mélange de copolymère XP 1936 et XP 1937, présentant les meilleurs résultats dans la deuxième série de tests, a été évaluée en faisant varier la teneur de chacun des deux polymères dans des proportions allant de 60/40 à 40/60.

10 Les tableaux 3, 4 et 5 regroupent les teneurs en poids de matériaux mis en œuvre par rapport au poids total de chaque composition ainsi que les résultats d'évaluation des propriétés de chacune des compositions.

Les propriétés évaluées sont : l'aspect de la composition, le séchage de la surface après 24 heures et le ressuage selon le même mode que lors des 2 premières séries de test.

15 Dans le tableau 3 les teneurs en copolymères XP 1936 et XP1937 varient de 0.2% respectivement de façon croissante et décroissante de manière à garder constante la teneur globale en copolymère à 2.3% en poids de dispersion de copolymère par rapport au poids total de la composition.

Tableau 3

COMPOSITIONS							
Constituants	Composition 9	Composition 10	Composition 11	Composition 12	Composition 13	Composition 14	Composition 15
XP 1936	0.55	0.75	0.95	1.35	1.15	1.55	1.75
XP 1937	1.75	1.55	1.35	0.95	1.15	0.75	0.55
NaOH (10%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Hydroseal G400H	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
Calcilit Extra	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8
Calcilit 9CG	43.6	43.6	43.6	43.6	43.6	43.6	43.6
Acronal V278*	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0
PROPRIETES							
Aspect	bon	bon	bon	bon	bon	bon	bon
Séchage de la surface	Sèche	Sèche	Sèche	Sèche	Sèche	Sèche	Sèche
Ressuage	non	non	non	non	non	non	non

\*Acronal V278 : 65% de matière active en dispersion aqueuse.

Toutes les compositions 9 à 15 de mastics acryliques présentent de bonnes propriétés, à savoir un aspect lisse et homogène avant application, un séchage adéquat après 24 heures et une absence de ressuage.

5

Dans le tableau 4 les teneurs en copolymères XP 1936 et XP1937 sont strictement équivalentes en poids de dispersion de copolymère par rapport au poids total de la composition. Le poids total des constituants est ajusté par la variation de la teneur en calcite 9GC.

10

Tableau 4

COMPOSITIONS							
Constituants	Compo- sition 16	Compo- sition 17	Compo- sition 18	Compo- sition 19	Compo- sition 20	Compo- sition 21	Compo- sition 22
XP 1936	1.05	1.15	1.25	1.35	1.45	1.55	1.65
XP 1937	1.05	1.15	1.25	1.35	1.45	1.55	1.65
NaOH (10%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Hydroseal G400H	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
Calcilit Extra	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8
Calcilit 9CG (qsp)	43.8	43.6	43.4	43.2	43.0	42.8	42.6
Acronal V278*	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0
PROPRIETES							
Aspect	bon	bon	bon	bon	bon	bon	bon
Séchage de la surface	Sèche	Sèche	Sèche	Sèche	Sèche	Sèche	Sèche
Ressuage	Faible ressuage	non	non	non	non	non	Faible ressuage

\*Acronal V278 : 65% de matière active en dispersion aqueuse.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec la composition comprenant de 1.15% à 1.55% en poids de chacun des copolymères XP 1936 et XP 1937. La composition comprend donc un poids total allant de 2.3 à 2.9% de dispersion de copolymères par rapport au poids total de la composition.

15

Dans le tableau 5 les teneurs en polymères XP 1936 et XP 1937 varient de 0.1 % respectivement de façon décroissante et croissante de manière à garder constante la teneur globale en dispersion de copolymère à 2.9% en poids par rapport au poids total de la composition.

5

Tableau 5

<b>COMPOSITIONS</b>						
	<b>Composition 23</b>	<b>Composition 24</b>	<b>Composition 25</b>	<b>Composition 26</b>	<b>Composition 27</b>	<b>Composition 28</b>
XP 1936	1.55	1.65	1.75	1.35	1.25	1.15
XP 1937	1.35	1.25	1.15	1.55	1.65	1.75
NaOH (10%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Hydroseal G400H	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
Calcilit Extra	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8
Calcilit 9CG	43.6	43.6	43.6	43.6	43.6	43.6
Acronal V278*	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0
<b>PROPRIETES</b>						
<b>Aspect</b>	bon	bon	bon	bon	bon	bon
<b>Séchage de la surface</b>	Sèche	Sèche	Sèche	Sèche	Sèche	Sèche
<b>Ressuage</b>	non	non	non	non	non	non

\*Acronal V278 : 65% de matière active en dispersion aqueuse.

L'ensemble des compositions 23 à 28 présentent de bons résultats à savoir : un aspect lisse et homogène, une surface sèche après 24 heures et une absence de ressuage.

10

#### **Quatrième série de tests :**

Deux formulations de mastic acrylique sont comparées : l'une comprenant la composition selon l'invention et l'autre comprenant un plastifiant phtalate comme référence.

Les exemples suivants décrivent les compositions de mastic acrylique évaluées. Ces compositions comprennent les différentes compositions de plastifiants ci-dessous :

15

- Une composition comprenant les copolymères XP 1936 et XP 1937 produits par la société COATEX en mélange et une coupe hydrocarbonée hydrocraquée telle que l'HYDROSEAL G400H commercialisé par la société TOTAL FLUIDES, exemple selon l'invention A,

- Une composition de di-isodécyl phthalate (ou DIDP) comme référence pour les phtalates tel que le Palatinol N commercialisé par la société BASF, exemple comparatif B.

### Formulation des compositions de mastic acrylique

5 Les tableaux 6 et 7 regroupent les caractéristiques chimiques des constituants des mastics acryliques en phase aqueuse utilisés pour les différentes évaluations ainsi que leur proportion.

Les pourcentages indiqués correspondent au poids en matière commerciale ou au poids de dispersion aqueuse de polymère poids par rapport au poids total de la composition.

Tableau 6 : Composition de l'exemple A selon l'invention

Constituants	% masse	Nature Chimique
Acronal V278*	34,0	Polymère acrylique en dispersion aqueuse
XP 1936	1,45	Copolymère
XP 1937	1,45	Copolymère
NaOH (c=10%)	0,3	Pour ajuster le pH
Hydroseal G400H	7	Coupe hydrocarbonée
Calcilit Extra	12,8	charge
Calcilit 9CG	43	charge

10 \*Acronal V278 : 65% de matière active en dispersion aqueuse.

Tableau 7 : Composition de l'exemple comparatif B

Constituants	% masse	Nature Chimique
Acronal V278*	34,0	Polymère acrylique en dispersion aqueuse
Disponil FES 77	1,0	tensioactif
Dispex N40	0,5	tensioactif
NaOH (c=10%)	0,3	Pour ajuster le pH
Palatinol N (DIDP)	7,0	Plastifiant
Calcilit Extra	12,8	charge
Calcilit 9CG	44,4	charge

\*Acronal V278 : 65% de matière active en dispersion aqueuse.

## Résultats

Les propriétés mécaniques et de compatibilité de chacune des compositions A selon l'invention et B comparative ont été évaluées.

5 Le tableau 8 regroupe les résultats obtenus concernant les propriétés mécaniques pour chacune des deux compositions A et B de mastics acryliques avec comme plastifiant, la composition selon l'invention (exemple A) et la référence phtalate (exemple comparatif B).

Tableau 8

	Composition A Selon l'invention	Composition B comparative
Composition de plastifiant	Selon l'invention	DIDP
Temps de formation de la peau (temps de lissage) (en min)	10-15	10-15
Dureté Shore A après 28 jours à température ambiante (DIN ISO 7619)	19	16
Résistance au cisaillement (application du mastic sur un substrat en bois) EN 281 après 3 jours (en N/mm <sup>2</sup> ) (DIN EN 14293)	0,49	0,43
Module d'élasticité à 100% (film de 2mm) après 28 jours à température ambiante ( en N/mm <sup>2</sup> ) (DIN 53504, S2)	0,30	0,26
Allongement à la rupture après 28 jours à température ambiante (en %) (DIN 53504, S2)	550	600

10 Les résultats des propriétés mécaniques de la composition A comprenant la composition selon l'invention sont aussi bons et comparables à ceux obtenus avec la composition comparative B comprenant le plastifiant phtalates.

15 Le tableau 9 regroupe les résultats de compatibilité pour les différentes compositions A et B de mastics acryliques.

5 critères sont évalués pour déterminer les défauts potentiels des 2 compositions A et B :

- Séchage : le durcissement du mastic est évalué au toucher 24 heures après son application,
- Ressuage : Pour évaluer le ressuage, l'application du mastic est faite sur une fiche Bristol de type Exacompta 13308E. Après une durée de 6 jours, la fiche est vérifiée de manière périodique afin  
20 de voir si la coupe hydrocarbonée migre vers la fiche Bristol.
- L'adhésion/cohésion : Le mastic est formulé et appliqué entre 2 surfaces cimentées. L'évolution de la composition est observée visuellement pendant 4 semaines à température ambiante. 3

types de résultat possible : aucun problème, rupture cohésive (le mastic se fend mais ne se décolle pas du ciment), rupture adhésive (le mastic se décolle du ciment).

- 5 - Aptitude à être peint : La composition de mastic est appliquée sur une vitre, après séchage de 24 heures, le mastic est peint avec une peinture acrylique satinée monocouche. La surface peinte est alors évaluée : aucune modification, décoloration, modification de la couleur et/ou craquellement.
- Stabilité au stockage : La stabilité au stockage est évaluée après 4 semaines à 45°C.

Tableau 9

	Composition A Plastifiant selon l'invention	Composition B Plastifiant : DIDP
Séchage	oui	oui
Ressuage	non	non
Rupture adhésive/cohésive	non	non
Aptitude à la peinture	oui	oui
Stabilité au stockage	oui	oui

10

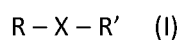
On remarque que la formulation de mastic acrylique comprenant la composition selon l'invention ne présente aucun ressuage ou migration en surface de la coupe hydrocarbonée comprise dans la composition.

- 15 De plus, Les propriétés mécaniques et de compatibilité du mastic acrylique comprenant la composition selon l'invention sont aussi bonnes voire meilleures que celles d'un mastic comprenant la référence phtalates en tant que plastifiant.

**REVENDEICATIONS**

## 1. Composition comprenant :

- 5 a) au moins une coupe hydrocarbonée d'origine pétrolière ou issue de la conversion de la biomasse, et
- b) au moins un copolymère résultant de la copolymérisation de :
- au moins un monomère choisi parmi : l'acide acrylique et l'un quelconque de ses sels,
  - éventuellement au moins un monomère choisi parmi : l'acide méthacrylique et l'un quelconque de ses sels,
- 10 - au moins un monomère choisi parmi les monomères de formule (I) :



selon laquelle :

- R représente une fonction insaturée polymérisable,
- R' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
- 15 - X représente une structure comportant n unité(s) d'oxyde d'éthylène OE et m unité(s) d'oxyde de propylène OP,
- m et n sont 2 entiers allant de 0 à 150, dont un au moins est non nul.

- 20 2. Composition selon la revendication 1 qui comprend une teneur en coupe hydrocarbonée (a) allant de 60 à 90%, de préférence de 65 à 85% et plus préférentiellement de 70 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition.

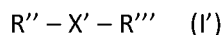
- 25 3. Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle la coupe hydrocarbonée (a) est une coupe hydrocarbonée déaromatisée.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la coupe hydrocarbonée (a) présente l'une ou plusieurs des propriétés suivantes :
- une température d'ébullition allant de 200 à 420 °C, selon la norme ASTM D86.
  - une viscosité cinématique à 40°C allant de 2 à 20 mm<sup>2</sup>/s, selon la norme ASTM D445.
  - 30 - un point d'écoulement allant de -45 à +10 °C, selon la norme ASTM D97.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la coupe hydrocarbonée (a) comprend une teneur en poids par rapport au poids total de la coupe hydrocarbonée (a) :

- en paraffines allant de 60 à 99 %,
  - en naphènes allant de 1 à 40 %,
  - en composés aromatiques inférieure ou égale à 300 ppm.
- 5 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui comprend une teneur en copolymère (b) allant de 10 à 40% en poids, de préférence de 15 à 35% et plus préférentiellement de 20 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 10 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle m et n sont deux entiers choisis dans le groupe allant de 1 à 150.
- 15 8. Composition selon l'une des quelconque des revendications précédentes, qui comprend au moins un copolymère (b) résultant de la copolymérisation d'un ensemble de monomères constitués de, en poids par rapport au poids total de monomères :
- au maximum 20 % d'au moins un monomère choisi parmi : l'acide acrylique et l'un quelconque de ses sels,
  - de 0 à 10 % de monomères choisis parmi : l'acide méthacrylique et l'un quelconque de ses sels, et
  - au moins 80 % de monomères de formule (I).
- 20 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui comprend au moins deux copolymères (b) résultant de la copolymérisation d'un ensemble de monomères :
- b1) au moins un copolymère constitué :
- de monomères d'acide acrylique et/ou de l'un quelconque de ses sels,
- 25 - de monomères de formule (I) :
- $$R - X - R' \quad (I)$$
- selon laquelle :
- R représente une fonction insaturée polymérisable,
  - R' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
- 30 - X représente une structure comportant n unité(s) d'oxyde d'éthylène OE et m unité(s) d'oxyde de propylène OP,
- m et n sont 2 entiers allant de 0 à 150, dont un au moins est non nul
- b2) au moins un copolymère constitué de :
- monomères d'acide acrylique et/ou de l'un quelconque de ses sels,

- monomères d'acide méthacrylique et/ou de l'un quelconque de son sel,
- monomères de formule (I') :



selon laquelle :

- 5
- R'' représente une fonction insaturée polymérisable,
  - R''' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
  - X' représente une structure comportant n' unité(s) d'oxyde d'éthylène OE et m' unité(s) d'oxyde de propylène OP,
  - m' et n' sont 2 entiers allant de 0 à 150, dont un au moins est non nul
- 10
10. Composition selon la revendication précédente, dans laquelle:
- le copolymère b1) présente une masse moléculaire Mw allant de 20 000 à 80 000 g/mol, et
  - le copolymère b2) présente une masse moléculaire Mw supérieure ou égale à 500 000 g/mol.
- 15
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui comprend une teneur en phtalates inférieure ou égale à 1% en poids par rapport au poids total de la composition.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes qui est une composition de plastifiant pour mastics et adhésifs acryliques.
- 20
13. Composition de mastic acrylique comprenant une teneur en poids de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 allant de 1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition de mastic.
- 25
14. Composition de mastic selon la revendication 13 comprenant, en poids par rapport au poids total de la composition :
- 0 à 60 % d'au moins une charge,
  - 10 à 88 % d'au moins un polymère ou copolymère acrylique en dispersion aqueuse,
  - 10 à 40 % d'eau,
- 30
- 1 à 5 % d'au moins un tensioactif,
  - 1 à 20 % d'au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.
15. Composition d'adhésif acrylique comprenant une teneur en poids de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 allant de 1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition d'adhésif.
- 35

16. Composition d'adhésif selon la revendication 15 comprenant, en poids par rapport au poids total de la composition :
- 0 à 60 % d'au moins une charge et/ou d'au moins une résine tackifiante,
  - 5 - 10 à 88 % d'au moins un polymère ou copolymère acrylique en dispersion aqueuse,
  - 10 à 40 % d'eau,
  - 1 à 5 % d'au moins un tensioactif,
  - 1 à 20 % d'au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.
- 10 17. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans des mastics et des adhésifs acryliques.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 814674  
FR 1558383

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 2014/096622 A1 (COATEX SAS [FR]) 26 juin 2014 (2014-06-26) * revendications 1,2,4,8; tableaux 1,2 * -----	1-16	C08K5/01 C08L51/08 C09K3/10 C08L33/02 C09J133/02
X	FR 3 010 409 A1 (TOTAL MARKETING SERVICES [FR]) 13 mars 2015 (2015-03-13) * revendications; tableau 2 * -----	1-17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08K C09J C09K C08L C08F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 mars 2016		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			

1

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1558383 FA 814674**

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 **23-03-2016**

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 2014096622 A1	26-06-2014	AU 2013366262 A1	11-06-2015
		CA 2895823 A1	26-06-2014
		CN 104870554 A	26-08-2015
		EP 2935457 A1	28-10-2015
		FR 3000084 A1	27-06-2014
		KR 20150097720 A	26-08-2015
		US 2014178485 A1	26-06-2014
		WO 2014096622 A1	26-06-2014
-----			
FR 3010409 A1	13-03-2015	FR 3010409 A1	13-03-2015
		WO 2015036389 A1	19-03-2015
-----			