

19



ORGANISATION AFRICAINE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE

51

Inter. Cl.⁸

C09K 8/34
A61K 31/00
A61K 8/30
C09D 11/02

11

N° 17217

FASCICULE DE BREVET D'INVENTION

21

Numéro de dépôt : 1201300419
(PCT/EP12/056354)

22

Date de dépôt : 05/04/2012

30

Priorité (s) :

FR n° 11.53.005 du 06/04/2011

73

Titulaire (s) :

TOTAL MARKETING SERVICES,
24 Cours Michelet,
92800 PUTEAUX (FR)

72

Inventeur (s) :

Laurent GERMANAUD (FR)
Samia LAMRANI-KERN (FR)

24

Délivré le : 30/09/2015

45

Publié le : 20.04.2016

74

Mandataire : Cabinet EKANI-CONSEILS,
B.P. 5852, YAOUNDE (CM).

54

Titre : Composition de fluide spécial et utilisation.

57

Abrégé :

Composition de fluide spécial comprenant au moins un mono et/ou un poly-terpène hydrogéné, en mélange avec au moins un fluide spécial pour des applications industrielles comme l'industrie pétrolière, la construction comme les mastics et les peintures, les adhésifs, l'industrie des encres, le travail des métaux, le traitement et la protection des métaux, mais aussi pour des usagers domestiques et dans l'agroalimentaire et l'industrie sanitaire.

COMPOSITION DE FLUIDE SPECIAL ET UTILISATIONDOMAINE TECHNIQUE

5 La présente invention concerne une composition de fluide spécial comprenant des mono et/ou poly-terpènes hydrogénés seuls ou en mélange avec des fluides spéciaux d'origine pétrolière et/ou de synthèse pour des applications pétrolières, pour la construction, l'imprimerie, l'agroalimentaire, la pharmacie, l'automobile, les lubrifiants industriels, les combustibles domestiques, les applications de fluides autorisés pour les contacts alimentaires
10 et les cosmétiques.

ART ANTERIEUR

On appelle fluides spéciaux des liquides utilisés comme fluides industriels, fluides agricoles et horticole (l'horticulture maraîchère (ou le maraîchage) pour la production des légumes, l'arboriculture fruitière, pour la production de fruits ; la floriculture pour la production
15 de plantes ornementales ; la pépinière pour la production d'espèces ligneuses, arbres et arbustes d'ornement ou non ; la serriculture pour la production floricole et de pépinière en serre), et fluides à usage domestique obtenus généralement à partir d'hydrocarbures fossiles transformés par voies de raffinage mais aussi à partir de nombreux produits issus de la polymérisation ou l'oligomérisation d'oléfines de 3 à 4 carbones, et également d'hydrocarbures
20 de synthèse résultant de la transformation du gaz naturel ou du gaz de synthèse issu de la biomasse et/ou du charbon. Parmi ceux-ci, on trouve des fluides de forage, des lubrifiants pour l'industrie, des fluides pour formulations destinées à l'automobile, des produits phytosanitaires, des fluides de base pour formulations des encres, des combustibles pour applications
25 domestiques, des huiles d'extension pour les mastics, des abaisseurs de viscosité pour formulations à base de résine, des compositions pharmaceutiques et des compositions pour contact alimentaire, des fluides destinés aux formulations cosmétiques.

La nature chimique et la composition des fluides connus de l'homme du métier varient considérablement selon l'application envisagée.

30 Certains fluides spéciaux sont des produits obtenus à partir de raffinage de pétrole brut, dont les propriétés sont adaptées à l'application envisagée. Ainsi, on détermine l'intervalle de distillation (mesuré par l'ASTM D86 ou l'ASTM D1160 selon le choix du point final

7

de distillation inférieur ou supérieur à 365°C), le point d'écoulement (mesuré par l'ASTM D97), la viscosité à 20 ou à 40°C (mesurée par l'ASTM D445), la densité à 15°C (mesurée par l'ASTM D4052), la teneur en soufre (mesurée par ASTM D5453), la teneur en aromatiques (mesurée par UV pour les faibles teneurs ou par HPLC IP391 pour les plus fortes teneurs), le point d'aniline (mesuré par ASTM D611) et le point éclair (mesuré par l'ASTM D93). Ces propriétés et le mode de production de ces fluides spéciaux à partir d'hydrocarbures, notamment distillée en coupes d'hydrocarbures d'origine pétrolière, constituent des caractéristiques importantes à considérer pour les adapter à différentes applications envisagées. Plus particulièrement, ces fluides spéciaux sont obtenus par hydrogénation de coupes de distillation variant de 100 à 400°C, obtenues par hydrocraquage, par hydrotraitement, par craquage catalytique, par cokage, par viscoréduction et/ou par hydrodéparaffinage. Ces fluides spéciaux sont constitués majoritairement d'isoparaffines et de naphènes saturés, et ont une teneur en soufre inférieure à 10 ppm ainsi qu'une teneur en aromatiques inférieure à 100 ppm.

Pour ces diverses applications, on choisit souvent des gammes de points d'ébullition étroites entre le Point initial de distillation (IBP) et le Point final de distillation (FBP), l'étroitesse de la coupe permettant de contrôler la sélectivité des caractéristiques physico chimiques, et notamment :

- un point éclair ajusté, paramètre important pour satisfaire les exigences en matière de sécurité.
- une plage de viscosité plus étroite pour une mise en œuvre plus aisée,
- des caractéristiques d'évaporation parfaitement adaptées aux applications nécessitant une étape de séchage d'une durée contrôlée,
- une valeur de tension de surface définie pour certaines applications nécessitant un contact avec des matériaux et supports (métaux, textiles, bois....)
- un pouvoir solvant élevé défini par la valeur du point d'aniline.

L'obtention de coupes étroites n'est pas toujours évidente surtout pour la reproduction de coupes de qualité identique, vendues pour une même application car cela requiert un accès à des ressources de compositions relativement constantes et à des réglages d'unités d'hydrogénation précis.

D'autres fluides spéciaux d'origine synthétique sont issus de la polymérisation et/ou de l'oligomérisation d'oléfines de 2 à 4 carbones, cette polymérisation conduisant à des produits comprenant de 2 à 5 motifs oléfiniques par chaîne. Ils contiennent essentiellement des

normales paraffines et des iso-paraffines, ces fluides présentant des coupes de distillation voisines et des caractéristiques proches de celles des fluides d'origine pétrolière. Ils sont dépourvus d'hydrocarbures aromatiques et ne contiennent pas de composés soufrés.

5 D'autres fluides spéciaux peuvent être obtenus à partir de la conversion du gaz naturel et/ou du charbon par transformation en gaz de synthèse puis selon le procédé Fischer Tropsch en composés hydrocarbonés susceptibles d'être séparés en coupes de distillation de caractéristiques comparables aux fluides spéciaux décrits précédemment, c'est-à-dire sans soufre et comprenant essentiellement des paraffines et des isoparaffines.

10 Dans l'industrie de la construction, de nombreux fluides spéciaux sont utilisés dans les matériaux de construction, par exemple pour les revêtements de sols, les peintures, les papiers peints et les mastics pour les fenêtres ou les joints de sanitaires, et les adhésifs de tous types. Ils sont constitués en général d'un ou deux composants actifs dont la viscosité est ajustée pour l'application visée par l'ajout d'un diluant hydrocarboné d'origine fossile c'est-à dire principalement pétrolière faisant partie des fluides spéciaux. Ces diluants sont mélangés à au
15 moins une résine, un polymère et/ou tout autre pâte de viscosité élevée et 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 sont appelées des émissions de COV (ou Composés Organiques Volatils - VOC en anglais). Ces émissions constituent une source importante de
20 pollution intérieure des habitations, des bureaux et des locaux et d'une manière générale tout espace fermé dont l'aération est limitée en tout cas non ouverte directement à la circulation d'air.

Les fluides spéciaux sont également beaucoup utilisés notamment dans les fluides de forage. Dans cette application, on recherche particulièrement des fluides résistants
25 aux conditions de températures et de pression très élevées, voire extrêmes, notamment celles rencontrées pour le forage de puits dans les off shore profonds à plus de 4000 mètres sous le niveau de la mer ou dans les zones polaires ou proches de celles-ci. En effet, lorsqu'on opère dans les grands fonds marins jusqu'à 5500 m, le gradient de température entre l'entrée du puits et le fond du puits peut atteindre 200°C, la température d'entrée du puits pouvant
30 voisiner des températures polaires et la température de fond de puits plus de 160°C. Les fluides de forage entrent dans la composition des boues de forage à hauteur de 30 à 95% en poids. Ces boues de forage jouent un rôle essentiel lors des opérations de forage on shore ou off shore,

car elles permettent de lubrifier l'outil de forage (ou trépan) pour limiter son usure, mais aussi de remonter à la surface pour traitement, les déblais de roche (cuttings) générés lors du forage et de les maintenir en suspension lors des phases d'arrêt de la circulation de la boue, et enfin d'assurer le maintien de la pression dans la formation rocheuse afin d'éviter les fuites et/ou les effondrements de parois. Pour cette application, la maîtrise de la viscosité cinématique, du point éclair, et du point d'écoulement est indispensable.

Dans les applications encres, on utilise traditionnellement trois principaux types d'impressions qui vont nécessiter l'emploi d'encres de types différents : l'impression en relief, l'impression en forme plate (ou impression en offset ou lithographie) et l'impression en héliogravure. Dans le domaine des encres offset, en fonction du type de séchage on peut distinguer : les encres dites heatset pour rotatives à bobines qui sèchent par application de chaleur, les encres pour machines à feuilles dites sheetfed séchant par absorption et oxydation, et encore les encres coldset (encres à journaux) qui sèchent par absorption dans le substrat poreux.

Pour chacune de ces applications, la composition des encres est essentielle pour l'obtention du résultat. Les encres d'impression se composent de pigments, de liants, de solvants et d'additifs, mais leur répartition permet d'atteindre les propriétés désirées des encres pour chacune des impressions envisagées. Les diverses exigences auxquelles les propriétés physiques doivent répondre tout en tenant compte des critères économiques, en particulier dans les produits d'impression de masse, imposent des contraintes élevées aux solvants employés. D'une part, le solvant doit être capable de dissoudre les liants ainsi que les divers additifs (pouvoir solvant contrôlé), et d'autre part il doit permettre d'atteindre la viscosité et le tack dans l'intervalle désiré. Dans ces applications, les produits utilisés doivent présenter des caractéristiques d'évaporation optimales et un taux d'émission de COV les plus faibles possibles.

Dans une application en tant que lubrifiant, ces fluides peuvent être particulièrement efficaces pour le travail des métaux, comme fluide de protection contre l'oxydation ou encore l'électroérosion ou lors du laminage de l'aluminium. Ils ont pour fonction de minimiser les pressions et de dissiper la chaleur dans le travail des métaux. Ils permettent de diminuer la friction du fait de leurs propriétés lubrifiantes, de nettoyer les pièces, de limiter leur usure et de les protéger contre la corrosion, et de prolonger la durée de vie des outils.

8

Plus généralement les fluides spéciaux, du fait de leurs caractéristiques, sont liquides, inodores, très purs car de teneur en soufre réduite, et sont également dépourvus de substances toxiques, notamment de composés aromatiques mono et polycycliques. Ils sont particulièrement adaptés pour des applications nécessitant un temps de séchage court et une tension de surface adaptée car d'intervalle de coupe faible. Le niveau de pureté permet également de les utiliser dans la pharmacie par exemple dans les excipients pharmaceutiques.

La présente invention vise à remédier au problème de disponibilité de fluides spéciaux d'origine naturelle présentant des caractéristiques voisines à celles de fluides spéciaux actuellement utilisés et disponibles sur le marché. Elle vise en outre l'utilisation de ces nouveaux fluides spéciaux pour améliorer certaines des propriétés des fluides spéciaux classiques, notamment les propriétés à froid et la lubrifiante pour des applications à basses températures, voire grands froids.

RESUME DE L'INVENTION

Le but de la présente invention est d'utiliser des composés d'origine naturelle et renouvelable, non toxiques et quasi purs, de caractéristiques physicochimiques proches de celles des fluides spéciaux, dont la stabilité et la viscosité mais aussi de taux de volatilité permet de les utiliser dans des mêmes applications que celles destinées aux fluides spéciaux, éventuellement dans des environnements ou des conditions d'utilisation plus difficiles.

La présente invention a donc pour objet une composition de fluide spécial comprenant au moins un mono et/ou au moins un poly-terpène hydrogéné en mélange avec au moins un fluide spécial d'origine pétrolière ou synthétique. L'invention concerne plus particulièrement une composition comprenant des mono et/ou des polyterpènes hydrogénés, c'est-à-dire complètement saturés, composés de 2 à 5 motifs isopréniques sous forme linéaire et/ou cyclique choisis parmi les mono-, sesqui-, di- et ses-terpènes hydrogénés. Les mono et/ou poly-terpènes sont choisis en particulier parmi le p-menthane, le cis-pinane, le limonane, le trans-pinane, le farnesane, le cyclofarnésane, le bisabolane, le phytane, le labdane et le pristane. De préférence, les mono et/ou poly terpènes hydrogénés totalement saturés sont composés de 3 à 5 motifs isopropéniques sous forme linéaire et/ou cyclique choisis parmi les sesqui-, di- et ses-terpènes hydrogénés du groupe comprenant le farnesane, le cyclofarnésane, le bisabolane, le phytane, le labdane et le pristane.



Plus particulièrement, la composition comprend au moins un mono ou poly-terpène hydrogéné, pris seul ou en combinaison avec au moins un autre mono ou poly-terpène hydrogéné dans au moins un fluide spécial compatible en température d'ébullition, point éclair et densité. Le terme « compatible » signifie que ledit au moins un mono ou poly-terpène hydrogéné présente une température d'ébullition, un point éclair et une densité proches de ceux du ou des fluides spéciaux.

Plus particulièrement, la composition comprend au moins un mono et/ou polyterpène hydrogéné avec un fluide spécial de température de coupe comprise entre 100 et 400°C, dont l'intervalle de distillation est inférieur à 75°C.

10 Le fluide spécial est un mélange hydrocarboné d'origine pétrolière ou synthétique de température de coupe comprise entre 100 et 400°C, dont l'intervalle de distillation est inférieur à 75°C.

Le fluide spécial selon l'invention est obtenu par hydrogénation de coupes de distillation variant de 100 à 400°C, elles-mêmes obtenues par hydrocraquage, par hydrotraitement, par craquage catalytique, par cokage, par viscoréduction et/ou par hydrodéparaffinage, et distillation de la dite coupe, en coupes d'intervalle de distillation inférieur à 75°C. Ces fluides de spéciaux sont constitués majoritairement, c'est-à-dire plus de 50% en poids d'isoparaffines et de naphènes, ont une teneur en soufre inférieure à 10 ppm et une teneur en aromatiques inférieure à 100 ppm. De préférence, la teneur en naphènes de ces fluides est supérieure à 40% en poids, dont plus de 20% poids est composé de polynaphènes.

Le fluide spécial peut également être issu de la polymérisation et/ou de l'oligomérisation d'oléfines de 2 à 4 carbones, cette polymérisation conduisant à des produits comprenant de 2 à 5 motifs oléfiniques par chaîne. Ils contiennent essentiellement des normales paraffines et des iso-paraffines.

25 Un autre fluide spécial peut être obtenu à partir de la conversion du gaz naturel et/ou du charbon par transformation en gaz de synthèse puis selon le procédé Fischer Tropsch en composés hydrocarbonés susceptibles d'être après hydrogénation séparés en coupes de distillation de coupes comprises entre 100 et 400°C et d'intervalle de distillation inférieur à 75°C, la teneur en soufre étant inférieure ou égale à 10 ppm et la teneur en aromatique inférieure à 100ppm.

Selon un premier mode de réalisation l'invention, la composition comprend au moins un monoterpène hydrogéné choisi parmi le p-menthane, le cis-pinane, le trans-pinane seul ou

en combinaison avec au moins un fluide spécial de température de coupe comprise entre 160 et 250°C, de densité comprise entre 750 et 870 kg/m³, de point éclair inférieur à 100°C, mais supérieur à 30°C.

5 Selon un deuxième mode de réalisation, la composition comprend au moins un sesquiterpène hydrogéné tel que le farnésane, le cyclofarnésane, le bisabolane, seuls ou en combinaison avec au moins un fluide spécial de température de coupe comprise entre 230 et 290°C, de densité comprise entre 760 et 820 kg/m³, de point éclair supérieur à 100°C.

10 Selon un troisième mode de réalisation, la composition comprend au moins un diterpène choisi parmi le phytane, le labdane et le pristane, seul ou en combinaison avec au moins un fluide spécial de température de coupe comprise entre 300 et 350°C, de densité comprise entre 780 et 830 kg/m³, de point éclair supérieur à 130°C.

15 Selon un quatrième mode de réalisation, la composition comprend au moins un diterpène hydrogéné du groupe comprenant le phytane, le labdane et le pristane, seul ou en combinaison avec au moins un fluide spécial de température de coupe supérieure à 300°C, de préférence comprise entre 350 et 425 °C, de densité comprise entre 790 et 840 kg/m³, de point éclair supérieur à 130 °C et de viscosité variant de 6.5 à 11 mm²/s.

20 Un deuxième objet de l'invention est l'utilisation de la composition de fluide spécial pour des applications industrielles comme l'industrie pétrolière, la construction comme les mastics et les peintures, les adhésifs, l'industrie des encres, le travail des métaux, le traitement et la protection des métaux, mais aussi pour des usages domestiques, dans l'agroalimentaire, l'automobile, l'industrie sanitaire, la pharmacie, les lubrifiants industriels, les combustibles domestiques, les applications de fluides autorisés pour les contacts alimentaires et la cosmétique.

25 Plus particulièrement, l'utilisation selon la présente invention correspond à différentes applications, notamment :

- dans les résines, les peintures, les vernis, les adhésifs et les agents de nettoyage pour le dégraissage pour ce qui concerne les compositions comprenant des mono-terpènes hydrogénés,

30 - dans les encres, comme fluide de forage, le travail de l'aluminium ou comme agent de nettoyage/dégraissage pour les compositions contenant des sesquiterpènes hydrogénés, notamment du farnésane,

- dans les encres d'imprimerie, comme lubrifiants, comme fluide de forage, en pharmacie, en cosmétique, dans les mastics, ou dans les produits phytosanitaires, et pour le traitement des textiles et des métaux pour les compositions contenant des di-terpènes hydrogénés,

5 - et enfin comme lubrifiants, pour la production des excipients pharmaceutiques et pour le traitement des textiles et des métaux, et également pour les applications dans les mastics pour les compositions contenant au moins un di-terpène hydrogéné, pris seul ou en mélange avec au moins un fluide spécial de températures de coupe supérieure à 350°C .

10 DESCRIPTION DETAILLEE

Les terpènes hydrogénés introduits dans la composition selon l'invention sont obtenus par hydrogénation des terpènes issus de nombreuses plantes, en particulier des conifères. Ce sont des composants majeurs des résines naturelles et des essences produites à partir de ces résines comme dans l'essence de térébenthine. Ils peuvent aussi être produits par tout autre
15 procédé de biosynthèse à partir de sucres ou de la biomasse. Ces terpènes hydrogénés constituent une nouvelle source de base pour les fluides spéciaux d'autant qu'ils sont liquides à température ambiante, et qu'ils sont obtenus à partir de substances naturelles renouvelables, qu'ils ne contiennent pas de soufre et moins de 100ppm de composés aromatiques. Ils sont particulièrement avantageux en ce qu'ils peuvent être produits avec un haut degré de pureté,
20 par exemple plus de 95% de pureté nécessaire pour certaines applications envisagées. Ils présentent des caractéristiques très précises en termes de température d'ébullition, de point d'écoulement très bas, de capacité de séchage rapide (pour certains d'entre eux), d'absence de soufre et de composant toxique, de viscosité adaptée aux applications visées et enfin ils sont typiquement non émetteurs de COV (conformément au schéma de réduction des émissions de
25 type AgBB (Allemagne), aux standards de qualité ou aux écolabels tels que GEV Emicode, Ange Bleu, US Greenguard...) et donc peu toxiques pour l'environnement et leur manipulation par des travailleurs. Sans composés aromatiques, ils sont peu toxiques.

Pour mettre en œuvre l'invention, ces terpènes hydrogénés comprendront avantageusement de 2 à 5 motifs isoprénoïques sous forme linéaire et/ou cyclique. En effet,
30 l'hydrogénation de composés isoprénoïques peut conduire à la formation de composés linéaires branchés et des composés cycliques, ces composés pouvant être obtenus seuls ou en mélange dans le produit hydrogéné final.

✍

De préférence, on choisira d'hydrogéner des mono et poly-terpènes comme les mono-, sesqui-, di- et ses-terpènes, les produits hydrogénés préférés correspondant aux composés suivants : le p-menthane, le cis-pinane, le trans-pinane, le limonane, le farnesane, le cyclofarnésane, le bisabolane, le phytane, le labdane et le pristane.

5 Pour hydrogéner ces terpènes, on peut utiliser tout type d'hydrogénation connu de l'Homme du métier, par exemple sous pression de 30 à 80 bars, à une température comprise entre 130 et 250°C en présence d'un catalyseur d'hydrogénation composé d'au moins un métal du groupe VIII tels que le nickel, le cobalt, le molybdène, le tungstène, le platine et/ou le palladium supporté par au moins un oxyde métallique du groupe constitué par la silice,
10 l'alumine, la zircone et/ou l'oxyde de titane, cristallins ou amorphes ou encore une zéolithe.

Ces terpènes hydrogénés peuvent être utilisés seuls ou en mélange et en outre éventuellement en mélange avec des fluides spéciaux traditionnels tels que ceux issus des gammes Isanes, Ketrul, Spirdane, Hydroseal, Scriptane, Eolane et Gemseal de TOTAL FLUIDES ou encore comme des gammes ISOPAR d'Exxon, Shellsol de Shell, les Nexbase de Neste Oil, l'IP
15 clean et IP solvant d'Idemitsu Kosan ou encore le SK Isol G de SK solvant comprenant essentiellement des isoparaffines et/ou des naphthènes.

L'ajout des ces terpènes hydrogénés aux fluides spéciaux traditionnels peut permettre notamment un ajustement des propriétés à froid, notamment de diminuer le point d'écoulement du dit fluide, d'ajuster son pouvoir solvant et donc son point d'aniline, ou encore
20 de limiter les émissions COV liées à la dilution de certains composés émettant plus de COV. On peut également ajuster la densité, et/ou la viscosité d'une composition. Ainsi des fluides spéciaux proposés actuellement pour d'autres applications peuvent être utilisés dans de nouvelles applications du fait de l'introduction de terpènes hydrogénés appropriés en mélange avec ceux-ci..

25 Plus particulièrement, la composition peut comprendre au moins un mono et/ ou poly-terpène hydrogéné, pris seul ou en combinaison avec au moins un autre mono ou poly-terpène hydrogéné, et éventuellement au moins un fluide spécial compatible en température d'ébullition, point éclair et densité.

Ainsi, ces terpènes hydrogénés pris seuls ou en mélange, permettent d'ajuster les
30 caractéristiques d'au moins un fluide spécial de température de coupe comprise entre 100 et 400°C, dont l'intervalle de température de la dite coupe est inférieure à 75°C.

8

Ainsi selon un mode de mise en œuvre de l'invention, une composition utilisable dans les résines, les peintures, les vernis, les adhésifs, les mastics, notamment les mastics silicones, silanes modifiés, polyuréthane et/ou acryliques, ou pour le dégraissage/nettoyage des parois, comprend au moins un terpène hydrogéné du groupe constitué par les mono et sesquiterpènes hydrogénés tels que le p-menthane, le cis-pinane, le trans-pinane, le limonane, le farnésane, le cyclofarnésane, ou encore le bisabolane. Pour ces applications, ces terpènes hydrogénés peuvent être mélangés à au moins un fluide spécial de température de coupe comprise entre 180 et 290°C, de densité comprise entre 750 et 820 kg/m³, et de viscosité à 40°C déterminée par la norme ASTM D445 inférieure à 4mm²/s. Parmi les fluides spéciaux traditionnellement utilisés pour ces applications, ces terpènes hydrogénés seront facilement mis en mélange avec des SPIRDANE D40, D60, des ISANES IP140, IP175, IP185, ou IP200 ou encore EDC 99DW et EDC 95-11 vendus par Total Fluides. Parmi d'autres fluides spéciaux utilisables en mélange, on peut citer plus particulièrement les ISOPAR d'EXXONMOBIL CHEMICAL, Le SOFTROL 100 de CHEVRON PHILLIPS Chemical ou encore la gamme ShellSol de Shell.

Pour des applications encres d'imprimerie, selon la viscosité souhaitée, les compositions selon l'invention comprennent des sesqui, di ou ses- terpènes hydrogénés seul ou en mélange avec au moins un fluide spécial adapté à la dite application. Ainsi, une composition selon l'invention peut comprendre du farnésane en mélange avec des fluides spéciaux de températures d'ébullition comprises entre 230 et 360°C, de densité comprise entre 760 et 820 kg/m³, de point éclair supérieur à 100°C, et dont la viscosité mesurée à 40°C est comprise entre 2 et 6.5 mm²/s. C'est ainsi que ces terpènes hydrogénés peuvent être utilisés seuls ou en mélange avec des produits commerciaux comme ceux de la gamme Scriptane de Total Fluides, mais aussi d'autres produits commerciaux du marché.

Une autre composition adaptée aux applications telles que lubrifiants pour le travail des métaux, mastics et adhésifs, solvant de dilution de polymères, en phytosanitaire, en pharmacie, en cosmétique, dans les encres d'imprimeries comprend du phytane, du labdane et/ou du pristane pris seul ou en mélange avec un fluide spécial de température de coupe comprise entre 230 et 360°C, de densité comprise entre 790 et 830 kg/m³, de point éclair supérieur à 130°C et de viscosité à 40°C comprise entre 3 et 11 mm²/s. La dite composition selon l'invention peut également comprendre en mélange avec l'un au moins des composés phytane, labdane et/ou pristane des coupes de type HYDROSEAL G232H, HYDROSEAL G240H, HYDROSEAL G250H, HYDROSEAL G270H, HYDROSEAL G3H, HYDROSEAL G400H, HYDROSEAL

G290H, HYDROSEAL G340H, SCRIPTANE PW24/27H, Scriptane PW25/28H, Scriptane PW26/29H, Scriptane PW28/32H, Scriptane PW30/35H vendus par Total Fluides. Parmi les autres fluides spéciaux utilisables, on trouve les EXXSOL D110, D120, D130 et D140 vendus par EXXONMOBIL CHEMICAL, les CONOSOL C200 et C260 de CONOCO PHILLIPS, et le Calumet LVP200 de Calumet, 5 les Poliot 261 et LVP200 de Petrochem Carless ou encore les YK2831 et YKD 130 de SK.

Une troisième composition, de température d'ébullition supérieure à 350°C comprendra avantageusement au moins un sesqui et/ou un ses terpène hydrogéné pris seul ou en mélange avec un fluide spécial de température de coupe supérieure à 280°C, de point éclair supérieur à 140°C, et de viscosité mesurée à 40°C supérieure à 7mm²/s. Cette composition peut 10 être utilisée pour la production des excipients pharmaceutiques. En mélangeant un di-terpène hydrogéné avec l'HYDROSEAL G340H, on obtient des compositions à faibles émissions de COV (conformément au schéma de réduction des émissions de type AgBB (Allemagne), aux standards de qualité ou aux écolabels tels que GEV Emicode, Ange Bleu, US Greenguard...), ces compositions étant aussi utilisables dans des applications autres tels que les matériaux de 15 construction, et les matériaux pour l'automobile. Ces compositions peuvent être également utilisées avantageusement dans des mélanges d'élastomères, dans les lubrifiants ou dans les fluides pour le travail des métaux, notamment le travail de l'aluminium. Elles sont utilisables également dans les applications phytosanitaires.

Pour des applications forage, le farnesane sera préféré parmi les terpènes hydrogénés 20 utilisés selon l'invention. Il pourra être utilisé seul ou en mélange avec des fluides spéciaux de température de coupe comprise entre 230 et 290°C, de densité comprise entre 760 et 820 kg/m³, de point éclair supérieur à 100°C. Parmi ceux-ci, les EDC 99DW, EDC 95-11, EDC Diamond ou EDC PEARL vendus par Total Fluides sont préférentiellement pris en mélange avec le farnésane, les viscosités pouvant être ajustées entre 2 et 5 mm²/s dans certaines 25 applications.

Pour les applications phytosanitaires, les diterpènes hydrogénés comprenant le phytane, le labdane, le pristane, peuvent être utilisés seuls ou en combinaison, en mélange avec au moins un fluide spécial de température de coupe comprise entre 300 et 400°C, de densité comprise entre 800 et 830 kg/m³, de point éclair supérieur à 130 et de viscosité à 40°C 30 supérieure à 4, de préférence supérieure à 7, mais inférieure à 15 mm²/s. Parmi les fluides phytosanitaires accessibles sur le marché, ces terpènes hydrogénés peuvent être utilisés en mélange avec du GENERA, BANOLE, du CITROLE, OVISPRAY, CATANE et FINAVESTAN, vendus

✍

pour la protection des fruits et légumes par épandage sur les cultures pendant leur croissance, ces produits étant vendus par Total Fluides.

Les fluides spéciaux pris en mélange avec l'un des terpènes hydrogénés présenteront de préférence un intervalle de coupe de distillation le plus faible possible, de préférence inférieur à 75°C et de préférence inférieur à 50°C pour obtenir toute les qualités requises pour les applications visées.

Pour le travail des métaux et/ou applications textiles, on préférera des mélanges avec des HYDROSEAL G232H, G250H, G3H, G290H, G340H et G400H, ou encore des LUBRILAM S40L ou encore LUBRILAM S50L pour le laminage de l'aluminium.

10

Les exemples ci-après visent à illustrer l'invention et ne peuvent être utilisés en vue d'en limiter la portée.

EXEMPLE 1

Le présent exemple vise à comparer les propriétés du farnésane obtenu par hydrogénation du farnésène, sesquiterpène hydrogéné avec celles des fluides spéciaux communément utilisés pour diverses applications et les mélanges possibles du farnésane avec d'autres fluides spéciaux.

Dans le tableau I ci-dessous, sont réunis les caractéristiques physicochimiques du farnésane et des fluides spéciaux commerciaux ainsi qu'un mélange 50/50 farnésane / fluide spécial pour une application forage.

TABLEAU I

Propriétés	Unités	Méthode	Farnesane	EDC99DW	Ketrul D80	Ketrul/Farnésane 50/50 pds
Aspect	-		limpide	limpide	limpide	limpide
Densité à 15°C	kg/m ³	NF EN ISO 12185	774	811	811	791,97
Viscosité à	mm ² /s	EN ISO	2,5	2,30	1,70	1,96

40°C		3104				
Point écoulement	°C	T 60 105	< - 71	-51	-51	-67
Point éclair	°C	EN ISO 2719	103,0	101	76	85
Teneur en Aromatique	ppm	UV	0	25	<20	<20
Soufre total	ppm	FX/D2622	-	<1	<1	<1
Distillation						
Point initial	°C	EN ISO 3405	242	230	201	201
Point final	°C	EN ISO 3405	271	270	239	270

Pour l'application forage, il est bien connu d'utiliser l'EDC99DW qui présente les meilleures caractéristiques.

On constate que les propriétés du farnésane, en particulier sa viscosité, son point d'écoulement, sa température d'ébullition et son point éclair font de ce produit un bon fluide de forage. Par contre, le Ketrul D80 inutilisable dans cette application du fait de son point éclair trop bas, peut le devenir en mélange à 50/50 en poids avec du farnésane : le point éclair devient supérieur à 80°C ce qui permet d'atteindre un bon niveau de sécurité avec ce mélange et un moyen de pallier les déficits en EDC99DW notamment. Le farnésane améliore également le point d'écoulement qui rend ce mélange particulièrement efficace dans les zones froides.

Comme solvant dans les encres, la gamme Scriptane de Total fluides est particulièrement adaptée : le tableau II ci-après compare les propriétés du Scriptane 25/28 utilisé pour certaines applications encres avec celles d'un Scriptane 24/27H inapte à cette application, et avec celles du farnésane.

TABLEAU II

Propriétés	Unités	Méthode	Farnesane	Scriptane 25/28H	Scriptane 24/27H	Scriptane 24/27H/Farnesane 50/50 pds
Aspect	-		limpide	limpide	limpide	limpide
Densité à 15°C	kg/m ³	NF EN ISO 12185	774	815	817	793,97
Viscosité à 40°C	mm ² /s	EN ISO 3104	2,5	2,8	2,4	2,3
Point écoulement	°C	T 60 105	< -71	-40	-50	-66
Point éclair	°C	EN ISO 2719	103,0	114	103	103
Point d'aniline	°C	EN ISO 2977	>87	87	79	84
Teneur en Aromatique	ppm	UV	0	50	50	50
Soufre total	ppm	FX/D2622	-	<1	<1	<1
Distillation						
Point initial	°C	EN ISO 3405	242	251	237	237
Point final	°C	EN ISO 3405	271	281	262	271

On constate que le farnésane permet d'atteindre des caractéristiques du Scriptane 25/28H avec une coupe plus étroite : la viscosité est comparable pour un meilleur point d'écoulement.

5 Pour le travail des métaux, notamment le laminage de l'aluminium, il est usuel d'utiliser des lubrifiants appelés Lubrilam. Le tableau III réunit les caractéristiques physicochimiques de deux fluides lubrilam et du farnésane seul et en mélange 50/50 en poids avec le lubrilam S50L.

TABLEAU III

Propriétés	Unités	Méthode	Farnesane	LUBRILAM S40L	LUBRILAM S50L	LUBRILAM S50L/Farnesane 50/50 pds
Aspect	-		limpide	limpide	limpide	limpide
Densité à 15°C	kg/m ³	NF EN ISO 12185	774	820	817	794,97
Viscosité à 40°C	mm ² / s	EN ISO 3104	2,5	2,4	2,8	2,4
Point écoulement	°C	T 60 105	< - 71	-50	-40	<-70
Point éclair	°C	EN ISO 2719	103,0	103	116	111
Teneur en Aromatique	ppm	UV	0	30	30	<30
Soufre total	ppm	FX/D262 2	<2	<2	<2	<2
Distillation						
Point initial	°C	EN ISO	242	236	254	245

		3405				
Point final	°C	EN ISO 3405	271	262	282	270

On constate que le farnésane peut se substituer seul au Lubrilam S40L. Le mélange 50/50 en poids de farnésane avec du Lubrilam S50L peut également convenir.

5 EXEMPLE 2

Le présent exemple concerne l'application aux peintures des compositions de l'invention comprenant du pinane et présentant un pouvoir solvant important sans présenter les inconvénients des solvants aromatiques classiques.

10 Idéalement, un solvant hautement aromatique, avec un point d'aniline bas et une coupe de distillation étroite est préféré pour assurer un bon pouvoir solvant et un temps de séchage contrôlé. C'est ainsi que le solvarex 9 de Total fluides, correspondant à une coupe aromatique en C9 (comprenant 9 carbones) présentant un point d'aniline de 14 et une coupe de distillation variant de 160 à 175°C, est particulièrement apprécié.

15 Cependant, du fait des restrictions réglementaires d'utilisation de produits fortement aromatiques, il a été remplacé par des white spirit déaromatisés dans les compositions de peintures décoratives et industrielles, ces white spirit présentant un point éclair de 40°C, comme par exemple le Spirdane D40 dont le point d'aniline est de 68 et la coupe de distillation comprise entre 156 et 198°C.

20 Dans le tableau IV ci-après sont données les caractéristiques des compositions de fluides spéciaux, contenant des composés aromatiques, des composés déaromatisés et les mélange 50/50 Pinane composés déaromatisés.

TABLEAU IV

Propriétés	Unités	Méthode	Pinane	Spirdane D40/Pinane 50/50	Solvarex 9/ fluide aromatique en C9	Spirdane D40/ white spirit déaromisé

Aspect	-		Clair & limpide	Clair& limpide	Clair& limpide	Clair& limpide
Densité à 15°C	kg/m ³	NF EN ISO 12185	861,4	818,2	875	775
Couleur Saybolt		NF M 07003	>+30	>+30	>+30	>+30
Viscosité à 20°C	mm ² / s	EN ISO 3104	2,655	1,7	0,95	1,1
Viscosité à 40°C	mm ² / s	EN ISO 3104	2,5	2,4	2,8	2,4
Point d'aniline		ASTM D611	40,7	55	14	68
Point écoulement	°C	T 60 105	< - 72	<-50	<-50	<-50
Point éclair	°C	EN ISO 2719	45	44	43	44
Teneur en Aromatique	ppm	UV	0	0	99,5	0
Distillation						
Point initial	°C	EN ISO 3405	164,5	160	160	156
Point final	°C	EN ISO 3405	165,5	188	175	198

On constate que le pinane utilisé en mélange avec du white spirit déaromatisé améliore le pouvoir solvant de ces white spirit (passage du point d'aniline de 68 à 55) et diminue la largeur de coupe de ceux-ci. En outre, le pinane permet d'améliorer la volatilité et le temps de séchage des formulations est diminué. Bien entendu, il est possible d'ajuster le rapport pinane/ White spirit déaromatisé pour optimiser le temps de séchage.

EXEMPLE 3

Le présent exemple vise l'utilisation de pinane dans des compositions selon l'invention utilisées pour le nettoyage des outils industriels et les pièces métalliques. Il s'agit ici d'améliorer le contrôle de la volatilité des produits utilisés pour le nettoyage.

Généralement, on utilise des isoparaffines de type ISANE 155 vendu par Total fluides ou encore un ISOPAR vendu par EXXON Chemical qui présentent des intervalles de coupe de distillation étroites et donc un intervalle de température de séchage étroit, idéal pour procédé de séchage par flash(*). Cependant, ces isoparaffines, ISANES ou ISOPAR présentent un pouvoir solvant faible. Dans le tableau V ci-après sont donnés les caractéristiques de l'ISANE IP155, celles du pinane et celles d'un mélange 50/50 pinane/ISANE IP155.

(*) Le procédé flash permet d'éliminer le solvant en portant la surface nettoyée à une température adaptée pendant un temps très court pour vaporiser le solvant.

TABLEAU V

Propriétés	Unités	Méthode	Pinane	ISANE IP155	ISANE IP155/ pinane 50/50
Aspect			Clair & limpide	Clair & limpide	Clair & limpide
Densité à 15°C	kg/m ³	NF EN ISO 12185	861,4	746	799
Couleur Saybolt		NF M 07003	>+30	>+30	>+30

8

Viscosité à 20°C	mm ² /s	EN 3104	ISO	2,655	1,2	2,1
Viscosité à 40°C	mm ² /s	EN 3104	ISO	2,5	1	1,8
Point d'aniline		ASTM D611		40,7	78	61
Point écoulement	°C	T 60 105		< - 72	<-50	-62
Teneur en Aromatique	ppm	UV		0	0	0
Distillation						
Point initial	°C	EN 3405	ISO	164.5	158	160
Point final	°C	EN 3405	ISO	165.5	175	169

On constate d'après ce tableau que l'utilisation de pinane en mélange avec des isoparaffines ordinairement utilisées pour des nettoyages de pièces et/ou d'outils industriels permet d'améliorer nettement son pouvoir solvant qui est lié à la valeur du point d'aniline.

5

EXEMPLE 4

Le présent exemple vise l'utilisation du phytane dans des compositions de l'invention notamment pour toutes les applications industrielles (mastics silicones et lubrifiants notamment) exigeant une bonne fluidité à basse température dans les conditions sévères d'utilisation ou de stockage. Le phytane peut être utilisé tel quel ou en mélange avec l'Hydroseal 310 H qui est un fluide hydrocarboné désaromatisé et isodéparaffiné.

10

TABLEAU VI

Propriétés	Unités	Méthode	Phytane	Hydroseal G310H	Phytane Hydroseal G310

					H 50/50
Aspect			Clair & limpide	Clair & limpide	Clair & limpide
Densité à 15°C	kg/m ³	NF EN ISO 12185	791	818	809
Couleur Saybolt		NF M 07003	-	< 0,5	< 0,5
Viscosité à 20°C	mm ² /s	EN ISO 3104	12	10,9	11,4
Viscosité à 40°C	mm ² /s	EN ISO 3104	5,9	6,0	5,9
Point d'aniline		ASTM D611	92	99	98
Point écoulement	°C	T 60 105	< - 30	<-18	-27
Teneur en Aromatique	ppm	UV	0	0	0
Distillation					
Point initial	°C	ASTM D86	322	300	300
Point final	°C	ASTM D86	324	350	350

Les fluides à base de phytane sont particulièrement performants aux basses températures avec un point d'écoulement inférieur à - 24°C, ce qui est particulièrement souhaitable lorsqu'on opère aux basses températures ou que les produits finis sont maintenus à de telles températures pendant longtemps.

5

8

REVENDEICATIONS

1. Composition de fluide spécial comprenant au moins un mono et/ou au moins un poly-terpène hydrogéné, en mélange avec au moins un fluide spécial, ledit fluide spécial étant
5 un mélange hydrocarboné d'origine pétrolière ou synthétique de température de coupe comprise entre 100 et 400°C, dont l'intervalle de distillation est inférieur à 75°C.

2. Composition selon la revendication 1 dont les mono et polyterpènes hydrogénés comprennent de 2 à 5 motifs isoprènoïques sous forme linéaire et/ou cyclique.

3. Composition selon l'une des revendications précédentes telle que les mono et les
10 poly terpènes hydrogénés sont choisis parmi les mono-, sesqui-, di- et ses-terpènes hydrogénés.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, telle que les mono et/ou poly terpènes hydrogénés sont composés de 3 à 5 motifs isopropènoïques sous forme linéaire et/ou cyclique choisis parmi les sesqui-, di- et ses-terpènes hydrogénés.

5. Composition selon l'une des revendications précédentes, telle que les mono et/ou
15 poly-terpènes hydrogénés sont choisis parmi le limonane, le p-menthane, le cis-pinane, le trans-pinane, le farnésane, le cyclofarnésane, le bisabolane, le phytane, le labdane et le pristane.

6. Composition selon l'une des revendications précédentes comprenant au moins un
20 mono ou poly-terpène hydrogéné, en combinaison avec au moins un autre mono ou poly-terpène hydrogéné, dans au moins un fluide spécial.

7. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le fluide spécial est obtenu par hydrogénation de coupes de distillation variant de 100 à 400°C, elles-mêmes obtenues par hydrocraquage, par hydrotraitement, par craquage catalytique, par
25 cokage, par viscoréduction et/ou par hydrodéparaffinage, et distillation desdites coupes en coupes d'intervalle de distillation inférieur à 75°C, et comprenant moins de 10 ppm de soufre et moins de 100ppm de composés aromatiques.

8. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le fluide spécial est issu de la polymérisation et/ou de l'oligomérisation d'oléfiniques de 2 à 4
30 carbonés, cette polymérisation conduisant à des produits comprenant de 2 à 5 motifs oléfiniques par chaîne, et contenant des paraffines et des isoparaffines.

9. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le fluide spécial est obtenu à partir de la conversion du gaz naturel et/ou du charbon par transformation en gaz de synthèse puis selon le procédé Fischer Tropsch en composés hydrocarbonés susceptibles d'être après hydrogénation séparés en coupes de distillation de coupes comprises entre 100 et 400°C et d'intervalle de distillation inférieur à 75°C, la teneur en soufre étant inférieure ou égale à 10ppm et la teneur en aromatique inférieure à 100ppm.

10. Composition selon l'une des revendications précédentes comprenant au moins un monoterpène hydrogéné choisi parmi le p-menthane, le cis-pinane, le trans-pinane seul ou en combinaison avec au moins un fluide spécial de température de coupe comprise entre 180 et 250°C, de densité comprise entre 750 et 820 kg/m³, de point éclair inférieur à 100, mais supérieur à 30°C.

11. Composition selon l'une des revendications précédentes comprenant au moins un sesquiterpène tel que le farnésane, le cyclofarnésane ou le bisabolane seuls ou en combinaison avec au moins un fluide spécial de température de coupe comprise entre 230 et 290°C, de densité comprise entre 760 et 820 kg/m³, de point éclair supérieur à 100°C.

12. Composition selon l'une des revendications précédentes comprenant au moins un diterpène choisi parmi le phytane, le labdane et le pristane, seul ou en combinaison avec au moins un fluide spécial de température de coupe comprise entre 300 et 350°C, de densité comprise entre 800 et 830 kg/m³, de point éclair supérieur à 130°C.

13. Composition selon l'une des revendications précédentes comprenant au moins un di-terpène hydrogéné du groupe comprenant le phytane, le labdane et le pristane, seul ou en combinaison avec au moins un fluide spécial de température de coupe supérieure à 300°C, de préférence comprise entre 350 et 425 °C, de densité comprise entre 790 et 840 kg/m³, de point éclair supérieur à 130°C et de viscosité variant de 6.5 à 11 mm²/s.

14. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 13 pour des applications dans l'industrie pétrolière, la construction, les usages domestiques, l'automobile, l'agroalimentaire, la pharmacie, les lubrifiants industriels, les combustibles domestiques et les applications de fluides autorisés pour les contacts alimentaires.

15. Utilisation de la composition selon la revendication 14 dans les résines, les peintures, les vernis, les adhésifs et les agents de nettoyage pour le dégraissage, la dite composition comprenant des monoterpènes hydrogénés.

8

16. Utilisation de la composition selon la revendication 14 dans les encres, comme fluide de forage, pour le travail de l'aluminium ou comme agent de nettoyage/dégraissage, la dite composition comprenant des sesquiterpènes hydrogénés, en particulier du farnesane.

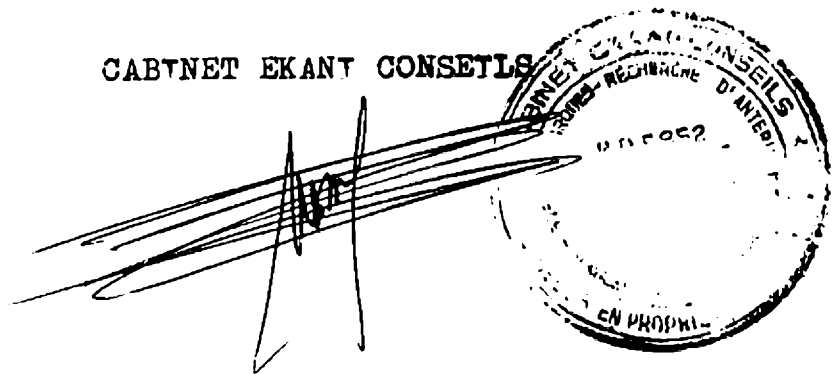
5 17. Utilisation de la composition selon la revendication 14 dans les encres d'imprimerie, comme lubrifiants, comme fluide de forage, en pharmacie, dans les mastics, dans les produits phytosanitaires et pour le traitement des textiles et des métaux, la dite composition comprenant des di-terpènes hydrogénés.

10 18. Utilisation de la composition selon la revendication 14 comme lubrifiants, pour la production des excipients pharmaceutiques, pour le traitement des textiles et des métaux, et pour les applications pour mastics, la dite composition comprenant au moins un di-terpènes hydrogénés, pris seul ou en mélange avec au moins un fluide spécial de températures de coupe supérieures à 350°C.

NOMBRE TOTAL DE PAGES : 23

POUR LE COMPTE DU DEPOSANT :

CABINET EKANT CONSEILS

A handwritten signature in black ink is written over a circular stamp. The stamp contains the text "CABINET EKANT CONSEILS" at the top, "RECHERCHE D'INTELLIGENCE" in the middle, and "EN PROPHÉTIE" at the bottom. The signature is a stylized, somewhat abstract scribble.