

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

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

3 020 814

②1 N° d'enregistrement national : **14 54167**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 J 7/04** (2013.01), **B 05 D 3/10**, **C 11 D 7/50**,
C 09 D 133/12

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 **Date de dépôt** : 08.05.14.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 13.11.15 Bulletin 15/46.

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

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

Demande(s) d'extension :

⑦1 **Demandeur(s)** : SOLVAY SA Société anonyme — BE.

⑦2 **Inventeur(s)** : FRINGANT CHRISTOPHE.

⑦3 **Titulaire(s)** : SOLVAY SA Société anonyme.

⑦4 **Mandataire(s)** : CABINET GERMAIN ET MAUREAU
Société civile.

⑤4 **PROCEDE DE TRAITEMENT D'OBJETS EN UNE COMPOSITION POLYMERIQUE COMPRENANT UN POLYMERE DU CHLORURE DE VINYLE.**

⑤7 Procédé de traitement d'un objet en une composition polymérique comprenant un polymère du chlorure de vinyle qui comprend dans l'ordre

une étape de nettoyage selon laquelle on nettoie la surface de l'objet au moyen d'une solution de nettoyage ne comprenant pas de peroxyde organique, comprenant au moins un solvant organique choisi parmi les esters d'acide carboxylique, l'acétone, la cyclohexanone, le THF, les mélanges de N,N-diméthyl-octanamide et de N,N-diméthyl-décanamide, et les mélanges de ceux-ci, et qui est liquide dans les conditions de nettoyage;

une étape optionnelle de rinçage selon laquelle on rince optionnellement la surface de l'objet obtenu à l'issue de l'étape de nettoyage; et

une étape de protection selon laquelle on enduit la surface de l'objet obtenu au moyen d'une solution filmogène comprenant un solvant et un polymère soluble dans ce solvant.

FR 3 020 814 - A1



Procédé de traitement d'objets en une composition polymérique
comprenant un polymère du chlorure de vinyle

La présente invention concerne un procédé de traitement d'objets en une composition polymérique comprenant un polymère du chlorure de vinyle, en particulier de tels objets qui ont vieillis naturellement en surface.

Il est connu que la coloration de la surface d'objets en une composition polymérique comprenant un polymère du chlorure de vinyle (PVC), qui, au cours de leur utilisation, ont été exposés ou mis en contact avec une source dégradante telle que la chaleur, le froid, la lumière artificielle, la lumière solaire, l'obscurité, la pluie, le brouillard, l'humidité de l'air ambiant, une solution solvante, une solution détergente, peut vieillir naturellement en évoluant sensiblement par rapport à la coloration qu'avait la surface des objets neufs.

En particulier, on sait que la surface, initialement blanche, d'objets, notamment de profilés, en une composition polymérique comprenant du PVC et du dioxyde de titane, soumis à l'action de la lumière solaire, peut évoluer vers le jaune, le rouge, le rose ou le brun.

L'évolution de la coloration résulte de la dégradation du PVC, suivant des mécanismes complexes et méconnus, qui dépendent non seulement de la nature et de l'intensité des sources dégradantes mais aussi de la nature et des quantités de chacune des substances contenues dans la composition polymérique, en particulier du dioxyde de titane.

Un cas notoire est l'évolution vers une coloration à dominante rose de la surface, initialement blanche, de profilés en une composition polymérique comprenant un PVC et du dioxyde de titane. Ce phénomène, connu sous le nom de «rosissement», est souvent observé sur des profilés qui n'ont pas encore atteint leur durée de vie ordinaire (à savoir, au moins 10 ans), mais qui ont été exposés à la lumière solaire dans des conditions de faible ensoleillement et de forte humidité. Lorsque de telles conditions climatiques sont rencontrées dans une zone géographique donnée, le rosisement peut toucher un pourcentage élevé des profilés qui ont été posés dans cette zone.

Une solution à ce problème de rosisement a été proposée par la demande WO 2003/025050 A1 qui décrit un procédé de traitement d'objets en une composition polymérique comprenant du PVC vieillis naturellement en surface

qui comprend une étape selon laquelle on traite, à l'air ambiant, la surface des objets au moyen d'une solution organique comprenant un peroxyde organique, en particulier un peracide organique dont l'acide peracétique, et un solvant organique qui est un agent conduisant au gonflement du PVC, en particulier le dichlorométhane.

La solution organique utilisée dans le procédé présenté par la demande WO 2003/025050 A1 présente néanmoins l'inconvénient de faire appel à du dichlorométhane qui ne répond plus aux réglementations environnementales qui ont évoluées depuis lors. Elle présente également l'inconvénient de faire appel à un peroxyde organique, en particulier à l'acide peracétique, ayant pour conséquence qu'elle se caractérise par une durée de vie limitée dans le temps et ne peut donc pas être conservée pendant un laps de temps très long.

En outre, avec le remplacement des stabilisants au plomb par des stabilisants de type calcium-zinc pour la stabilisation des compositions de PVC, on a vu apparaître d'autres phénomènes de mauvais vieillissement dont les mécanismes se différencient de ceux pour lesquels les précédents développements avaient été réalisés.

Ainsi, on a constaté que la surface, initialement blanche, d'objets en une composition PVC stabilisée de cette manière, jaunit au cours du temps et que celle d'autres objets, initialement foncée, notamment de coloris marron ou gris foncé, blanchit au cours du temps.

Il reste néanmoins toujours la solution de repeindre la surface pour remédier au problème d'évolution de la coloration de la surface d'objets vieillis naturellement. Cette solution présente néanmoins plusieurs inconvénients. Tout d'abord, le polymère dégradé n'est ni "réparé" ni retiré des objets. Ensuite, il n'est pas possible de garantir la stabilité de la coloration des objets peints. Enfin, ceux-ci sont fragilisés par la peinture elle-même.

Une autre solution est de procéder à l'abrasion de la couche des objets dont la coloration s'est dégradée par vieillissement naturel, puis de repolir les objets. Ce procédé est néanmoins coûteux en main d'œuvre. En outre, il s'applique difficilement dans les coins et sur les dormants au voisinage des murs et sa réalisation fine demande du personnel affûté. Par ailleurs, la tenue au vieillissement des objets abrasés et repolis est médiocre.

En définitive, le seul moyen fiable pour remédier au problème des objets vieillis naturellement en surface est alors leur remplacement pur et simple mais cette opération entraîne des débours importants. En outre, le fait de devoir

remplacer prématurément des objets en PVC nuit à son image, tout particulièrement dans des applications où une longue durée de vie est souvent exigée, comme c'est le cas dans le domaine du bâtiment.

Il reste donc un besoin d'identifier une solution pour restaurer la coloration de la surface d'objets en une composition polymérique comprenant du PVC, en particulier de tels objets vieillis naturellement en surface, qui ne présente pas les inconvénients présentés par les procédés de l'art antérieur.

La présente invention vise à pallier les inconvénients précités en proposant un procédé permettant le traitement d'un objet en une composition polymérique comprenant du PVC, en particulier d'un tel objet vieilli naturellement en surface.

A cet effet, l'invention concerne un procédé de traitement d'un objet en une composition polymérique comprenant un polymère du chlorure de vinyle, en particulier un tel objet vieilli naturellement en surface, qui comprend dans l'ordre

- une étape de nettoyage selon laquelle on nettoie la surface de l'objet au moyen d'une solution de nettoyage ne comprenant pas de peroxyde organique, comprenant au moins un solvant organique choisi parmi les esters d'acide carboxylique, l'acétone, la cyclohexanone, le tétrahydrofurane, les mélanges de N,N-diméthyl-octanamide et de N,N-diméthyl-décaneamide, et les mélanges de ceux-ci, et qui est liquide dans les conditions de nettoyage;
- une étape optionnelle de rinçage selon laquelle on rince optionnellement la surface de l'objet obtenu à l'issue de l'étape de nettoyage; et
- une étape de protection selon laquelle on enduit la surface de l'objet obtenu au moyen d'une solution filmogène comprenant un solvant et un polymère soluble dans ce solvant.

L'objet traité par le procédé selon l'invention peut être n'importe quel objet en une composition polymérique comprenant du PVC, en particulier un tel objet qui est vieilli naturellement en surface.

Les objets traités par le procédé selon l'invention sont avantageusement des objets formés, mis en œuvre, finis ou semi-finis. Ils ne sont avantageusement ni des compositions, ni des poudres, ni des granules.

A titre d'exemples d'objets qui peuvent être traités par le procédé selon l'invention, on peut citer les tubes et les raccords, les profilés, les plaques et les pièces injectées.

Le procédé selon l'invention convient particulièrement bien pour traiter des plaques et des profilés. Il convient tout particulièrement bien pour traiter des profilés.

5 A titre d'exemples de profilés, on peut citer les profilés en tant que tels et les profilés assemblés pour fabriquer des objets finis, comme les portes (dont les portes de garage), les châssis de fenêtres, les volets (comme les volets battants, les volets roulants et les persiennes), les revêtements muraux et les bardages, les clôtures et les profilés d'ameublement ainsi que les systèmes de toiture (tels les gouttières).

10 En qualifiant un objet (utilisé indifféremment au singulier ou au pluriel dans le texte de la présente demande) de « vieilli naturellement en surface », on entend signifier qu'il s'agit d'un objet, que l'on peut qualifier d'usagé, dont la surface a, durant l'utilisation de l'objet, été exposée à ou a été mise en contact
15 avec une source dégradante telle que la chaleur, le froid, la lumière artificielle, la lumière solaire, l'obscurité, la pluie, le brouillard, l'humidité de l'air ambiant, une solution solvante ou une solution détergente.

Le procédé selon l'invention convient particulièrement bien pour traiter les objets en une composition polymérique comprenant du PVC et vieillis
20 naturellement en surface avec la conséquence particulière quant à leur aspect telle qu'explicitée ci-après.

Le procédé selon l'invention convient particulièrement bien pour traiter de tels objets vieillis naturellement en surface, en ce qu'au moins une partie de leur surface a une coloration différente de celle qu'avait la même partie desdits objets lorsqu'ils étaient neufs, juste après avoir été mis en œuvre.

25 Par coloration différente, on entend signifier que l'écart colorimétrique global dans l'espace CIELAB[®] (1976) :

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L^*_v - L^*_n)^2 + (a^*_v - a^*_n)^2 + (b^*_v - b^*_n)^2}$$

30 entre la coloration de la partie de la surface qui a vieilli et celle de la même partie lorsque l'objet était neuf, est supérieur à 51 ; L* est la luminance, a* est la chromaticité selon l'axe vert-rouge et b* est la chromaticité selon l'axe jaune-bleu ; l'indice v sous L*, a* et b* fait référence à la partie de la surface qui a vieilli, tandis que l'indice n fait référence à la même partie lorsque l'objet était
35 neuf.

Le procédé selon l'invention convient tout particulièrement bien pour traiter de tels objets vieillis naturellement en surface, en ce qu'au moins une

partie de leur surface, qui était blanche lorsque ces objets étaient neufs, a acquis une coloration à dominante jaune, orange, marron, rose, rouge, brune ou grise.

Le procédé selon l'invention convient également tout particulièrement bien pour traiter de tels objets vieillis naturellement en surface, en ce qu'au moins une
5 partie de leur surface, qui était colorée lorsque ces objets étaient neufs, a subi un phénomène de blanchiment lors du vieillissement.

Le procédé selon l'invention peut néanmoins aussi convenir pour traiter des objets en une composition polymérique comprenant du PVC qui ne sont pas
10 nécessairement vieillis naturellement en surface comme définis ci-dessus, comme par exemple juste après leur réalisation ou après un temps d'utilisation relativement court, notamment pour leur donner ou pour restaurer un bon niveau de brillance.

La composition polymérique en laquelle ont été fabriqués les objets traités par le procédé selon l'invention peut être une quelconque composition
15 comprenant un polymère du chlorure de vinyle.

Dans le texte de la présente demande, les termes "polymère", "copolymère" et "homopolymère" sont utilisés indifféremment au singulier et au pluriel.

Par polymère du chlorure de vinyle, on entend désigner, aux fins de la
20 présente invention, tous les polymères contenant avantageusement au moins 50%, de préférence au moins 60%, de manière particulièrement préférée au moins 70%, de manière tout particulièrement préférée au moins 75% et de manière vraiment tout particulièrement préférée au moins 85% en poids d'unités monomériques dérivées du chlorure de vinyle (monomère).

Ces polymères sont donc avantageusement soit des homopolymères du
25 chlorure de vinyle (contenant 100 % en poids d'unités dérivées du chlorure de vinyle) ou des copolymères du chlorure de vinyle avec un ou plus d'un monomère éthyléniquement insaturé (appelé comonomère) choisi parmi les monomères vinyliques fluorés tels que le fluorure de vinyldène, les esters
30 vinyliques comme l'acétate de vinyle, les monomères acryliques et méthacryliques comme l'acrylate de n-butyle et le méthacrylate de méthyle, les monomères styréniques comme le styrène et les monomères oléfiniques comme l'éthylène, le propylène et le butadiène. Le polymère du chlorure de vinyle est de préférence un homopolymère du chlorure de vinyle ou un copolymère du
35 chlorure de vinyle avec l'acétate de vinyle et de manière particulièrement préférée un homopolymère du chlorure de vinyle.

Le procédé selon l'invention convient tout particulièrement bien pour traiter des objets en une composition polymérique qui comprend, outre un polymère du chlorure de vinyle, un agent stabilisant thermique.

5 A titre d'exemples d'agent stabilisant thermique, on peut citer les sels, organiques ou inorganiques, d'étain, de baryum, de calcium, de cadmium, de zinc et de plomb, ainsi que les oxydes et les hydroxydes de ces métaux.

Le procédé selon l'invention convient tout particulièrement bien lorsque l'agent stabilisant thermique est choisi parmi les agents stabilisants thermiques qui contiennent du plomb et ceux qui contiennent du calcium et du zinc.

10 La composition polymérique peut notamment comprendre, outre les composants susmentionnés, des additifs usuels de compositions polymériques tels que les plastifiants, les agents renforçant au choc, les charges, les pigments dont notamment le dioxyde de titane, les lubrifiants internes, les lubrifiants externes, les diluants, les agents régulateurs de viscosité, les agents moussants, 15 les agents fongicides, les agents bactéricides.

Le procédé de traitement selon l'invention comprend une étape de nettoyage selon laquelle on nettoie la surface de l'objet au moyen d'une solution de nettoyage comprenant au moins un solvant organique choisi parmi les esters d'acide carboxylique, l'acétone, la cyclohexanone, le THF, les mélanges de N,N- 20 diméthyl octanamide et de N,N-diméthyl décaneamide, et les mélanges de ceux-ci, et qui est liquide dans les conditions de nettoyage.

Par l'expression «au moins un solvant organique», on entend désigner, aux fins de la présente invention, que la solution de nettoyage comprend un ou plusieurs des solvants organiques cités ci-dessus.

25 Avantageusement, la solution de nettoyage ne comprend pas d'hydrocarbure chloré, de préférence pas de dichlorométhane, à titre de solvant organique.

Par l'expression «liquide dans les conditions de nettoyage», on entend désigner, aux fins de la présente invention, que le solvant organique est à l'état 30 liquide dans les conditions de nettoyage.

Cette étape de nettoyage consiste avantageusement en une dissolution superficielle de la surface de PVC, en particulier vieillie naturellement.

Les solvants organiques mentionnés présentent ainsi avantageusement une affinité chimique avec le PVC. Cette affinité chimique peut être mise en 35 évidence par un test simple consistant à déposer sur un objet en PVC une goutte du solvant organique à tester, à laisser ce solvant en contact pendant 5 minutes, à

essuyer l'excédent et à vérifier si le solvant a conduit à un ramollissement de la surface et si celle-ci présente un toucher collant.

Les mélanges de N, N-diméthyl-octanamide et de N,N-diméthyl-décanamide sont avantageusement des produits commerciaux comme notamment le produit commercial RHODIASOLV[®] ADMA810.

La solution de nettoyage comprend de préférence au moins un ester d'acide carboxylique choisi parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, les esters d'acide dicarboxylique (de préférence les mélanges d'adipate de diméthyle, de glutarate de diméthyle et de succinate de diméthyle, les mélanges d'adipate de diisobutyle, de glutarate de diisobutyle et de succinate de diisobutyle et le 2-méthylpentanedioate de diméthyle), le 5-(diméthylamino)-2-méthyl-5-oxopentanoate de méthyle et les mélanges de ceux-ci.

Les mélanges d'adipate de diméthyle, de glutarate de diméthyle et de succinate de diméthyle sont avantageusement des produits commerciaux comme notamment le produit commercial RHODIASOLV[®] RDPE.

Les mélanges d'adipate de diisobutyle, de glutarate de diisobutyle et de succinate de diisobutyle sont avantageusement des produits commerciaux comme notamment le produit commercial RHODIASOLV[®] DIB.

Le 2-méthylpentanedioate de diméthyle est avantageusement un produit commercial tel le produit commercial RHODIASOLV[®] IRIS.

Le 5-(diméthylamino)-2-méthyl-5-oxopentanoate de méthyle est avantageusement un produit commercial tel le produit commercial RHODIASOLV[®] POLARCLEAN.

Outre le solvant organique, chacun de ces produits commerciaux peut comprendre d'autres composés chimiques, comme par exemple du méthanol.

La solution de nettoyage comprend de manière particulièrement préférée au moins un ester d'acide carboxylique choisi parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, le 5-(diméthylamino)-2-méthyl-5-oxopentanoate de méthyle, tel le produit commercial RHODIASOLV[®] POLARCLEAN, et les mélanges de ceux-ci.

La solution de nettoyage comprend de manière tout particulièrement préférée au moins de l'acétate d'éthyle. Elle peut comprendre en outre au moins un autre ester d'acide carboxylique liquide dans les conditions de nettoyage tel que par exemple l'acétate de butyle et/ou du 5-(diméthylamino)-2-méthyl-5-oxopentanoate de méthyle, tel le produit commercial RHODIASOLV[®] POLARCLEAN.

Par acétate de butyle, on entend désigner, aux fins de la présente invention, aussi bien l'acétate de n-butyle que l'acétate de sec-butyle, que l'acétate de tert-butyle et que leurs mélanges.

5 Selon une première variante, la solution de nettoyage comprend uniquement de l'acétate d'éthyle.

Selon une seconde variante, la solution de nettoyage comprend de l'acétate d'éthyle et du 5-(diméthylamino)-2-méthyl-5-oxopentanoate de méthyle.

10 Selon cette seconde variante, la solution de nettoyage comprend alors avantageusement de 25 à 75% en volume d'acétate d'éthyle et de 75 à 25 % en volume de 5-(diméthylamino)-2-méthyl-5-oxopentanoate de méthyle. Elle comprend de préférence de 40 à 60% en volume d'acétate d'éthyle et de 60 à 40 % en volume de 5-(diméthylamino)-2-méthyl-5-oxopentanoate de méthyle. La solution de nettoyage comprend de manière particulièrement préférée 60% en volume d'acétate d'éthyle et 40% en volume de 5-(diméthylamino)-2-méthyl-5-oxopentanoate de méthyle. Ce dernier composé est de manière particulièrement préférée le composé commercial RHODIASOLV[®] POLARCLEAN dont le composant principal est le 5-(diméthylamino)-2-méthyl-5-oxopentanoate de méthyle.

20 La préparation de la solution de nettoyage est réalisée avantageusement en mélangeant les constituants de la solution de manière à obtenir un liquide homogène. Tout procédé de mélange connu de l'homme du métier peut être utilisé.

25 La solution de nettoyage ne comprend pas de peroxyde organique, avantageusement pas de peracide organique et préférentiellement pas d'acide peracétique.

30 Avantageusement, le procédé selon l'invention comprend une étape de dépoussiérage avant l'étape de nettoyage. Cette étape de dépoussiérage est de préférence réalisée au moyen d'un tissu/chiffon sec et/ou en lavant au moyen d'une eau savonneuse. Le procédé selon l'invention comprend de préférence une étape de dépoussiérage avant l'étape de nettoyage.

Le nettoyage de la surface de l'objet consiste avantageusement à faire diffuser la solution de nettoyage dans la couche superficielle de l'objet.

35 Le nettoyage consiste de préférence à enduire/imprégner la surface de l'objet au moyen de la solution de nettoyage. La solution de nettoyage est ensuite avantageusement éliminée par essuyage.

L'enduction/l'imprégnation de la surface de l'objet au moyen de la solution de nettoyage peut être effectuée par des mouvements à sens unique ou de va-et-vient. En outre, elle est avantageusement effectuée en frottant la surface.

5 L'enduction/l'imprégnation de la surface de l'objet au moyen de la solution de nettoyage peut être effectuée par tout moyen approprié, par exemple au moyen d'un tissu ou d'un non-tissé. De préférence, elle est effectuée au moyen d'un tissu ou d'un non-tissé, avantageusement imbibé avec la solution de nettoyage.

10 Lorsque la forme des objets à traiter le permet, le tissu peut être fixé à un outil d'enduction. Celui-ci comprend avantageusement une plaquette rigide, qui supporte le tissu, et une poignée.

15 Le traitement de nettoyage est avantageusement réalisé sur l'entièreté de la surface de l'objet qui a été exposée à une source dégradante ou a été mise en contact avec une telle source. Ceci vaut même si seulement une partie de la surface exposée à une coloration différente de celle qu'avait la surface de l'objet lorsqu'il était neuf, juste après avoir été mis en oeuvre. A titre d'exemple, si les objets sont des châssis de fenêtre, leur face extérieure a avantageusement été exposée dans son entièreté à la lumière solaire ; le traitement de nettoyage porte alors avantageusement sur l'entièreté de la face extérieure de ces châssis, même
20 si seulement une partie de cette face extérieure présente une altération de la coloration.

Le nettoyage est avantageusement effectué au moins jusqu'à ce que la totalité de la surface à traiter soit mouillée par la solution de nettoyage et jusqu'à la restauration d'une coloration uniforme et proche du coloris initial.

25 Il peut être nécessaire d'appliquer plusieurs fois successivement le traitement au moyen de la solution de nettoyage pour restaurer stablement la coloration.

La température de l'air ambiant dans lequel on traite la surface des objets au moyen de la solution de nettoyage est avantageusement inférieure à 40°C, de préférence inférieure à 35°C, et de manière particulièrement préférée inférieure à 30°C. En outre, elle est avantageusement supérieure à 0°C, de préférence supérieure 10°C et de manière particulièrement préférée supérieure à 15°C.

L'étape de rinçage du procédé selon l'invention est optionnelle. Avantageusement, l'étape de rinçage est effectuée. Elle peut être effectuée par
35 tout moyen connu. Elle est néanmoins avantageusement effectuée et elle l'est au moyen d'acétate d'éthyle. Celui-ci peut être appliqué par tout moyen connu. De

préférence, l'étape de rinçage est effectuée au moyen d'un tissu ou d'un non tissé imbibé d'acétate d'éthyle.

Après l'étape de rinçage, une étape de séchage, notamment pour enlever l'acétate d'éthyle utilisé lors de l'étape de rinçage, peut être réalisée ou non en fonction des conditions externes. Ainsi, si la température externe est basse, il peut être requis soit d'attendre un peu afin que le séchage s'opère soit d'accélérer celui-ci par tout moyen connu. Par contre, si la température externe est plus élevée, le séchage peut être immédiat et il peut ne pas être requis de réaliser une étape de séchage spécifique.

Selon l'étape de protection du procédé selon l'invention, on enduit la surface de l'objet obtenu au moyen d'une solution filmogène comprenant un solvant et un polymère soluble dans ce solvant.

Par l'expression «on enduit», on entend désigner toute action qui permet de déposer la solution de protection sur la surface de l'objet afin d'obtenir un film protecteur après séchage, que ce soit une enduction ou une imprégnation.

L'enduction/l'imprégnation de la surface de l'objet au moyen de la solution de protection peut être effectuée par tout moyen approprié, par exemple au moyen d'un pinceau, d'une brosse, d'un tissu ou d'un non-tissé. De préférence, elle est effectuée au moyen d'un tissu ou d'un non-tissé, avantageusement imbibé avec la solution de protection.

Le solvant de la solution filmogène est avantageusement choisi parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle et les mélanges de ceux-ci comprenant un rapport acétate d'éthyle/acétate de butyle compris entre 100/0 et 0/100.

Le solvant est de préférence l'acétate de butyle.

Le polymère soluble peut être tout polymère soluble pour autant qu'il conduise à l'obtention d'une solution filmogène présentant une tenue au vieillissement. Le polymère soluble est avantageusement un polymère du méthacrylate de méthyle et de préférence un homopolymère du méthacrylate de méthyle.

La quantité de polymère soluble dans la solution filmogène est avantageusement d'au moins 1, de préférence d'au moins 5 et de manière particulièrement préférée d'au moins 7% en poids par rapport au poids total de la solution filmogène.

La quantité de polymère soluble dans la solution filmogène est avantageusement d'au plus 20, de préférence d'au plus 15 et de manière

particulièrement préférée d'au plus 12% en poids par rapport au poids total de la solution filmogène.

Une quantité de polymère soluble dans la solution filmogène comprise entre 7 et 12% en poids par rapport au poids total de la solution filmogène est
5 tout particulièrement préférée.

Outre le solvant et le polymère soluble, la solution filmogène peut comprendre d'autres ingrédients. Avantageusement, la solution filmogène comprend en outre un agent anti UV.

Par agent anti UV, on entend désigner, aux fins de la présente invention, un
10 agent protégeant contre le rayonnement ultraviolet.

La nature de l'agent anti UV n'est pas critique.

L'agent anti UV est avantageusement choisi parmi les agents complexants comme les complexes du nickel (II) et les phosphites organiques, les phénols et les amines encombrés stériquement comme le butylhydroxytoluène et l'éthylène
15 bis-pipérazinone, et les filtres UV.

Par filtre UV, on entend désigner un agent absorbant le rayonnement ultraviolet. Les filtres UV sont avantageusement des dérivés de la benzophénone, de la benzotriazole, du naphthalène, de l'acide salicylique, de l'acide benzoïque, de l'oxalanilide et des dérivés cétoniques.

A titre d'exemples de filtres UV dérivés de la benzophénone, on peut citer
20 la 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone, la 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxybenzophénone et la 2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophénone.

A titre d'exemples de filtres UV dérivés de la benzotriazole, on peut citer la
25 2-[2'-hydroxy-5-méthylphényl]-benzotriazole et la 2-[2'-hydroxy-3',5'-(di-t-butyl)phényl]-benzotriazole.

A titre d'exemples de filtres UV dérivés du naphthalène, on peut citer le benzolacétométhyl-naphthalène et le furfurylidène-acétométhyl-naphthalène.

A titre d'exemples de filtres UV dérivés de l'acide salicylique, on peut citer le salicylate de phényle, le monobenzoate de résorcinol, le salicylate de p-tert-
30 butylphényle.

A titre d'exemple de filtre UV dérivé de l'oxalanilide, on peut citer la 2-éthyl-2'-éthoxyoxalanilide.

A titre d'exemples de filtres UV dérivés cétoniques, on peut citer la β -méthyl-ombelliférone et la dypnone.

Des substances telles que l'hydroquinone et ses éthers diéthylique et diméthylrique, et le triparachlorophényl-stybine, sont également des filtres UV.
35

De manière particulièrement préférée, l'agent anti UV est choisi parmi les dérivés de la benzophénone et de la benzotriazole.

La quantité d'agent anti UV dans la solution filmogène est avantagement d'au moins 0.1, de préférence d'au moins 0.5 et de manière particulièrement préférée d'au moins 1% en poids par rapport au poids total de la solution filmogène.

La quantité d'agent anti UV dans la solution filmogène est avantagement d'au plus 5, de préférence d'au plus 4 et de manière particulièrement préférée d'au plus 3% en poids par rapport au poids total de la solution filmogène.

Une quantité d'agent anti UV dans la solution filmogène comprise entre 1 et 3% en poids par rapport au poids total de la solution filmogène est tout particulièrement préférée.

Le poids d'agent anti UV qui est retenu à la surface des objets après que le traitement ait été effectué, exprimé en gramme par m², vaut avantagement au moins 0,005, de préférence au moins 0,05 et de manière particulièrement préférée au moins 0,25 ; en outre, il vaut avantagement au plus 50, de préférence au plus 10 et de manière particulièrement préférée au plus 5.

Outre le solvant, le polymère soluble et l'agent anti UV, la solution filmogène peut comprendre d'autres additifs parmi lesquels des agents émulsionnants non ioniques et anioniques et des agents dispersants ; de manière particulièrement préférée, la solution filmogène ne comprend pas de tels additifs.

Dans ce dernier cas, la quantité de solvant dans la solution filmogène est avantagement d'au moins 75, de préférence d'au moins 81 et de manière particulièrement préférée d'au moins 85% en poids par rapport au poids total de la solution filmogène. Elle est avantagement d'au plus 98.9, de préférence d'au plus 94.5 et de manière particulièrement préférée d'au plus 92% en poids par rapport au poids total de la solution filmogène.

Une quantité de solvant dans la solution filmogène comprise entre 85 et 92% en poids par rapport au poids total de la solution filmogène est tout particulièrement préférée.

La préparation de la solution de protection est réalisée avantagement en mélangeant les constituants de la solution de manière à obtenir un liquide homogène. Tout procédé de mélange connu de l'homme du métier peut être utilisé. De préférence, la solution de protection est préparée en introduisant l'agent anti UV et le polymère soluble dans le solvant sous agitation continue. La

température à laquelle la solution de protection est préparée varie avantageusement avec les ingrédients de la solution. De préférence, la solution de protection est préparée à une température modérée comprise entre 25 et 40°C.

Le procédé selon l'invention présente de nombreux avantages.

5 Tout d'abord, il permet de restaurer durablement la coloration de la surface d'objets en une composition polymérique comprenant du PVC, en particulier de tels objets vieillis naturellement en surface. Par "restaurer durablement la coloration", on entend indiquer que celle-ci n'évolue pas dans les mois, voire dans les années, qui suivent le traitement. Le procédé selon l'invention permet
10 également de restaurer un bon niveau de brillance grâce à l'enduction au moyen de la solution filmogène comprenant un polymère.

Ipsa facto, le procédé selon l'invention évite le remplacement pur et simple des objets vieillis naturellement en surface, lequel remplacement est une opération coûteuse et nuisant à l'image du PVC.

15 Ensuite, le procédé selon l'invention est très simple à mettre en oeuvre, y compris par du personnel non spécialisé.

Enfin, il est peu coûteux. La restauration d'un objet ne requiert pas un démontage de l'objet à traiter. Par ailleurs, le coût en matières premières des solutions de traitement est faible.

20 Le procédé selon l'invention présente également le grand avantage d'apporter une solution aux problèmes de vieillissement accidentel des objets, en particulier des profilés, en PVC qui est à la fois conforme aux réglementations environnementales en vigueur et conforme à la diversité des mécanismes qui peuvent être rencontrés.

25 Grâce au procédé selon l'invention, les objets altérés retrouvent leur coloration initiale et sont protégés de l'exposition aux UV.

Enfin, grâce à la présence de l'agent anti UV dans la solution filmogène, l'objet traité présente une tenue à la lumière et à la chaleur remarquable, supérieure à celle de l'objet neuf.

30 Enfin, par rapport à la solution organique utilisée dans le procédé décrit dans la demande WO 2003/025050 A1, la solution de nettoyage utilisée dans le procédé selon la présente invention présente l'avantage de ne pas faire appel à du dichlorométhane ni à un peroxyde organique présentant les inconvénients précités.

35 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

Exemple 1

Description des objets à traiter.

Le traitement a été effectué sur une menuiserie produite à partir d'une composition en PVC stabilisée au Ca/Zn, plus précisément sur la partie
5 extérieure d'un ouvrant et sur la partie extérieure des dormants initialement blanche présentant après vieillissement de quelques années une coloration anormale (jaunissement jusqu'à une teinte presque marron) sur certaines zones très localisées.

La menuiserie a tout d'abord été dépoussiérée avec un chiffon sec avant
10 traitement.

Préparation de la solution de nettoyage

Composition volumique:

Acétate d'éthyle : 60%

RHODIASOLV[®] POLARCLEAN (5-(diméthylamino)-2-méthyl-5-
15 oxopentanoate de méthyle) : 40%

Ces 2 constituants ont été mélangés de manière à obtenir un liquide homogène.

Application de la solution de nettoyage

L'application a été réalisée avec un non-tissé doux et imbibé de la solution de
20 nettoyage. Plusieurs passages ont été effectués en frottant légèrement, avec renouvellement de l'imprégnation, voire le changement du non-tissé lorsque celui-ci était trop sali, jusqu'à obtention d'un résultat jugé conforme.

Application du solvant de rinçage

Après application du traitement de nettoyage, le profilé a été rincé à
25 plusieurs reprises avec un non tissé imbibé d'acétate d'éthyle. Cette étape a permis de limiter la quantité de solvant peu volatile restant sur le profilé et d'en accélérer le séchage.

Préparation de la solution de protection

30 Composition :

Acétate de n-butyle : 100 g

Agent anti UV TINUVIN[®] 328 : 2 g

Granulés de PMMA PLEXIGLAS[®] 7N: 10 g

Mode opératoire :

35 Introduction de l'agent anti UV TINUVIN[®] 328 et des granulés de PMMA PLEXIGLAS[®] 7N dans l'acétate de n-butyle sous agitation et solubilisation des 2

solides à température modérée (25-40°C) sous agitation continue en remuant avec un agitateur.

Application de la solution de protection

5 L'application a été réalisée avec un non-tissé doux et imbibé de solution de protection. L'application a été réalisée lentement de manière à déposer sur le profilé un film uniforme de la solution, qui a conduit après séchage à un film protecteur.

10 Cette application n'a pas engendré de modification visible à l'œil nu du coloris obtenu après le traitement de nettoyage. Par contre, l'application de la solution de protection a permis d'obtenir un meilleur niveau de brillance du profilé.

15 Après le traitement, la coloration anormale avait disparu et on a observé un retour au coloris blanc initial. Le coloris obtenu après traitement correspondait à celui de la matière qui n'avait jamais été exposée à la lumière naturelle comme le montrent le résultat des mesures colorimétriques, effectuées au moyen du spectrophotomètre MINOLTA CM3610d, ci-dessous.

Le même profilé a aussi été traité en utilisant simplement l'acétate d'éthyle/ RHODIASOLV®POLARCLEAN.

20 Les mesures de coloris sur le profilé avant et après les différents traitements sont reprises dans le tableau suivant :

	L*	a*	b*
Coloris de la face vieillie avant traitement	87.96	-0.46	8.95
Coloris après traitement acétate d'éthyle	90.34	-0.6	3.97
Coloris après traitement mélange acétate d'éthyle/RHODIASOLV®POLARCLEAN	91.04	-0.59	2.28
Coloris de la face non exposée du profilé	90.2	-0.38	2.23

25 Le traitement avec l'acétate d'éthyle a permis de récupérer en grande partie le coloris initial comme l'indique la comparaison de la valeur du L* et celle du b* avec les valeurs équivalentes de la face vieillie avant traitement et celles de la face non exposée du profilé. Le traitement avec le mélange acétate d'éthyle/ RHODIASOLV®POLARCLEAN a permis quant à lui d'améliorer encore plus significativement la valeur de la composante jaune-bleue (valeur du b*).

Exemple 2

30 Le traitement d'un profilé coloré marron produit à partir d'une composition de PVC ayant fortement blanchi après vieillissement a été réalisé selon le mode opératoire détaillé à l'exemple 1 considérant:

- 16 -

- le nettoyage du profilé avec le mélange acétate d'éthyle/
RHODIASOLV®POLARCLEAN 60/40 ;
 - le rinçage du profilé avec l'acétate d'éthyle ; et
 - la protection avec la solution filmogène acétate de n-butyle / PMMA
- 5 PLEXIGLAS® 7N / agent anti UV TINUVIN® 328.

Les mesures de coloris sur le profilé avant et après traitement, effectuées au moyen du spectrophotomètre MINOLTA CM3610d, sont reprises dans le tableau suivant :

	L*	a*	b*
Coloris de la face vieillie avant traitement	66.2	7.9	13.75
Coloris après traitement mélange acétate d'éthyle/ RHODIASOLV®POLARCLEAN	47.23	23.91	22.97
Coloris de la face non exposée du profilé	46.9	23.88	22.83

- 10 Il apparaît des données ci-dessus que le coloris initial du profilé a été intégralement restauré.

Exemple 3

- Le traitement d'un profilé blanc produit à partir d'une composition de PVC stabilisée au plomb et ayant pris une coloration légèrement rose après vieillissement, a été réalisé selon le mode opératoire détaillé à l'exemple 1
- 15 considérant:

- le nettoyage du profilé avec le mélange acétate d'éthyle/
RHODIASOLV®POLARCLEAN 60/40;
 - le rinçage du profilé avec l'acétate d'éthyle; et
 - la protection avec la solution filmogène acétate de n-butyle / PMMA
- 20 PLEXIGLAS® 7N / agent anti UV TINUVIN® 328.

Les mesures de coloris sur le profilé avant et après traitement, effectuées au moyen du spectrophotomètre MINOLTA CM3610d, sont reprises dans le tableau suivant:

	L*	a*	b*
Coloris de la face vieillie avant traitement	92.34	0.63	6.1
Coloris après traitement mélange acétate d'éthyle/RHODIASOLV®POLARCLEAN	95.48	-0.19	3.53
Coloris de la face non exposée du profilé	95.37	-0.13	3.38

- 25 Il apparaît des données ci-dessus que le traitement selon l'invention a permis de restaurer intégralement le coloris initial du profilé.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de traitement d'un objet en une composition polymérique comprenant un polymère du chlorure de vinyle qui comprend dans l'ordre

- 5
- une étape de nettoyage selon laquelle on nettoie la surface de l'objet au moyen d'une solution de nettoyage ne comprenant pas de peroxyde organique, comprenant au moins un solvant organique choisi parmi les esters d'acide carboxylique, l'acétone, la cyclohexanone, le tétrahydrofurane, les mélanges de N,N-diméthyl-octanamide et de N,N-diméthyl-décanamide, et les mélanges de ceux-ci, et qui est liquide dans les conditions de nettoyage;
- 10
- une étape optionnelle de rinçage selon laquelle on rince optionnellement la surface de l'objet obtenu à l'issue de l'étape de nettoyage; et
 - une étape de protection selon laquelle on enduit la surface de l'objet obtenu au moyen d'une solution filmogène comprenant un solvant et un polymère soluble dans ce solvant.

15

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution de nettoyage comprend au moins un ester d'acide carboxylique choisi parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, les esters d'acide dicarboxylique, le 5-(diméthylamino)-2-méthyl-5-oxopentanoate de méthyle et les mélanges de ceux-ci.

20

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la solution de nettoyage comprend de l'acétate d'éthyle et du 5-(diméthylamino)-2-méthyl-5-oxopentanoate de méthyle.

25

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la solution de nettoyage comprend de 25 à 75% en volume d'acétate d'éthyle et de 75 à 25 % en volume de 5-(diméthylamino)-2-méthyl-5-oxopentanoate de méthyle.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'étape de rinçage est effectuée et en ce qu'elle l'est au moyen d'acétate d'éthyle.

- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le solvant de la solution filmogène est l'acétate de butyle.
- 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le polymère soluble est un polymère du méthacrylate de méthyle.
- 5 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que la quantité de polymère soluble dans la solution filmogène est comprise entre 7 et 12% en poids par rapport au poids total de la solution filmogène.
- 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la solution filmogène comprend en outre un agent anti UV.
- 10 10 - Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que la quantité d'agent anti UV dans la solution filmogène est comprise entre 1 et 3% en poids par rapport au poids total de la solution filmogène.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 798212
FR 1454167

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	US 2004/071867 A1 (STUART ALAN [US]) 15 avril 2004 (2004-04-15) * alinéa [0002] - alinéa [0003] * * alinéa [0008] * * alinéa [0021] * * alinéa [0032] - alinéa [0034] * * revendications 1-3; tableau 1 * -----	1,2,6-10	C08J7/04 B05D3/10 C11D7/50 C09D133/12
Y	GB 2 099 331 A (MONTEDISON SPA) 8 décembre 1982 (1982-12-08) * page 1, ligne 5 - ligne 8 * * page 1, ligne 24 - ligne 26 * * page 1, ligne 35 - ligne 37 * * page 2, ligne 58 - ligne 61 * * revendications 1-7 * -----	1,2,6-10	
Y	US 2006/068131 A1 (HANRAHAN KEVIN [US]) 30 mars 2006 (2006-03-30) * alinéa [0025] * * revendication 1; exemple 2 * -----	1,2,8	
Y	US 3 460 961 A (YOUNG RAYMOND H JR ET AL) 12 août 1969 (1969-08-12) * revendication 9 * -----	1,2	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08J C09G
A	US 2014/121148 A1 (WINGET RICHARD [US] ET AL) 1 mai 2014 (2014-05-01) * alinéa [0030] * * alinéa [0035] * * revendications 1,12,13 * -----	1-10	
A	DE 28 08 005 A1 (SOLVAY WERKE GMBH) 30 août 1979 (1979-08-30) * exemples 2,3 * -----	1-10	
A	DE 17 04 870 A1 (NORDDEUTSCHE AFFINERIE) 8 juillet 1971 (1971-07-08) * page 2, alinéa 2 * * revendication 1 * -----	1-10	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 novembre 2014		Matthijssen, J-J	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1454167 FA 798212**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **28-11-2014**

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
US 2004071867	A1	15-04-2004	AUCUN	

GB 2099331	A	08-12-1982	DE 3219648 A1	16-12-1982
			EG 15734 A	30-12-1986
			ES 8305800 A1	16-07-1983
			FR 2506774 A1	03-12-1982
			GB 2099331 A	08-12-1982
			GR 76415 A1	10-08-1984
			IT 1137236 B	03-09-1986
			ZA 8203588 A	30-03-1983

US 2006068131	A1	30-03-2006	CA 2581040 A1	06-04-2006
			CN 101022948 A	22-08-2007
			EP 1827812 A2	05-09-2007
			JP 5031571 B2	19-09-2012
			JP 2008514403 A	08-05-2008
			KR 20070072496 A	04-07-2007
			US 2006068131 A1	30-03-2006
			WO 2006036409 A2	06-04-2006

US 3460961	A	12-08-1969	BE 679825 A	21-10-1966
			DE 1644850 A1	30-07-1970
			FR 1487348 A	07-07-1967
			GB 1152351 A	14-05-1969
			SE 339061 B	27-09-1971
			US 3460961 A	12-08-1969

US 2014121148	A1	01-05-2014	AUCUN	

DE 2808005	A1	30-08-1979	AUCUN	

DE 1704870	A1	08-07-1971	AUCUN	
