

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, Ecode, 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

repris 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 kérosène, 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 silicone.

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
5 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.
10 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
15 d'isoparaffines et des naphènes 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 AFSSET.

20 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
25 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
30 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.

35 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 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 ressuage de celui-ci. L'absence de ressuage est particulièrement recherchée à basse température.

Les diluants selon l'invention sont en outre constitués d'une majorité d'isoparaffines et d'une minorité de normales paraffines. Le diluant comprendra toujours plus de 10% en poids de naphthènes. 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 naphthènes dans leur composition les 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 naphthènes. Typiquement, dans le cadre de la présente invention, on préfère des diluants dont la teneur en naphthènes varie de 20 à 35% en poids du diluant.

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 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 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 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
5 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
10 de 50% en poids d'isoparaffines et moins de 20% en poids de normales paraffines. Le taux de naphènes 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 naphènes présents.

15 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
20 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
25 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
30 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,
35 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 naphthènes 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 naphthènes.

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 naphènes 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.

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

25 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 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.

30 Cette composition comprend de préférence 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.

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
5 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.

EXEMPLE 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.

Ce sont pour les diluants de l'art antérieur, le White spirit (T1), Le kérosène (T2), le dodécylbenzène (T3) et enfin une coupe gazole hydrocraquée
20 (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	mm ² /s	1,7	3,3		11	17,7	21,4	13,0
Viscosité à 40°C	ASTM D445	mm ² /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
- 5 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
- 10 resine 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 pcr	81,1	131	123	93,4	73,3	59,7	76,5	144	132	99,6	79,8	65,1
	4 pcr	44,6	77,3	76,7	65,3	53,5	45	44,6	77,3	76,7	65,3	53,5	45
	6 pcr	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 pcr	130	213	198	145	115	92,5	134	261	226	167	133	110
	2 pcr	95,8	151	138	102	78,8	64,8	90,6	165	147	109	83,7	66,8
	4 pcr	65	102	95,6	76,2	60,5	50,2	59	103	96,2	74	59,8	51,8
	6 pcr	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 pcr	130	211	187	140	110	91	130	250	207	154	122	101
	2 pcr	105	172	152	109	83,7	66,1	94,5	175	150	109	86,7	75,7
	4 pcr	73,3	124	113	84,4	65,2	52,3	70,2	128	116	86,9	66,7	53,4
	6 pcr	58,8	102	92,7	72,6	56,6	45,7	55,2	101	90,1	69,6	55,2	46,6
D1	0 pcr	139	238	214	156	121	96,2	141	266	228	171	131	109
	2 pcr	120	199	172	122	91,4	72,2	113	196	166	120	94,7	79,3
	4 pcr	85,4	138	123	91,6	71,7	58,2	81,5	142	124	91,3	72,8	62,2
	6 pcr	65,3	108	97	76	60	49,7	65,1	111	97,4	75,3	59,4	49,9
D2	0 pcr	133	219	195	145	114	94,1	117	234	208	157	122	102
	2 pcr	110	170	154	112	85,5	74,6	106	190	166	123	96,5	79,2
	4 pcr	82	129	117	88,1	69	59,5	80,5	141	125	93,6	73,6	61,6
	6 pcr	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 contenant 50 pcr de DINP, on a étudié le comportement rhéologique des différentes pâtes préparées avec les mêmes diluants que dans le cas précédent
15 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							
Vieillessement	2H				24H			
Taux d'utilisation (pcr)	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

L'ensemble de ces résultats nous a permis de calculer et d'extrapoler le
 5 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

Ainsi, pour obtenir le même profil viscosimétrique que la pâte PVC
 15 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

EXEMPLE 2

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
 25 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 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 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	38	ND	38	ND	38	ND	38	ND
Tps à 700 mm/Hg (s)	100	ND	100	ND	100	ND	100	ND	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 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

25

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 7 ci-après.

10

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 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 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.

20

25

TABLEAU 8

	taux diluant (pcr)	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 :

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.

10

TABLEAU 9

	taux diluant (pcr)	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 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 (µg/m3)	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 (µg/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 identifiées 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 composant 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.

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

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

25

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		
- Diéthylèneglycol	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, hydrotraitement, 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.

10 13 - Composition de diluants comprenant le diluant selon l'une des 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.

15 14 - Composition de diluants selon la revendication précédente, caractérisée en 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.

20 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
30 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.