

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 septembre 2010 (16.09.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale

WO 2010/103244 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C10M 101/02 (2006.01) *C09D 127/06* (2006.01)
C10M 107/02 (2006.01) *C09J 183/04* (2006.01)
C08K 5/01 (2006.01) *C10G 9/00* (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01) *C10G 11/00* (2006.01)
C08K 5/101 (2006.01) *C10G 45/58* (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01) *C10G 47/00* (2006.01)
C09D 7/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/050425

(22) Date de dépôt international :
11 mars 2010 (11.03.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
09/01157 12 mars 2009 (12.03.2009) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR/FR]; 24,
Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) :
WESTELYNCK, Antoine [FR/FR]; 15 rue du Vexin,
78440 Brueil en Vexin (FR).

(74) Mandataires : **POCHART François** et al.; Cabinet Hirsch-Pochart & Associes, 58 avenue Marceau, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : LOW VOC HYDROCARBON DILUENT FOR CONSTRUCTION MATERIALS

(54) Titre : DILUANT HYDROCARBONE A BAS TAUX DE COV POUR MATERIAUX DE CONSTRUCTION

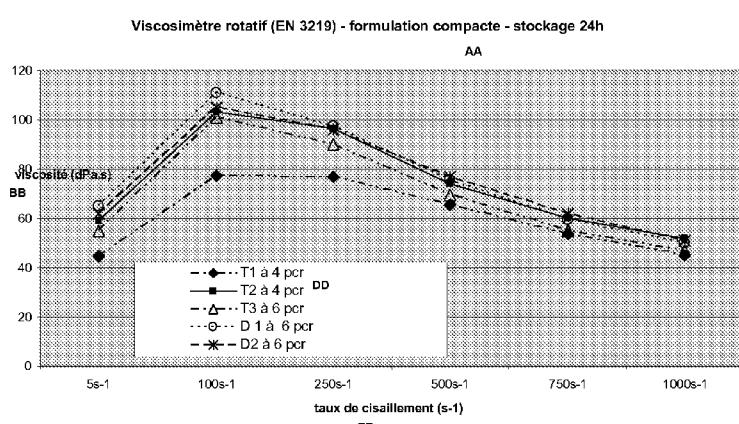


Figure 1

AA Rotational viscosimeter (EN 3219) - compact formulation - 24 hour storage
BB Viscosity (dPa.s)
DD to
EE Shear rate (s⁻¹)

(57) Abstract : The invention relates to a hydrocarbon diluent for diluting a polymer having a pour point that is less than -15°C according to the ASTM D97 standard and a boiling temperature of 280 to 450°C, including more than 50 wt % of isoparaffins and up to 40 wt % at most of naphthenes, and consisting of a hydrocarbon mixture having a boiling temperature that is greater than 200°C, and produced through the distillation of deparaffined hydrotreated diesel fractions.

(57) Abrégé : Diluant hydrocarboné pour dilution de polymère de point d'écoulement inférieur à -15°C selon la norme ASTM D97, de température d'ébullition comprise entre 280 et 450°C, comprenant plus de 50% en poids d'isoparaffines et des naphthalènes jusqu'à 40% en poids au plus, et constitué d'un mélange hydrocarbures de température d'ébullition supérieure à 200°C, obtenu par distillation de coupes gazoles hydrodéparaffinées.



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

DILUANT HYDROCARBONE A BAS TAUX DE COV POUR MATERIAUX DE CONSTRUCTION

La présente invention concerne un diluant hydrocarboné à bas taux de
5 COV pour utilisation dans les matériaux de construction notamment dans les
compositions et matériaux à base de résines et les mastics. Elle concerne
également les composition et matériaux de construction contenant ce diluant.

De nombreux produits sont utilisés dans les matériaux de construction, par exemple pour les revêtements de sols, les peintures, les papiers peints et les
10 mastics pour les fenêtres ou les joints de sanitaires. 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. Ces diluants sont mélangés à au 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
15 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 environnant la vie de tous les jours constituent une source importante de pollution intérieure des habitations, des bureaux et des administrations et de tout
20 espace enfermé dont l'aération est limitée en tout cas non ouverte directement à la circulation d'air. Ces émissions peuvent être majeures au moment de la pose mais il peut également y avoir un effet à plus long terme par une volatilité rémanente en fonction du temps ou même liée à la dégradation progressive du revêtement ou de la composition adhésive ou du mastic. L'inconvénient de ces
25 matériaux dépend de la quantité de matériaux utilisés, de la ventilation du local où il est utilisé et de l'environnement de travail le temps de sa mise en place.

Les émissions résultant des matériaux de construction sont liées notamment à la nature et à l'émissivité des diluants utilisés dans ces matériaux. Ces diluants visant la réduction de viscosité momentanée des matériaux sont
30 classés en au moins trois types de composés qui résultent de différents schémas nationaux ou internationaux aboutissant à l'attribution d'un label ou définissant les limites d'émissions acceptables pour ces produits : ce sont par exemple AgBB et Blauer Engel en Allemagne, M1 en Finlande, le label « Danish Indoor Climate label » ou DICL au Danemark, Emicode, Oeko-Tex, Greenguard ou encore le
35 protocole de l'AFSSET (Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail) en France. Le regroupement des caractéristiques de ces produits VOC tels que définis par l'Organisation Mondiale de la Santé et

requis dans la norme ISO 16000-6 a permis d'établir la classification reprise dans le tableau 1 ci-après:

TABLEAU 1

5

| | Température ébullition (°C) ISO 16000-6 | Pression (kPa) ISO 16000-6 | longueur des chaînes hydrocarbonées |
|------------------|---|-------------------------------|--|
| Very VOC ou VVOC | <0°C à 50-100°C | >15 kPa | < C6 |
| VOC | 50/100°C à 240/260°C | >100kPa | C6 à C16 |
| Semi VOC | 240/260°C à 380/400°C | 0.02 à 10-8 kPa | C16 à C22 |

Dans le cadre de la présente invention, il est recherché des diluants hydrocarbonés qui présentent une faible émissivité, type bas COV, capable de préserver les propriétés fondamentales des matériaux de construction, type revêtement de sols, adhésifs ou mastics, c'est-à-dire la stabilité du matériaux avant et après sa mise en place, son vieillissement, ses propriétés mécaniques, son aspect initial, etc.....

Pour les pâtes PVC utilisées dans le revêtement de sols, il est connu d'utiliser différents types de solvants hydrocarbonés tels que les white spirits, le kérozène, des isoparaffines ou du gasoil : ces composés permettent d'obtenir des propriétés rhéologiques spécifiques nécessaires à l'application du produit et une diminution de la viscosité de la pâte PVC.

Cependant, aucun de ces produits ne présente des caractéristiques satisfaisant les exigences requises pour limiter le taux d'émission en matières volatiles VOC, semi VOC ou very VOC.

Pour satisfaire à la fois les réductions de viscosité et maintenir les propriétés nécessaires à l'application de ces pâtes PVC ou ces mastics, les brevets WO02/086007 et WO2008/033899 proposent l'utilisation d'esters d'acides gras issus d'huiles végétales ou ces huiles elles-mêmes pris en mélange avec des composés mouillants et dispersants dont l'émissivité est nulle et qui maintiennent certaines de propriétés attendues du matériau final. Le brevet WO2004/009738 propose l'utilisation de coupes issues de la transformation du gaz par le procédé Fisher Tropsch par Hydrocraquage/hydro-isomérisation de celles-ci comme diluant pour caoutchoucs à base de silicium.

La présente invention a pour but d'utiliser dans les matériaux de construction notamment les PVC utilisés dans les revêtements de sol et les

mastics des diluants qui ne sont pas d'origine renouvelable, mais d'origine fossile qui permettent de diminuer la viscosité des matériaux afin de faciliter leur manipulation et leur mise en place mais qui concomitamment permettent de maintenir les propriétés physiques requises pour ces matériaux et leur usage long terme. In fine, les produits finis utilisant ces diluants selon l'invention doivent passer les exigences non COV des protocoles tels que Afsset, AgBB, Blauer Engel, Emicode, Oeko-Tex ou Greenguard.

La présente invention a donc pour objet un diluant hydrocarboné à faible émission de COV pour dilution de polymère dans les matériaux de construction. Il est obtenu à partir d'un mélange d'hydrocarbures de point d'ébullition supérieur à 200°C obtenus à partir de la distillation de coupes gazoles hydrodéparaffinés . Il a un point d'écoulement inférieur à -15°C. Ce diluant est une coupe de températures d'ébullition comprises entre 280°C et 450°C dont la teneur en soufre est inférieure à 10 ppm. Il contient plus de 50 % en poids d'isoparaffines et des naphtènes jusqu'à au plus 40% en poids.

On entend par « à faible émission de COV », les diluants qui en mélange dans les matériaux de construction, par exemple des revêtements ou des mastics passent les exigences des schémas d'évaluation tels que AgBB, Blauer Engel, Emicode, Oeko-Tex, Greenguard ou AFSSSET.

De tels diluants combinent les avantages d'atteindre des caractéristiques de produits finaux identiques à ceux initialement fabriqués avec des diluants semi VOC, VOC ou very VOC, avec ceux de disposer d'une volatilité très faible, inférieure aux produits de l'art antérieur.

De préférence, les diluants selon l'invention sont choisis parmi les coupes hydrocarbonées hydrodéparaffinées dont la viscosité à 40°C selon la norme ASTM D445 est supérieure à 5 mm²/s, plus particulièrement les coupes de viscosité supérieure à 7mm²/s à 40°C.

Les coupes hydrocarbonées hydrodéparaffinées choisies sont issues de l'hydrodéparaffinage de différentes coupes gazoles obtenues par distillation atmosphérique, distillation sous vide, hydrotraitement, hydrocraquage, craquage catalytique et/ou viscoréduction, ou encore de produits issus de la conversion de la biomasse, éventuellement après traitement de désulfuration et/ou de désaromatisation complémentaire. On pourra désigner ce diluant hydrocarboné dans la suite de la présente description sous le vocable diluant hydrodéparaffiné.

Pour certaines des applications de l'invention, ces coupes peuvent présenter des intervalles de distillation larges de plus de 50°C dans l'intervalle 280°C-450°C, ou des coupes plus étroites.

Ainsi dans un mode préféré de l'invention, le diluant est issu d'une coupe de distillation d'hydrocarbures hydrodéparaffinés de point d'écoulement selon la norme ASTM D97 inférieur à -30°C. Parallèlement, le point éclair de ces composés selon l'invention est très haut, supérieur à 140°C. L'obtention d'un 5 point d'écoulement très bas favorise le maintien du diluant dans un mélange, par exemple avec des résines PVC ou des polymères pour mastics, et limite, voire empêche le ressusage de celui-ci. L'absence de ressusage est particulièrement recherchée à basse température.

Les diluants selon l'invention sont en outre constitués d'une majorité 10 d'isoparaffines et d'une minorité de normales paraffines. Le diluant comprendra toujours plus de 10% en poids de naphtènes. De préférence, ces diluants obtenus à partir d'hydrocarbures ayant été fortement hydrodéparaffinés et donc contiennent plus de 65% en poids d'isoparaffines et moins de 10 % en poids de normales paraffines.. La présence de naphtènes dans leur composition les 15 distinguent d'autres produits constitués seulement d'isoparaffines et de paraffines qui sont utilisés dans les mêmes applications. De préférence, ces diluants hydrodéparaffinés contiendront au moins 20% en poids de naphtènes. Typiquement, dans le cadre de la présente invention, on préfère des diluants dont la teneur en naphtènes varie de 20 à 35% en poids du diluant.

20 Plus généralement, les diluants selon l'invention sont obtenus à partir d'hydrocarbures de longueurs de chaînes majoritairement supérieures à 16 atomes de carbone. Ainsi, ce diluant est composé de moins de 65% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne comprise entre 16 et 22 atomes de carbone connus comme étant des hydrocarbures semi-VOC, et plus de 30% en 25 poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne supérieure à 22 atomes de carbone non VOC, car pas ou peu volatil. Dans un mode préféré, le diluant est composé de moins de 50% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne comprise entre 16 et 22 atomes de carbone, et plus de 40% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne supérieure à 22 atomes de carbone. Ces hydrocarbures de chaînes supérieures à C22 correspondent à des 30 hydrocarbures contenant des chaînes de C23 à C30 au maximum, et ceci afin de préserver la compatibilité avec les polymères qui se dégrade lorsque le poids moléculaire augmente.

En outre, ces diluants selon l'invention comprennent moins de 10 35 ppm de soufre, de préférence moins de 2 ppm de soufre. Leur teneur en aromatique est inférieure à 500ppm.

Comme ces diluants peuvent être mis en mélange avec d'autres composés, la présente invention a également pour objet une composition de

diluants à faible émission de COV. Cette composition, deuxième objet de l'invention, comprend principalement des hydrocarbures hydrodéparaffinés comme décrits ci-dessus mais aussi des hydrocarbures constitués des diluants classiques tels que les acides et esters d'acides gras de chaînes carbonées de plus de 16 atomes de carbone, des coupes de type gazole hydrotraitées et/ou hydrocraquées de point d'ébullition compris entre 280 et 450°C. Bien entendu, l'intervalle de coupe retenu pour ces diluants classiques sera adapté par l'homme du métier au diluant principal hydrodéparaffiné à bas COV. Les mélanges ainsi préparés pour obtenir des compositions diluantes à bas COV contiendront plus de 50% en poids d'isoparaffines et moins de 20% en poids de normales paraffines. Le taux de naphtènes présent sera compris entre 10 et 30% en poids.

Les compositions diluantes préférées comprendront plus de 60% en poids d'isoparaffines et moins de 10% en poids de normales paraffines, la différence étant constituée des naphtènes présents.

Dans le cadre de ce mode de réalisation de la présente invention, la composition diluante comprendra plus de 40 % en poids de diluant hydrodéparaffiné, et de manière préférentielle plus de 60% en poids.

Comme pour le diluant selon l'invention, seul, la composition comprendra moins de 65% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne comprise entre 16 et 22 atomes de carbone, et plus de 30% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne supérieure à 22 atomes de carbone.

Un troisième objet de l'invention est l'utilisation du diluant hydrodéparaffiné selon l'invention seul ou en combinaison avec au moins un diluant classique pour la dilution de résines utilisées pour la fabrication de matériaux de construction.

Les diluants utilisés seuls ou en combinaison avec un diluant classique ne modifient aucune des caractéristiques physiques des formulations de résines dans lesquelles ils sont utilisés, notamment la stabilité thermique, les propriétés optiques et mécaniques et la volatilité à 70°C du produit fini. En outre, les émissions de COV des produits finis les contenant passent les exigences AgBB, Blau Engel, Emicode, Oeko-Tex, Greenguard ou Afsset.

On entend ici par résines des résines PVC qui sont introduites dans les pâtes PVC (ou Plastisols) utilisées dans la fabrication de revêtements de sols, d'enduits pour fils ou textiles, de papiers peints, de films souples, de bâches, de mastics, etc Ces pâtes sont obtenues par homopolymérisation de polychlorure de vinyle ou PVC, ou polymérisation de PVC avec un comonomère par exemple

des lactones ou encore d'autres oléfines susceptibles de se polymériser avec le chlorure de vinyle et entrant dans la composition de ces résines.

On entend en outre par mastics des compositions à base de polymères ou résines associés à d'autres composés connus de l'homme du métier, tels que plastifiants, charges et diluant permettant l'ajustement de la viscosité.

Un quatrième objet de l'invention est l'utilisation du diluant hydrodéparaffiné seul ou en combinaison avec un diluant classique pour la dilution de mastic ou d'adhésifs à base de silicone (par exemple mastics silicone RTV-1 (Room Temperature vulcanisable – 1 component ou en français : mastics réticulables à température ambiante – mono composant) ou de polymères silicones modifiés (SMP : Silane Modified Polymers), par exemple de type ST-PE (Silane Terminated – Poly Ether ou Polyether à terminaison Silane en français) ou MS polymer (MS=modified silane ou silane modifié en français) ou ST-PU (Silane Terminated Poly Urethane ou Polyurethane à terminaison Silane en français). Ces polymères sont mélangés à tout autre composé connu de l'homme du métier, tel que plastifiants, charges minérales, additifs, promoteur d'adhésion, catalyseur, etc....

L'invention peut donc se définir par les caractéristiques suivantes :

Elle concerne un diluant hydrocarboné pour dilution de polymère de point d'écoulement inférieur à -15°C selon la norme ASTM D97, comprenant plus de 50% en poids d'isoparaffines et des naphtènes jusqu'à 40% en poids au plus, et constitué d'un mélange hydrocarbures de température d'ébullition supérieur à 200°C, obtenu par distillation de coupes gazoles hydrodéparaffinées.

Ce diluant a de préférence une température d'ébullition comprise entre 280 et 450°C.

Ce diluant a de préférence un point d'écoulement inférieur à -30°C selon la norme ASTM D 97.

Ce diluant a de préférence une viscosité supérieure à 5 mm²/s à 40°C, et notamment supérieure à 7mm²/s à 40°C, selon la norme ASTM D445.

Ce diluant est de préférence issu d'hydrocarbures hydrodéparaffinés, notamment de l'hydrodéparaffinage de différentes coupes gazoles obtenues par distillation atmosphérique, distillation sous vide, hydrotraitement, hydrocraquage, craquage catalytique et/ou viscoréduction, ou encore de produits issus de la conversion de la biomasse, éventuellement après traitement de désulfuration et/ou de désaromatisation complémentaire.

Ce diluant comprend dans sa composition au moins 10% en poids de naphtènes.

Ce diluant est de préférence issu d'une coupe de distillation d'hydrocarbures hydrodéparaffinés de point d'écoulement selon la norme ASTM D97 inférieur à -30°C et de point éclair supérieur à 140°C.

5 Ce diluant comprend de préférence de 20 à 35% en poids de naphtènes et plus de 60% en poids d'isoparaffines.

Ce diluant comprend de préférence plus de 65 % en poids d'isoparaffines et moins de 10 % en poids de normales paraffines.

10 Ce diluant comprend de préférence moins de 65% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne comprise entre 16 et 22 atomes de carbone, et plus de 30% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne supérieure à 22 atomes de carbone, de préférence de C23 à C30.

15 Ce diluant comprend de préférence moins de 50% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne comprise entre 16 et 22 atomes de carbone, et plus de 40% en poids d'hydrocarbures ayant une longueur de chaîne supérieure à 22 atomes de carbone, de préférence de C23 à C30.

Ce diluant est de préférence dépourvu de normales paraffines

Sa teneur en soufre est de préférence inférieure à 10 ppm, notamment inférieure à 2 ppm.

Il contient de préférence moins de 500 ppm d'aromatiques, mesurés 20 par spectrométrie UV.

L'invention concerne aussi une composition de diluants comprenant le diluant décrit plus haut en combinaison avec au moins un diluant dit « classique », par exemple appartenant au groupe constitué par les acides et esters d'acides gras de chaînes carbonées de plus de 16 atomes de carbone, des 25 coupes de type gazole hydrocraquées et/ou hydrotraitées de point d'ébullition compris entre 200 et 450°C, notamment entre 280 et 450°C, ou entre 200 et 300°C.

Cette composition comprend de préférence plus de 50% en poids 30 d'isoparaffines et moins de 20% en poids de normales paraffines, de préférence plus de 60% en poids d'isoparaffines et moins de 10% en poids de normales paraffines.

Cette composition comprend de préférence plus de 40 % en poids de diluant hydrodéparaffiné, de préférence plus de 60% en poids.

35 L'invention concerne également une composition de polymère ou résine diluée avec un diluant tel que décrit précédemment, de préférence pour matériaux de construction, en particulier résines pour matériaux de construction, adhésifs, revêtements de sols, papiers peints et mastics, notamment mastics ou adhésifs à base de silicone ou de polymères silicones modifiés.

L'invention concerne également l'utilisation du diluant hydrodéparaffiné tel que décrit précédemment, seul ou en combinaison avec au moins un diluant dit « classique », par exemple appartenant au groupe constitué par les acides et esters d'acides gras de chaînes carbonées de plus de 16 atomes de carbone, des coupes de type gazole hydrotraitées et/ou hydrocraquées de point d'ébullition compris entre 200 et 450°C, notamment entre 280 et 450°C, pour la dilution de résines pour matériaux de construction, dans les adhésifs, les revêtements de sols, les papiers peints et les mastics, notamment les mastics ou adhésifs à base de silicone ou de polymères silicones modifiés.

10 Les avantages de la présente invention sont décrits dans les exemples donnés ci-après à titre illustratif mais non limitatif de l'invention.

EXAMPLE 1

15 Le présent exemple décrit les différents diluants utilisés comprenant ceux de l'art antérieur, référencés Ti et ceux de l'invention référencés Di et leur utilisation comparée dans des formulations de pâte PVC.

20 Ce sont pour les diluants de l'art antérieur, le White spirit (T1), Le kérósène (T2), le dodécylbenzène (T3) et enfin une coupe gazole hydrocraquée (T4) de coupe 300°C et plus. Pour les diluants de l'invention, ce sont deux produits issus de la distillation d'une coupe hydrodéparaffinée 280-450°C, D1 correspondant à une coupe 290-380°C et D2 à une coupe distillant à plus de 340°C. Un troisième diluant D3 correspond au mélange de 70% poids de diluant D1 avec 30% de T4.

25 Le tableau 1 ci-après regroupe les caractéristiques de tous les diluants testés.

TABLEAU 1

| | Méthode d'essai | Unité | T1 | T2 | T3 | T4 | D1 | D2 | D3 |
|--------------------------------------|-------------------|-------|------|------|-----|------|------|------|------|
| Point initial de distillation | ASTM D86 | °C | 182 | 233 | 280 | 305 | 289 | 334 | 295 |
| Point final de distillation | ASTM D86 | °C | 216 | 264 | 310 | 347 | 373 | 378 | 380 |
| Intervalle de distillation | | °C | 34 | 31 | 30 | 42 | 84 | 44 | 85 |
| Viscosité à 20°C | ASTM D445 | mm²/s | 1,7 | 3,3 | | 11 | 17,7 | 21,4 | 13,0 |
| Viscosité à 40°C | ASTM D445 | mm²/s | | 2,3 | 5,5 | 6,1 | 7,7 | 10,6 | 7,1 |
| Point d'écoulement | ASTM D97 | °C | <-30 | <-20 | | -2 | -42 | -35 | -18 |
| Point Éclair | ASTM D93 | °C | 65 | 103 | | 159 | 149 | 175 | 151 |
| répartition des carbones | ASTM D2887 | %pds | | | | | | | |
| <C16 | | | 100 | 94 | 0 | 0 | 8,0 | 0,5 | 4,1 |
| C16-C22 | | | 0 | 6 | 100 | 90,1 | 48,8 | 20,7 | 62,8 |
| >C22 | | | 0 | 0 | 0 | 9,9 | 43,2 | 78,8 | 33,1 |
| Composition | GC MS | %pds | | | | | | | |
| isoalcanes | | | 24,9 | 30,5 | 0 | 59,0 | 73,1 | 65,7 | 69,5 |
| n alcanes | | | 21,3 | 24,0 | 0 | 8,3 | 0 | 0 | 5,5 |
| cycloalcanes | | | 53,8 | 45,5 | 0 | 32,7 | 26,9 | 34,3 | 25,0 |

Ces différents diluants ont été testés dans une formulation simple de pâte PVC compacte utilisable dans les revêtements de sol, pour comparer les taux d'utilisation de diluants D1 et D2 selon l'invention à ceux de l'art antérieur, T1, T2 et T3. On utilise comme résine PVC, un LACOVYL PB1704 commercialisé par Arkema à un taux de 100 parties en présence d'un plastifiant de type DINP (diisononylphtalate) à un taux de 40pcr (pcr = pour cent parties de résine PVC) et on prépare des échantillons contenant 0, 2, 4 et 6 pcr de diluant.

On mesure l'évolution de la viscosité mesurée en poises selon la norme EN3219 en fonction du taux de cisaillement de 1 à 1000 s⁻¹ des formules dites « compactes » obtenues après 2 heures puis 24 heures, ces résultats sont rassemblés dans le tableau 2 ci-après.

TABLEAU 2

| temps de stockage | | 2H | | | | | | 24H | | | | | |
|-------------------|--------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| | Taux diluant | 5s ⁻¹ | 100s ⁻¹ | 250s ⁻¹ | 500s ⁻¹ | 750s ⁻¹ | 1000s ⁻¹ | 5s ⁻¹ | 100s ⁻¹ | 250s ⁻¹ | 500s ⁻¹ | 750s ⁻¹ | 1000s ⁻¹ |
| T1 | 0 pcr | 126 | 202 | 188 | 140 | 107 | 89,3 | 118 | 235 | 205 | 154 | 122 | 99,9 |
| | 2 per | 81,1 | 131 | 123 | 93,4 | 73,3 | 59,7 | 76,5 | 144 | 132 | 99,6 | 79,8 | 65,1 |
| | 4 per | 44,6 | 77,3 | 76,7 | 65,3 | 53,5 | 45 | 44,6 | 77,3 | 76,7 | 65,3 | 53,5 | 45 |
| | 6 per | 30,9 | 52,8 | 54,4 | 48 | 41,9 | 36,5 | 30,9 | 55,5 | 56,3 | 49,8 | 43,4 | 37,7 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| T2 | 0 per | 130 | 213 | 198 | 145 | 115 | 92,5 | 134 | 261 | 226 | 167 | 133 | 110 |
| | 2 per | 95,8 | 151 | 138 | 102 | 78,8 | 64,8 | 90,6 | 165 | 147 | 109 | 83,7 | 66,8 |
| | 4 per | 65 | 102 | 95,6 | 76,2 | 60,5 | 50,2 | 59 | 103 | 96,2 | 74 | 59,8 | 51,8 |
| | 6 per | 39,8 | 66,3 | 63 | 54,1 | 45,9 | 38,8 | 37,1 | 60,5 | 59,8 | 51,2 | 43,8 | 37,8 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| T3 | 0 per | 130 | 211 | 187 | 140 | 110 | 91 | 130 | 250 | 207 | 154 | 122 | 101 |
| | 2 per | 105 | 172 | 152 | 109 | 83,7 | 66,1 | 94,5 | 175 | 150 | 109 | 86,7 | 75,7 |
| | 4 per | 73,3 | 124 | 113 | 84,4 | 65,2 | 52,3 | 70,2 | 128 | 116 | 86,9 | 66,7 | 53,4 |
| | 6 per | 58,8 | 102 | 92,7 | 72,6 | 56,6 | 45,7 | 55,2 | 101 | 90,1 | 69,6 | 55,2 | 46,6 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| D1 | 0 per | 139 | 238 | 214 | 156 | 121 | 96,2 | 141 | 266 | 228 | 171 | 131 | 109 |
| | 2 per | 120 | 199 | 172 | 122 | 91,4 | 72,2 | 113 | 196 | 166 | 120 | 94,7 | 79,3 |
| | 4 per | 85,4 | 138 | 123 | 91,6 | 71,7 | 58,2 | 81,5 | 142 | 124 | 91,3 | 72,8 | 62,2 |
| | 6 per | 65,3 | 108 | 97 | 76 | 60 | 49,7 | 65,1 | 111 | 97,4 | 75,3 | 59,4 | 49,9 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| D2 | 0 per | 133 | 219 | 195 | 145 | 114 | 94,1 | 117 | 234 | 208 | 157 | 122 | 102 |
| | 2 per | 110 | 170 | 154 | 112 | 85,5 | 74,6 | 106 | 190 | 166 | 123 | 96,5 | 79,2 |
| | 4 per | 82 | 129 | 117 | 88,1 | 69 | 59,5 | 80,5 | 141 | 125 | 93,6 | 73,6 | 61,6 |
| | 6 per | 59,3 | 93,6 | 88,8 | 72,2 | 57,3 | 47,6 | 61,6 | 105 | 96,1 | 76,6 | 61,6 | 51 |

Comparés aux diluants de l'art antérieur, les diluants de l'invention 5 permettent de maintenir les caractéristiques de viscosité des produits finaux attendus après ajustement de leur taux d'utilisation.

Dans la figure 1, on montre en outre que pour des taux de cisaillement identiques du produit fini après 24 heures de stockage les produits obtenus avec les diluants selon l'invention D1 et D2 ont un comportement rhéologique 10 comparable à ceux obtenus avec les diluants T1, T2 et T3 de l'art antérieur.

En prenant une deuxième formulation de pâte PVC sous forme cellulaire contenant une résine PVC LACOVYL PB1156 commercialisée par Arkema mais 15 contenant 50 pcr de DINP, on a étudié le comportement rhéologique des différentes pâtes préparées avec les mêmes diluants que dans le cas précédent avec les mêmes taux de dilution par des mesures de viscosité de type Brookfield (méthode EN 2555). Les viscosités mesurées sont rassemblées dans le tableau 3 ci-après.

TABLEAU 3

| | RHEOLOGIE BROOKFIELD EN 2555 20 tr/min, mobile 6, viscosité en poises | | | | | | | |
|----------------|--|------|----|------|------|------|----|----|
| | 2H | | | | 24H | | | |
| Vieillissement | 0 | 2 | 4 | 6 | 0 | 2 | 4 | 6 |
| T1 | 88,5 | 56,5 | 44 | 36,5 | 90,5 | 58 | 43 | 40 |
| T2 | 85 | 65 | 50 | 40 | 75 | 53 | 40 | 32 |
| T3 | 88 | 75 | 68 | 65 | 78 | 63 | 51 | 45 |
| D1 | 88 | 70 | 61 | 58 | 77 | 58,5 | 48 | 42 |
| D2 | 88 | 73 | 68 | 65 | 80 | 63 | 51 | 46 |

5 L'ensemble de ces résultats nous a permis de calculer et d'extrapoler le taux approximatif complémentaire des diluants selon l'invention à ajouter au produit afin d'obtenir le même profil viscosimétrique qu'avec un diluant de l'art antérieur.

Le tableau 4 rassemble les comparaisons des taux d'utilisation de T2 et T3 comparés à ceux de D1 et D2.

10

TABLEAU 4

| Ti (pcr) | Di/ T3 (pcr) | Di/T2 (pcr) |
|----------|--------------|-------------|
| 0-3 | + 0,5 | + 1 |
| 4-8 | + 1 | + 2 |
| 9-15 | + 2 | + 4 |

15 Ainsi, pour obtenir le même profil viscosimétrique que la pâte PVC contenant 6 pcr de T2, il faudra utiliser dans la pâte PVC environ 8 pcr d'un diluant D1 ou D2 selon l'invention. Si on utilise 4 pcr de T3 dans la pâte, il faudra pour obtenir la même viscosité introduire environ 5pcr de D1 ou D2 selon l'invention dans la pâte.

20

EXAMPLE 2

25 Le présent exemple donne une comparaison des performances d'une formulation de pâte PVC utilisant les diluants selon l'invention avec celles utilisant des diluants de l'art antérieur. Cette formulation est celle d'un revêtement de sol contenant des résines PVC commercialisées par ARKEMA. Cette formulation particulière contient :

TABLEAU 5

| | | |
|-------------------|----------------------------|---------------|
| Résine PVC | Lacovyl PB1704 | 80 pcr |
| Résine PVC | Lacovyl PS1060 | 20 pcr |
| Plastifiant | famille phtalate | 37 pcr |
| Stabilisant | complexe organométallique* | 2,5 pcr |
| co-stabilisant | base végétale époxydée | 2 pcr |
| diluant à évaluer | T1, T2, T3, D1, D2 | 2-2,5-3pcr ** |

* par exemple carboxylate Al, Sn, Ti, Zn

5 ** suivant le diluant afin de garder le même profil viscosimétrique dans tous les cas.

Pour cette formulation, on mesure les caractéristiques de comportement en désaération, la stabilité thermique de la pâte, les propriétés optiques et mécaniques, la volatilité de la pâte à 70°C et enfin les émissions de COV émanant 10 de la pâte.

Le comportement en désaération

Les échantillons de pâte PVC préparés à partir des différents diluants sont placés sous vide jusqu'à 700mm Hg sous atmosphère contrôlée en 15 température (23°C) et en taux d'hygrométrie (50%). Le volume maximal de mousse formée et le temps pour l'obtenir sont mesurés. Un diluant de référence correspondant à un produit commercial est systématiquement testé en parallèle de chaque diluant afin d'apprécier la variation des résultats. Le tableau 6 ci-après rassemble l'ensemble des résultats obtenus.

20

TABLEAU 6

| Désignation | Réf 1 | T1 | Réf 2 | T2 | Réf 3 | T3 | Réf 4 | D1 | Réf 5 | D2 |
|---------------------|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|
| taux diluant (pcr) | 3 | 2 | 3 | 2 | 3 | 2,5 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Tps à 600 mm/Hg (s) | 38 | ND |
| Tps à 700 mm/Hg (s) | 100 | ND |
| Vol à 1 mn30 (ml) | 180 | 180 | 180 | 190 | 180 | 200 | 190 | 280 | 190 | 210 |
| Vol max (ml) | 230 | 220 | 230 | 240 | 230 | 250 | 265 | 320 | 260 | 370 |
| Tps à vol max (s) | 105 | 105 | 105 | 105 | 105 | 105 | 115 | 110 | 115 | 120 |

ND : non déterminé

D'après ce tableau, on constate que le temps nécessaire à l'obtention du 25 volume maximal de mousse est quasiment identique quelque soit le diluant utilisé. Les produits les plus visqueux, D1 et D2 donnent un volume de mousse plus

élevé, mais ce volume peut être diminué par l'ajout d'agents spécifiques de débullage ou démoussage bien connus de l'homme du métier.

Stabilité thermique :

5

Les pâtes PVC sont appliquées en couches d'une épaisseur de 0,9 mm et introduites dans un four à 200°C (par exemple un four Mathis). On suit l'évolution de l'indice de jaune (Yellow index en anglais) en fonction du temps, pour apprécier la dégradation du PVC. Les résultats sont donnés dans le tableau
10 7 ci-après.

TABLEAU 7

| Temps (min) | taux diluant (per) | Yellow index | | | |
|--------------------|-------------------------------|---------------------|----------|----------|----------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| T1 | 2 | 4,0 | 4,5 | 6,7 | 19,6 |
| T2 | 2 | 3,6 | 4,6 | 7,0 | 21,4 |
| T3 | 2,5 | 3,6 | 5,0 | 6,8 | 22,6 |
| D1 | 3 | 3,6 | 5,0 | 7,5 | 22,2 |
| D2 | 3 | 3,7 | 4,9 | 7,6 | 26,1 |

15 Ces résultats ne montrent aucune différence significative entre les différents diluants testés.

Propriétés optiques :

Les pâtes sont appliquées en couche d'une épaisseur de 0,9 mm et placées
20 dans un four Mathis à 200°C pendant 2 minutes, puis on mesure les propriétés optiques de chaque couche au moyen d'un appareil de type Hazemeter selon une méthode basée sur la norme ASTM D1003 pour déterminer les indices de transparence (Transparency) ou T, de trouble (Haze) ou H, ou de clarté (Clarity) ou C, ainsi que l'indice de matité (Matness) ou M selon une méthode basée sur la
25 norme ASTM D523, la matité étant le complément à 100 de la mesure de la brillance (gloss en anglais). L'ensemble des résultats mesurés est rassemblé dans le tableau 8 ci-après.

TABLEAU 8

| | taux diluant (per) | T | H | C | M |
|----|---------------------------|----------|----------|----------|----------|
| T1 | 2 | 90,6 | 43,1 | 23,2 | 50,3 |
| T2 | 2 | 91,9 | 39,2 | 23,2 | 52,7 |
| T3 | 2,5 | 91,7 | 42,7 | 23,5 | 49,3 |
| D1 | 3 | 92,4 | 40,5 | 24,5 | 48,8 |
| D2 | 3 | 92,3 | 39,8 | 20,8 | 49,0 |

Ces résultats ne montrent aucune différence significative entre les différents diluants testés.

5

Propriétés mécaniques :

10 Les pâtes PVC sont appliquées en couche d'une épaisseur de 0,9mm et placées dans un four Mathis à 200°C pendant 2 minutes, puis on mesure les propriétés mécaniques de chaque couche selon la norme ISO R527. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 9 ci-après.

TABLEAU 9

| | taux diluant (per) | Module à 100% (N/mm²) | Résistance à la Rupture (N/mm²) | Allongement à la rupture (%) |
|----|---------------------------|------------------------------|--|-------------------------------------|
| T1 | 2 | 11,5 | 19,8 | 254,9 |
| T2 | 2 | 10,1 | 18,4 | 258,5 |
| T3 | 2,5 | 11,5 | 19,5 | 252,8 |
| D1 | 3 | 11,9 | 19,3 | 254,6 |
| D2 | 3 | 11,9 | 19,4 | 255,4 |

15 Ces résultats ne montrent aucune différence significative entre les différents diluants testés.

Volatilité à 70°C :

20 Les pâtes PVC sont appliquées en couche d'une épaisseur de 0,9mm et placées dans un four Mathis à 70°C pendant 2 minutes, puis on mesure la volatilité en fonction du temps (après 1H, après 4h puis après 24H), la volatilité étant exprimée en perte en masse (en % poids). Les résultats sont rassemblés dans le TABLEAU 10 ci-après.

TABLEAU 10

| perte de masse (%) | taux diluant (pcr) | après 1h | après 4h | après 24h |
|--------------------|--------------------|----------|----------|-----------|
| T1 | 2 | 0,43 | 0,75 | 1,44 |
| T2 | 2 | 0,35 | 0,69 | 1,32 |
| T3 | 2,5 | 0,1 | 0,13 | 0,92 |
| D1 | 3 | 0,08 | 0,09 | 0,50 |
| D2 | 3 | 0,02 | -0,04 | 0,19 |
| D3 | 3 | 0,08 | 0,11 | 0,57 |

Ces résultats ont été rapportés dans le diagramme de la figure 2. On observe une diminution notable des composés les plus volatils en utilisant les 5 diluants D1, D2 et D3 selon l'invention par rapport à l'utilisation de diluants classiques T1, T2 et T3.

Emissions de COV :

10 Quatre échantillons de revêtement de sol de même composition, correspondant à des pâtes PVC contenant des respectivement des diluants T2, D1, D2 et D3 ont été préparés sur une ligne d'enduction dans les conditions opératoires suivantes : température 200°C pendant 2 minutes, épaisseur de la couche 0,9 mm, et taux identique de diluant pour les quatre diluants testés soit 3 pcr. Les échantillons ont 15 été testés selon la norme ISO16000-9 dans les conditions ci-après :

TABLEAU 11

| Emission COV ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | AgBB | Afsset | T2 | D1 | D2 | D3 |
|---|--------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| COV totaux (C6-C16) après 3 jours | <10000 | <10000 | 9381 | 819 | 462 | 768 |
| substances carcinogéniques après 3 jours | <10 | <10 | Non détecté | Non détecté | Non détecté | Non détecté |
| COV totaux (C6-C16) après 28 jours | <1000 | <1000 | 799 | 90 | <162 | 77 |
| SVOC (C16-C22) après 28 jours | <100 | - | 0 | 13,4 | 0 | 30,6 |
| substances carcinogéniques après 28 jours | <1 | <1 | Non détecté | Non détecté | Non détecté | Non détecté |
| R selon AgBB | <1 | - | 0,15 | 0,025 | 0,15 | 0,025 |
| R selon Afsset | - | <1 | 0,05 | 0,023 | 0,05 | 0,022 |
| Substances non identifiées après 28 jours | <100 | - | 391 | 0 | 0 | 0 |

Les COV émis sont prélevés en sortie de chambre par adsorption sur des cartouches de type TENAX, les composés chimiques retenus sont ensuite récupérés par désorption chimique puis concentrés sur piège cryogénique avant injection sur une colonne capillaire de chromatographie gazeuse. Les COV sont ainsi séparés par chromatographie gaz au moyen d'une colonne capillaire. La détection, l'identification et la quantification des composés organiques sont réalisées au moyen d'un spectromètre de masse connecté à la sortie de la colonne de chromatographie, selon la norme ISO 16000-6.

Les résultats obtenus, rassemblés dans le tableau 12 ci-après, ont ensuite été comparés aux limites des schémas de réduction des COV prévus dans les protocoles AgBB du 1er mars 2008 et Afsset d'octobre 2006.

TABLEAU 12

| Emission COV ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | AgBB | Afsset | T2 | D1 | D2 | D3 |
|---|--------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| COV totaux (C6-C16) après 3 jours | <10000 | <10000 | 9381 | 819 | 462 | 768 |
| substances carcinogéniques après 3 jours | <10 | <10 | Non détecté | Non détecté | Non détecté | Non détecté |
| COV totaux (C6-C16) après 28 jours | <1000 | <1000 | 799 | 90 | <162 | 77 |
| SVOC (C16-C22) après 28 jours | <100 | - | 0 | 13,4 | 0 | 30,6 |
| substances carcinogéniques après 28 jours | <1 | <1 | Non détecté | Non détecté | Non détecté | Non détecté |
| R selon AgBB | <1 | - | 0,15 | 0,025 | 0,15 | 0,025 |
| R selon Afsset | - | <1 | 0,05 | 0,023 | 0,05 | 0,022 |
| Substances non identifiées après 28 jours | <100 | - | 391 | 0 | 0 | 0 |

15

Les échantillons formulés à base des diluants D1, D2 et D3 selon l'invention respectent les exigences des protocoles AgBB et Afsset alors que celui utilisant le diluant T2 de l'art antérieur n'est pas conforme aux exigences du schéma AgBB en terme de substances non identifiés après 28 jours, et la mesure des COV totaux s'avère très proche de la limite AgBB ou Afsset.

20 Le présent exemple a donc bien montré que les diluants selon l'invention permettent de préparer des pâtes PVC et même des revêtements de sols qui présentent les mêmes propriétés physiques que les produits utilisés antérieurement tout en ne présentant pas l'inconvénient de fortes émissions de COV.

25

EXEMPLE 3

Dans le présent exemple, on décrit l'utilisation de diluants selon l'invention dans les mastics silicones, particulièrement dans les mastics silicones RTV-1 (Room Temperature Vulcanisable – 1 component ou en français : mastics réticulables à température ambiante - mono composant).

Dans le tableau ci-après est donnée la composition typique de ce type de mastic :

| | |
|-----------------------|--------|
| Polymère silicone | 51,15% |
| Plastifiant | 34,10% |
| huile silicone | qsp |
| solvant hydrocarboné | HC% |
| Agent de réticulation | 4,74% |
| silice | 10,00% |
| catalyseur | 0,01% |

10

Dans cette composition, le rapport polymère/plastifiant est de 1,5/1 et la somme solvant hydrocarboné (HC%) + huile silicone (qsp) est égale à 34,1% poids.

15

Dans le tableau 13 ci-après on fait varier la quantité de solvant hydrocarboné ou HC jusqu'à la limite de compatibilité avec le polymère et on mesure la perte de volume selon la norme ISO 10563 (après 7 jours à 70°C), cette perte de volume est liée à l'évaporation des fractions les plus légères des plastifiants et ingrédients utilisés dans la formulation en incluant notamment les COV. Plus il y a de composés COV dans le mélange plus la perte de volume est importante.

20

TABLEAU 13

| Solvant Hydrocarboné | Teneur en HC | | | | | |
|----------------------|--------------|------|------|------|------|------|
| | 0% | 10% | 15% | 20% | 30% | 40% |
| D2 | 3,3 | 4,5 | 5,1 | | | |
| Hydroseal G400H | 3,3 | 9,8 | 12,2 | 15,1 | | |
| Hydroseal G3H | 3,3 | 14,4 | 19,3 | 24,4 | 34 | 44,7 |
| Hydroseal G250H | 3,3 | 16 | 20,8 | 25,9 | 37,2 | 47,5 |

25

Dans ce tableau, les gazoles Hydroseal sont des références commerciales actuellement utilisées dans la profession

Dans la figure 3 sont représentées les pertes en volume par évaporation et le positionnement des produits selon le projet de spécification PR NF EN

15651-3 (2008) : mastics sanitaires et PR NF EN 15651-1 (2007) : mastics pour façade.

Jusqu'à sa limite de compatibilité, ici entre 15 et 20%, le produit D2 présente des résultats très favorables car il montre une moindre perte en volume par évaporation que les produits actuellement commercialisés. Il permet ainsi de respecter la limite maximale de 10% de perte en volume prévue selon la norme PR NF EN 15651-1 (2007) : mastics pour façade, en remplaçant jusqu'à 15% poids d'huile silicone alors que les diluants standards ne permettent qu'un remplacement inférieur : environ 5% pour les Hydroseal G250H et G3H, environ 10% pour Hydroseal G400H, cette substitution plus importante permet de réduire le coût de la formulation.

EXEMPLE 4

Dans le présent exemple, on décrit l'utilisation de diluants selon l'invention dans les adhésifs siliconés, notamment pour une application d'adhésifs pour parquet contenant la technologie polymères silanes modifiés. Il concerne plus particulièrement les ST-PU (silane terminated - Poly urethane) ou polyurethane à terminaison silane.

20

Le tableau 14 compare deux formulations : l'une incluant un plastifiant exclusivement de type DPHP (Di 2-propyl heptyl phtalate), l'autre contenant un système de plastifiants où le DPHP a été partiellement remplacé par le diluant D2 au sens de notre invention.

25

TABLEAU 14

| Composition (%wt) | Phtalate | D2 |
|--|----------|------|
| Polymère ST-PU | 24.5 | 24.5 |
| Plastifiant | | |
| -DPHP Di 2-Propyl Heptyl Phtalate | 15 | 9 |
| - D2 | | 6 |
| promoteur d'adhésion (organo silane) | 1.5 | 1.5 |
| agent de séchage (dérivé silane) | 1.8 | 1.8 |
| charge minérale (carbonate de calcium) | 56 | 56 |
| Agent de Rheologie | 1 | 1 |
| Sn organique (catalyseur) | 0.2 | 0.2 |

Ces formulations ont été évaluées dans l'essai d'émission des COV prévu dans le référentiel EMICODE proposé par le GEV (Gemeinschaft Emissionskontrollierte Verlegewerkstoffe, qui veut dire :«l'Association pour la lutte contre les émissions dans les produits de revêtements de sol et dans leur installation»).

On remarquera dans le tableau 15 ci-après que l'utilisation du diluant D2 permet d'abaisser l'émission totale des COV par rapport à la formulation basée sur le plastifiant de type phtalate et permet l'obtention du label EMICODE EC 1.

- 10 Résultats des essais d'émissions tels que prévus dans le référentiel GEV - EMICODE :

TABLEAU 15

| Résultats | Phtalate | D2 |
|--|------------------|------------------|
| TVOC GEV | 150 | 80 |
| TVVOC (ISO 16000-6) | <20 | <20 |
| TVOC (ISO 16000-6) | 150 | 80 |
| TSVOC (ISO 16000-6) | <20 | <20 |
| 10 Composés dominants - Diethylèneglycol | 29 | 63 |
| - Non identifié | 130 | 57 |
| - No. 3-10 non applicable | <20 | <20 |
| TVOC ; émissions après 10 jours en dessous de 500µg/m ³ | Emicode EC1 : OK | Emicode EC1 : OK |

REVENDICATIONS

1 – Diluant hydrocarboné pour dilution de polymère de point d’écoulement inférieur à -15°C selon la norme ASTM D97, de température d’ébullition comprise entre 5 280 et 450°C, comprenant plus de 50% en poids d’isoparaffines et des naphtènes jusqu’à 40% en poids au plus, et constitué d’un mélange hydrocarbures de température d’ébullition supérieur à 200°C, obtenu par distillation de coupes gazoles hydrodéparaffinées.

2 - Diluant selon la revendication précédente, caractérisé en ce que sa viscosité 10 est supérieure à 5 mm²/s à 40°C , et de préférence supérieure à 7mm²/s à 40°C, selon la norme ASTM D445.

3 – Diluant selon l’une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le diluant est issu de l’hydrodéparaffinage de différentes coupes gazoles obtenues par distillation atmosphérique, distillation sous vide, hydrotraitements, hydrocraquage, 15 craquage catalytique et/ou viscoréduction, ou encore de produits issus de la conversion de la biomasse, éventuellement après traitement de désulfuration et/ou de désaromatisation complémentaire.

4 – Diluant l’une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu’il comprend plus de 10% en poids de naphtènes.

20 5 - Diluant l’une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu’il est issu d’une coupe de distillation d’hydrocarbures hydroparaffinés de point d’écoulement selon la norme ASTM D97 inférieur à -30°C et de point éclair supérieur à 140°C.

6 – Diluant selon l’une des revendications précédentes caractérisé en ce qu’il comprend de 20 à 35% en poids de naphtènes et plus de 60% en poids d’isoparaffines.

25 7 - Diluant selon l’une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu’il comprend plus de 65 % en poids d’isoparaffines et moins de 10 % en poids de normales paraffines.

8 - Diluant selon l’une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu’il comprend moins de 65% en poids d’hydrocarbures ayant une longueur de chaîne comprise 30 entre 16 et 22 atomes de carbone, et plus de 30% en poids d’hydrocarbures ayant une longueur de chaîne supérieure à 22 atomes de carbone, de préférence de chaîne comprise entre C22 et C30.

9 - Diluant selon l’une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu’il comprend moins de 50% en poids d’hydrocarbures ayant une longueur de chaîne comprise 35 entre 16 et 22 atomes de carbone, et plus de 40% en poids d’hydrocarbures ayant une

longueur de chaîne supérieure à 22 atomes de carbone, de préférence de chaîne comprise entre C22 et C30..

10 - Diluant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est dépourvu de normales paraffines.

5 11 - Diluant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que sa teneur en soufre est inférieure à 10 ppm, de préférence inférieure à 2 ppm.

12 - Diluant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient moins de 500 ppm d'aromatiques déterminés par spectrométrie UV.

13 - Composition de diluants comprenant le diluant selon l'une des
10 revendications précédentes en combinaison avec au moins un diluant du groupe constitué par les acides et esters d'acides gras de chaînes carbonées de plus de 16 atomes de carbone, des coupes de type gazole hydrocraquées et/ou hydrotraitées de point d'ébullition compris entre 200 et 450°C, notamment entre 280 et 450°C.

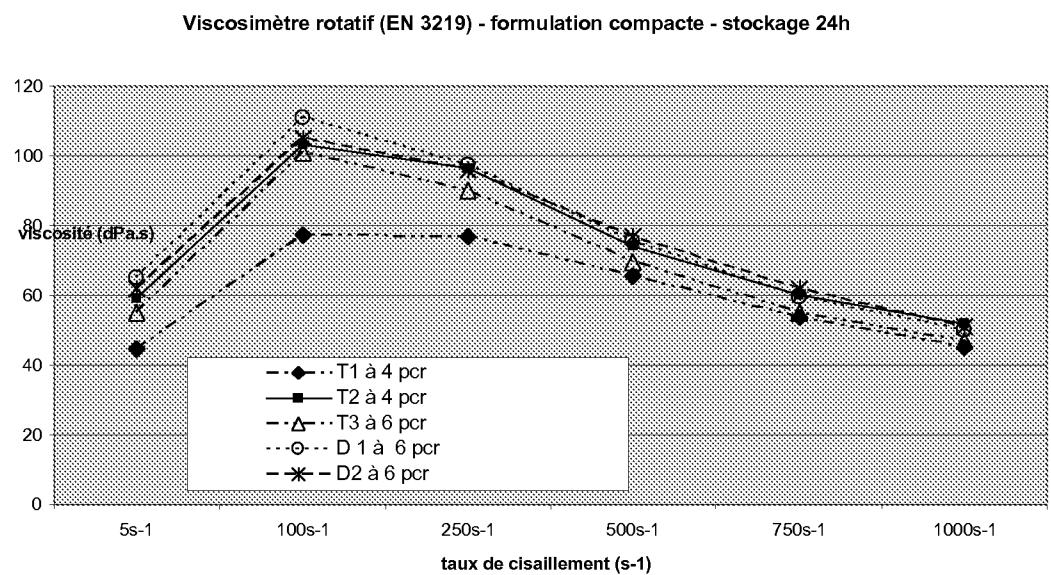
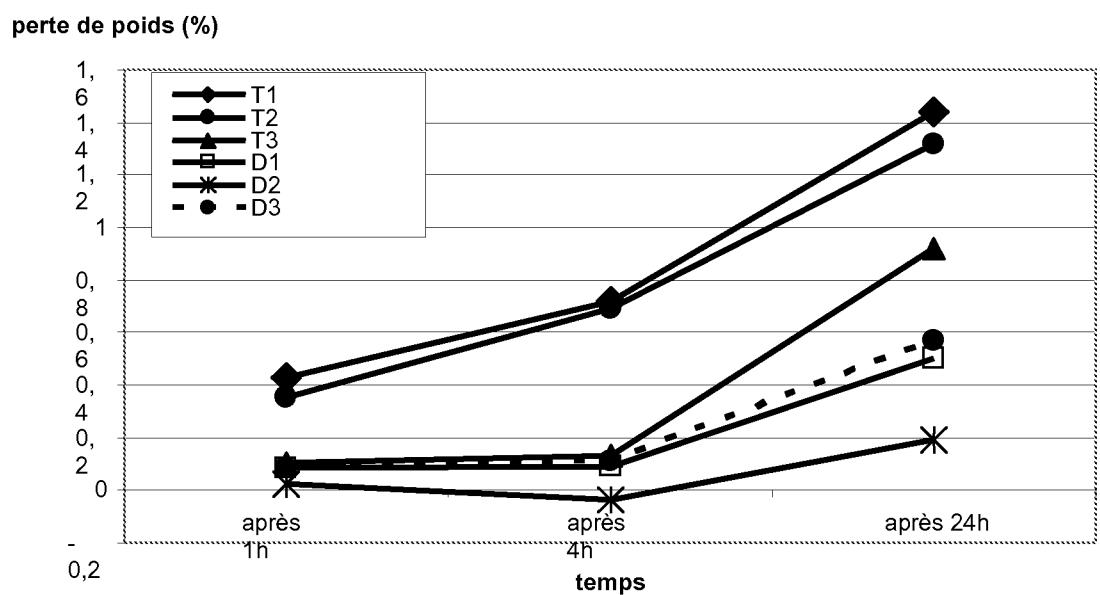
14 - Composition de diluants selon la revendication précédente, caractérisée en
15 ce qu'elle comprend plus de 50% en poids d'isoparaffines et moins de 20% en poids de normales paraffines, de préférence plus de 60% en poids d'isoparaffines et moins de 10% en poids de normales paraffines.

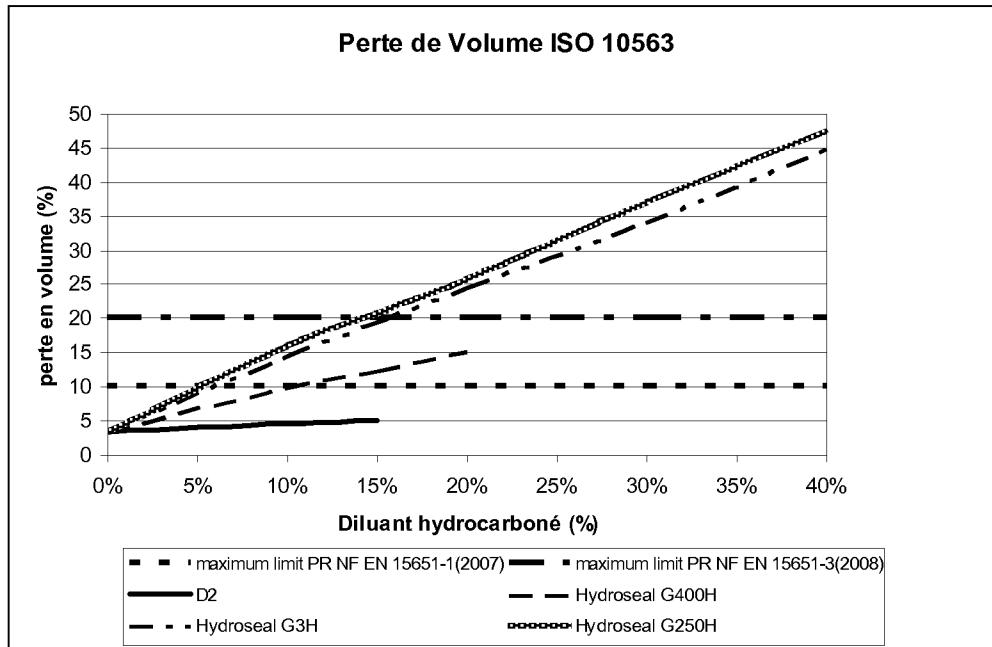
15 - Composition de diluants selon les revendications 13 ou 14, caractérisée en ce qu'elle comprend plus de 40 % en poids de diluant hydrodéparaffiné, de préférence plus de 60% en poids.

16 - Composition de polymère ou résine diluée avec un diluant selon l'une des revendications 1 à 12, de préférence pour matériaux de construction, en particulier résines pour matériaux de construction, adhésifs, revêtements de sols, papiers peints et mastics, notamment mastics ou adhésifs à base de silicone ou de polymères silicones modifiés.

25 17 - Utilisation du diluant hydrodéparaffiné selon l'une des revendications 1 à 12, seul ou en combinaison avec au moins un diluant du groupe constitué par les acides et esters d'acides gras de chaînes carbonées de plus de 16 atomes de carbone, des coupes de type gazole hydrotraitées et/ou hydrocraquées de point d'ébullition compris entre 200 et 450°C, notamment entre 280 et 450°C pour la dilution de résines pour matériaux de construction, dans les adhésifs, les revêtements de sols, les papiers peints et les mastics, notamment les mastics ou adhésifs à base de silicone ou de polymères silicones modifiés.

1/2

**Figure 1****Figure 2**

**Figure 3**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2010/050425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

| | | | | | |
|------|------------|------------|------------|------------|-----------|
| INV. | C10M101/02 | C10M107/02 | C08K5/01 | C08K5/09 | C08K5/101 |
| | C08L83/04 | C09D7/06 | C09D127/06 | C09J183/04 | C10G9/00 |
| | C10G11/00 | C10G45/58 | C10G47/00 | | |

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10M C08K C08L C09D C09J C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | US 2001/021747 A1 (MASUBUCHI NAGANORI [JP]; TASAKA MICHIHISA [JP]) 13 September 2001 (2001-09-13) paragraph [0025]; claim 1; tables 1,4 ----- | 1-16 |
| X | US 2005/197256 A1 (DUNLOP CARL [ZA]; HLOHLOZA STEWART [ZA]; HOFFMANN PETRUS J [ZA]; KNOT) 8 September 2005 (2005-09-08) paragraph [0027]; claims 1,2,9,15,20,22,23; table 4 ----- | 1-3,7,13 |
| X | US 7 442 739 B1 (HATFIELD STEPHEN F [US]) 28 October 2008 (2008-10-28) column 5, lines 46-50; claim 1; table 2 ----- -/- | 1-17 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 June 2010

Date of mailing of the international search report

21/06/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, Samuel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2010/050425

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | US 2009/014354 A1 (KNUUTTILA PEKKA [FI] ET AL) 15 January 2009 (2009-01-15) paragraphs [0077], [0096]; figure 3; tables 3,5,7,13 ----- | 1-12 |
| T | IDEMITSU KOSAN CO., LTD (CHEMICALS DEPT): "IDEMITSU IP Solvent" INTERNET ARTICLE, [Online] pages 1-15, XP002549391 Retrieved from the Internet: URL: http://www.idemitsu-chemicals.de/files/datasheets/broschures/PerformanceChemicals/IPSolvent.pdf [retrieved on 2009-10-08] page 6 ----- | 1-15 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/050425

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|----|------------------|----------------------|---|--|--|
| US 2001021747 | A1 | 13-09-2001 | DE DE EP US | 60102957 D1 60102957 T2 1127915 A1 2008085976 A1 | | 03-06-2004 21-04-2005 29-08-2001 10-04-2008 |
| US 2005197256 | A1 | 08-09-2005 | AU WO | 2002332140 A1 03093392 A1 | | 17-11-2003 13-11-2003 |
| US 7442739 | B1 | 28-10-2008 | | NONE | | |
| US 2009014354 | A1 | 15-01-2009 | | NONE | | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/050425

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

| | | | | | |
|------|------------|------------|------------|------------|-----------|
| INV. | C10M101/02 | C10M107/02 | C08K5/01 | C08K5/09 | C08K5/101 |
| | C08L83/04 | C09D7/06 | C09D127/06 | C09J183/04 | C10G9/00 |
| | C10G11/00 | C10G45/58 | C10G47/00 | | |

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

C10M C08K C08L C09D C09J C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|------------|--|-------------------------------|
| X | US 2001/021747 A1 (MASUBUCHI NAGANORI [JP]; TASAKA MICHIHISA [JP]) 13 septembre 2001 (2001-09-13) alinéa [0025]; revendication 1; tableaux 1,4 ----- | 1-16 |
| X | US 2005/197256 A1 (DUNLOP CARL [ZA]; HLOHLOZA STEWART [ZA]; HOFFMANN PETRUS J [ZA]; KNOT) 8 septembre 2005 (2005-09-08) alinéa [0027]; revendications 1,2,9,15,20,22,23; tableau 4 ----- | 1-3,7,13 |
| X | US 7 442 739 B1 (HATFIELD STEPHEN F [US]) 28 octobre 2008 (2008-10-28) colonne 5, ligne 46-50; revendication 1; tableau 2 ----- -/- | 1-17 |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 juin 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/06/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bertrand, Samuel

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/050425

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|------------|---|-------------------------------|
| X | US 2009/014354 A1 (KNUUTTILA PEKKA [FI] ET AL) 15 janvier 2009 (2009-01-15) alinéas [0077], [0096]; figure 3; tableaux 3,5,7,13 ----- | 1-12 |
| T | IDEMITSU KOSAN CO., LTD (CHEMICALS DEPT): "IDEMITSU IP Solvent" INTERNET ARTICLE, [Online] pages 1-15, XP002549391 Extrait de l'Internet: URL: http://www.idemitsu-chemicals.de/files/datasheets/broschures/PerformanceChemicals/IPSolvent.pdf > [extrait le 2009-10-08] page 6 ----- | 1-15 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/050425

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|--|
| US 2001021747 A1 | 13-09-2001 | DE 60102957 D1 DE 60102957 T2 EP 1127915 A1 US 2008085976 A1 | 03-06-2004 21-04-2005 29-08-2001 10-04-2008 |
| US 2005197256 A1 | 08-09-2005 | AU 2002332140 A1 WO 03093392 A1 | 17-11-2003 13-11-2003 |
| US 7442739 B1 | 28-10-2008 | AUCUN | |
| US 2009014354 A1 | 15-01-2009 | AUCUN | |