

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 547**

51 Int. Cl.:

C10M 101/02 (2006.01) **C10G 45/58** (2006.01)

C10M 107/02 (2006.01) **C10G 47/00** (2006.01)

C08K 5/01 (2006.01)

C08K 5/09 (2006.01)

C08K 5/101 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C09D 127/06 (2006.01)

C09J 183/04 (2006.01)

C10G 9/00 (2006.01)

C10G 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2010 PCT/FR2010/050425**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.09.2010 WO10103244**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2010 E 10716381 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2406355**

54 Título: **Composición que comprende un diluyente hidrocarbonado de baja tasa de COV para materiales de construcción**

30 Prioridad:
12.03.2009 FR 0901157

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.06.2018

73 Titular/es:
**TOTAL MARKETING SERVICES (100.0%)
24 Cours Michelet
92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es:
WESTELYNCK, ANTOINE

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 671 547 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición que comprende un diluyente hidrocarbonado de baja tasa de COV para materiales de construcción

La presente invención se refiere a una composición de polímero o de resina diluida que comprende un diluyente hidrocarbonado de baja tasa de COV para utilización en los materiales de construcción principalmente en las composiciones y materiales a base de resinas y las masillas. Se refiere también a las composiciones y materiales de construcción que contienen este diluyente.

En los materiales de construcción se utilizan numerosos productos, por ejemplo, para los revestimientos de suelos, pinturas, papeles pintados y masillas para las ventanas o juntas de sanitarios. En general, están formados por uno o dos componentes activos cuya viscosidad se ajusta para la aplicación prevista mediante la adición de un diluyente. Estos diluyentes se mezclan con al menos una resina, un polímero y/o cualquier otra pasta de viscosidad elevada y tienen tendencia, bien inmediatamente o bien con el tiempo, a evaporarse y/o a degradarse y a ser una fuente de emisiones a menudo tóxicas para el medioambiente y más particularmente para la salud humana y animal. Estas emisiones se denominan emisiones de COV (o compuestos orgánicos volátiles - VOC en inglés). Estas emisiones que rodean la vida de todos los días constituyen una fuente importante de contaminación interior de las viviendas, los despachos y administraciones y de cualquier espacio cerrado cuya ventilación esté limitada o en cualquier caso no abierta directamente a la circulación de aire. Estas emisiones pueden ser mayores en el momento de la colocación, pero también puede tener un efecto a más largo plazo por una volatilidad remanente en función del tiempo o incluso ligada a la degradación progresiva del revestimiento o de la composición adhesiva o de la masilla. El inconveniente de estos materiales depende de la cantidad de materiales utilizados, de la ventilación del local en el que se utiliza y del entorno de trabajo el tiempo de su aplicación.

Las emisiones resultantes de los materiales de construcción están ligadas principalmente a la naturaleza y a la emisividad de los diluyentes utilizados en estos materiales. Estos diluyentes que tienen como objetivo la reducción de viscosidad momentánea de los materiales se clasifican en al menos tres tipos de compuestos que resultan de diferentes esquemas nacionales o internacionales que terminan en la concesión de una etiqueta o definiendo los límites de emisiones aceptables para estos productos: son, por ejemplo, AgBB y Blauer Engel en Alemania, M1 en Finlandia, la etiqueta "Danish Indoor Climate label" o DICL en Dinamarca, Emissioncode, Oeko-Text, Greenguard o incluso el protocolo de la AFSSET (Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail) en Francia. El agrupamiento de las características de estos productos COV tal como se definen en la Organización Mundial de la Salud y recogido en la norma ISO 16000-6 ha permitido establecer la clasificación recogida en la siguiente tabla 1:

Tabla 1

	Temperatura de ebullición (°C) ISO 16000-6	Presión (kPa) ISO 16000-6	Longitud de las cadenas hidrocarbonadas
Compuestos orgánicos muy volátiles (COMV)	< 0°C a 50-100°C	> 15 kPa	< C6
Compuestos orgánicos volátiles (COV)	50/100°C a 240/260°C	> 100 kPa	C6 a C16
Compuestos orgánicos semivolátiles (COSM)	240/260°C a 380/400°C	0,02 a 10-8 kPa	C16 a C22

El documento US 2001/0021747 describe una composición de agente de reblandecimiento de los cauchos obtenida mediante mezcla y calentamiento de:

- a) 100 partes en peso de al menos un agente de reblandecimiento que es un hidrocarburo no aromático;
- b) de 0,1 a 10 partes en peso de un peróxido, y
- c) de 0,1 a 50 partes de un agente de reticulación; siendo la relación b:c inferior a 1.

La composición de agente de reblandecimiento es considerada útil en la fabricación de una composición de resina termoplástica.

El documento US 2005/0197256 describe un método para fabricar hidrocarburos de baja toxicidad adecuados en un fluido de perforación, comprendiendo dicho método las etapas de:

- dimerización, trimerización u oligomerización de olefinas por medio de un catalizador de tipo zeolita;
- hidrogenación de las olefinas dimerizadas, trimerizadas u oligomerizadas;

- destilación fraccionada de la composición hidrogenada;
- recogida de una fracción de hidrocarburos que tienen un punto de ebullición superior a aproximadamente 280°C e inferior a aproximadamente 320°C y que tienen una toxicidad por sedimentación frente a *Leptocheirus plumulosus* caracterizada por una concentración letal media (CL₅₀) según la norma ASTM E 1367, EPA 600/R-94/025, de más de aproximadamente 500 mg/kg, en la que la fracción de hidrocarburos comprende hidrocarburos de baja toxicidad por sedimentación.

El documento US 7442739 describe una composición de adhesivo fundido en caliente bajo presión que comprende:

- aproximadamente 10 a aproximadamente 50% en peso de polímero,
- aproximadamente 5 a aproximadamente 50% de aceite isoparafínico y
- aproximadamente 30 a aproximadamente 65% de una resina adhesiva.

El documento US 2009/0014354 describe un procedimiento de fabricación de lubricantes a partir de cetonas, aldehídos, alcoholes, ácidos orgánicos, ésteres de ácidos carboxílicos, anhídridos de ácido carboxílico, alfaolefinas y sales metálicas de ácidos carboxílicos, compuestos sulfurados correspondientes y compuestos nitrogenados correspondientes. Este procedimiento realiza la condensación de estos productos, seguida de una etapa de hidrodesfuncionalización y de una etapa de isomerización.

En el marco de la presente invención, se investigan diluyentes hidrocarbonados que presenten una baja emisividad, tipo bajo COV, capaces de preservar las propiedades fundamentales de los materiales de construcción, tipo revestimiento de suelos, adhesivos o masillas, es decir la estabilidad del material antes y después de su aplicación, su envejecimiento, sus propiedades mecánicas, su aspecto inicial, etc.

Para las pastas de PVC utilizadas en el revestimiento de suelos, es conocida la utilización de diferentes tipos de disolventes hidrocarbonados tales como la trementina artificial, el queroseno, isoparafinas o gasóleo: estos compuestos permiten obtener propiedades reológicas específicas necesarias para la aplicación del producto y una disminución de la viscosidad de la pasta de PVC.

Sin embargo, ninguno de estos productos presenta características que satisfagan las exigencias requeridas para limitar la tasa de emisión de materias volátiles COV, COSV o COMV.

Para satisfacer a la vez las reducciones de viscosidad y mantener las propiedades necesarias para la aplicación de estas pastas de PVC o estas masillas, las patentes WO02/086007 y WO2008/033899 proponen la utilización de ésteres de ácidos grasos procedentes de aceites vegetales o estos aceites mismos en mezcla con compuestos humectantes y dispersantes cuya emisividad es nula y que mantienen ciertas propiedades esperadas del material final. La patente WO2004/009738 propone la utilización de fracciones procedentes de la transformación del gas mediante el procedimiento Fisher Tropsch por hidrocrackeo/hidroisomerización de éstas como diluyente para cauchos a base de silicona.

La presente invención tiene como objetivo utilizar en los materiales de construcción, principalmente los PVC utilizados en los revestimientos de suelo y las masillas, diluyentes que no sean de origen renovable sino de origen fósil que permitan reducir la viscosidad de los materiales para facilitar su manipulación y su utilización pero que simultáneamente permitan mantener las propiedades físicas requeridas para estos materiales y su uso a largo plazo. Al final, los productos acabados que utilizan estos diluyentes según la invención deben pasar las exigencias no COV de los protocolos tales como Afsset, AgBB, Blauer Engel, Emicode, Oeko-TEX o Greenguard.

La presente invención tiene por lo tanto como objetivo una composición de polímero o de resina diluida que comprende un diluyente tal como se ha definido en la reivindicación 1.

Se entiende por "de baja emisión de COV", los diluyentes que en mezcla en los materiales de construcción, por ejemplo los revestimientos o masillas, pasan las exigencias de los esquemas de evaluación tales como AgBB, Blauer Engel, Emicode, Oeko-TEX, Greenguard o AFSSET.

Dichos diluyentes combinan las ventajas de conseguir características de productos finales idénticos a los que se fabrican inicialmente con diluyentes COSV, COV o COMV, con las de disponer de una volatilidad muy baja, inferior a los productos de la técnica anterior.

Preferentemente, los diluyentes se eligen entre las fracciones hidrocarbonadas hidrodesparafinadas cuya viscosidad a 40°C según la norma ASTM D445 es superior a 5 mm²/s, más particularmente las fracciones de viscosidad superior a 7 mm²/s a 40°C.

Las fracciones hidrocarbonadas hidrodesparafinadas elegidas proceden del hidrodesparafinado de diferentes fracciones de gasóleo obtenidas por destilación atmosférica, destilación a vacío, hidrotratamiento, hidrocrackeo, craqueo catalítico y/o viscorreducción, eventualmente después de tratamiento de desulfuración y/o de

desaromatización complementaria. Se podrá designar este diluyente hidrocarbonado en lo que sigue de la presente descripción con el término diluyente hidrodesparafinado.

Para ciertas aplicaciones de la invención, estas fracciones pueden presentar intervalos de destilación grandes de más de 50°C en el intervalo de 280°C-450°C, o fracciones más estrechas.

5 Así en un modo preferido de la invención, el diluyente procede de una fracción de destilación de hidrocarburos hidrodesparafinados de punto de fluidez según la norma ASTM D97 inferior a -30°C. Paralelamente, el punto de inflamación de estos compuestos según la invención es muy alto, superior a 140°C. La obtención de un punto de fluidez muy bajo favorece el mantenimiento del diluyente en una mezcla, por ejemplo, con resinas de PVC o polímeros para masillas, y limita, incluso impide, la exudación de éste. La ausencia de exudación es particularmente deseada a baja temperatura.

10 Los diluyentes están formados además por una mayoría de isoparafinas y una minoría de parafinas normales. Preferentemente, estos diluyentes se obtienen a partir de hidrocarburos que hayan sido muy hidrodesparafinados y por lo tanto contienen más del 65% en peso de isoparafinas y menos de 10% en peso de parafinas normales. La presencia de naftenos en su composición les distingue de otros productos formados solamente por isoparafinas y parafinas que se utilizan en las mismas aplicaciones. Estos diluyentes hidrodesparafinados contendrán al menos 20% en peso de naftenos. Normalmente, en el marco de la presente invención, se prefieren diluyentes cuyo contenido de naftenos varía de 20 a 35% en peso del diluyente.

15 Más generalmente, los diluyentes se obtienen a partir de hidrocarburos de longitudes de cadenas mayoritariamente superiores a 16 átomos de carbono. Así, este diluyente está compuesto por menos de 65% en peso de hidrocarburos que tienen una longitud de cadena comprendida entre 16 y 22 átomos de carbono que se sabe que son hidrocarburos COSV, y más de 30% en peso de hidrocarburos que tienen una longitud de cadena superior a 22 átomos de carbono no COV, ya que son poco o nada volátiles. En un modo preferido, el diluyente está compuesto por menos de 50% en peso de hidrocarburos que tienen una longitud de cadena comprendida entre 16 y 22 átomos de carbono, y más de 40% en peso de hidrocarburos que tienen una longitud de cadena superior a 22 átomos de carbono. Estos hidrocarburos de cadenas superiores a C22 corresponden a hidrocarburos que contienen cadenas de 23 a C30 como máximo, y esto es así con el fin de preservar la compatibilidad con los polímeros que se degrada cuando el peso molecular aumenta.

Asimismo, estos diluyentes comprenden menos de 10 ppm de azufre, preferentemente menos de 2 ppm de azufre. Su contenido en compuestos aromáticos es inferior a 500 ppm.

20 Como estos diluyentes pueden estar mezclados con otros compuestos, se describe una composición de diluyentes de baja emisión de COV. Esta composición comprende principalmente hidrocarburos hidrodesparafinados tal como se describe anteriormente pero también hidrocarburos formados por diluyentes clásicos, tales como los ácidos y ésteres de ácidos grasos de cadenas carbonadas de más de 16 átomos de carbono, fracciones de tipo gasóleo hidrotratadas y/o hidrocraqueadas de punto de ebullición comprendido entre 280 y 450°C. Naturalmente, el intervalo de fracción retenido para estos diluyentes clásicos se adaptará por el experto en la técnica al diluyente principal hidrodesparafinado de bajo COV. Las mezclas preparadas de esta forma para obtener composiciones diluyentes de bajo COV contendrán más del 50% en peso de isoparafinas y menos de 20% en peso de parafinas normales. La tasa de naftenos presente estará comprendida entre 10 y 30% en peso.

25 Las composiciones diluyentes preferidas comprenderán más de 60% en peso de isoparafinas y menos de 10% en peso de parafinas normales, estando formada la diferencia por los naftenos presentes.

La composición diluyente comprenderá más de 40% en peso de diluyente hidrodesparafinado, y de forma preferente más de 60% en peso.

30 Como para el diluyente solo, la composición comprenderá menos de 65% en peso de hidrocarburos que tienen una longitud de cadena comprendida entre 16 y 22 átomos de carbono, y más de 30% en peso de hidrocarburos que tienen una longitud de cadena superior a 22 átomos de carbono.

Los diluyentes utilizados solos o en combinación con un diluyente clásico no modifican ninguna de las características físicas de las formulaciones de resinas en las que se utilizan, principalmente la estabilidad térmica, las propiedades ópticas y mecánicas y la volatilidad a 70°C del producto acabado. Asimismo, las emisiones de COV de los productos acabados que los contienen pasan las exigencias AgBB, Blau Engel, Emicode, Oeko-TEX, Greenguard o Afsset.

35 Por resinas se entiende aquí las resinas de PVC que se introducen en las pastas de PVC (o Plastisoles) utilizadas en la fabricación de revestimientos de suelos, revestimientos para hilos o textiles, papeles pintados, películas flexibles, lonas, masillas, etc. Estas pastas se obtienen por homopolimerización de policloruro de vinilo o PVC, o polimerización de PVC con un comonomero por ejemplo de las lactonas o incluso de otras olefinas susceptibles de polimerizarse con el cloruro de vinilo y que entran en la composición de estas resinas.

ES 2 671 547 T3

Se entiende además por masillas las composiciones a base de polímeros o resinas asociadas a otros compuestos conocidos por el experto en la técnica, tales como plastificantes, cargas y diluyentes que permiten el ajuste de la viscosidad.

- 5 La composición según la invención comprende el diluyente hidrodesparafinado solo o en combinación con un diluyente clásico y una masilla o un adhesivo a base de silicona (por ejemplo masillas de silicona RTV-1 (*Room Temperature Vulcanisable-1 component* o masillas reticulables a temperatura ambiente - monocomponente) o polímeros de siliconas modificados (SMP: *Silane Modified Polymers*), por ejemplo de tipo ST-PE (*Silane Terminated-PolyEther* o poliéter de terminación silano) *MS polymer* (MS = *modified silane* o silano modificado) o ST-PU (*Silane Terminated PolyUrethane* o poliuretano de terminación silano)). Estos polímeros se mezclan con cualquier otro compuesto conocido por el experto en la técnica, tales como plastificantes, cargas minerales, aditivos, promotor de adhesión, catalizador, etc.

La invención también se puede definir por las siguientes características:

- 15 Utiliza un diluyente hidrocarbonado para dilución de polímero de punto de fluidez inferior a -15°C según la norma ASTM D97, que comprende más de 50% en peso de isoparafinas y de 20% a 40% en peso de naftenos, y formada por una mezcla de hidrocarburos de temperatura de ebullición comprendida entre 280 y 450°C, obtenida por destilación de fracciones de gasóleos hidrodesparafinados de origen fósil.

Este diluyente tiene una temperatura de ebullición comprendida entre 280 y 450°C.

Este diluyente tiene preferentemente un punto de fluidez inferior a -30°C según la norma ASTM D97.

- 20 Este diluyente tiene preferentemente una viscosidad superior a 5 mm²/s a 40°C, y principalmente superior a 7 mm²/s a 40°C, según la norma ASTM D445.

Este diluyente procede preferentemente de hidrocarburos hidrodesparafinados, principalmente del hidrodesparafinado de diferentes fracciones de gasóleo obtenidas por destilación atmosférica, destilación a vacío, hidrot ratamiento, hidro craqueo, craqueo catalítico y/o viscorreducción, o eventualmente después de tratamiento de desulfuración y/o de desaromatización complementaria.

- 25 Este diluyente procede preferentemente de una fracción de destilación de hidrocarburos hidrodesparafinados de punto de fluidez según la norma ASTM D97 inferior a -30°C y de punto de inflamación superior a 140°C.

Este diluyente comprende preferentemente de 20 a 35% en peso de naftenos y más de 60% en peso de isoparafinas.

- 30 Este diluyente comprende preferentemente más de 65% en peso de isoparafinas y menos de 10% en peso de parafinas normales.

Este diluyente comprende preferentemente menos de 65% en peso de hidrocarburos que tienen una longitud de cadena comprendida entre 16 y 22 átomos de carbono, y más de 30% en peso de hidrocarburos que tienen una longitud de cadena superior a 22 átomos de carbono, preferentemente de C23 a C30.

- 35 Este diluyente comprende preferentemente menos de 50% en peso de hidrocarburos que tienen una longitud de cadena comprendida entre 16 y 22 átomos de carbono, y más de 40% en peso de hidrocarburos que tienen una longitud de cadena superior a 22 átomos de carbono, preferentemente de C23 a C30.

Este diluyente está preferentemente desprovisto de parafinas normales.

Su contenido de azufre es preferentemente inferior a 10 ppm, preferentemente inferior a 2 ppm.

Contiene preferentemente menos de 500 ppm de compuestos aromáticos, medidos por espectrometría UV.

- 40 La invención utiliza también una composición de diluyentes que comprende el diluyente descrito anteriormente en combinación con al menos un diluyente denominado "clásico", por ejemplo, perteneciente al grupo formado por los ácidos y ésteres de ácidos grasos de cadenas carbonadas de más de 16 átomos de carbono, fracciones de tipo gasóleo hidro craqueados y/o hidrot ratados de punto de ebullición comprendido entre 200 y 450°C, principalmente entre 280 y 450°C, o entre 200 y 300°C.

- 45 Esta composición comprende preferentemente más de 50% en peso de isoparafinas y menos de 20% en peso de parafinas normales, preferentemente más de 60% en peso de isoparafinas y menos de 10% en peso de parafinas normales.

Esta composición comprende preferentemente más de 40% en peso de diluyente hidrodesparafinado, preferentemente más de 60% en peso.

La invención se refiere también a la utilización de la composición tal como se ha descrito anteriormente, estando el diluyente solo o en combinación con al menos un diluyente que pertenece al grupo formado por los ácidos y ésteres de ácidos grasos de cadenas carbonadas de más de 16 átomos de carbono, fracciones de tipo gasóleo hidrotratados y/o hidrocraqueados de punto de ebullición comprendido entre 200 y 450°C, principalmente entre 280 y 450°C, en adhesivos, revestimientos de suelos y papeles pintados.

5

Las ventajas de la presente invención se describen en los ejemplos que se dan a continuación a modo ilustrativo pero no limitativo de la invención.

EJEMPLO 1

El presente ejemplo describe los diferentes diluyentes utilizados que comprenden los de la técnica anterior, denominados Ti y los de la invención denominados Di y su utilización comparada en formulaciones de pasta de PVC.

10

Para los diluyentes de la técnica anterior son la trementina artificial (T1), el queroseno (T2), el dodecibenceno (T3) y finalmente una fracción de gasóleo hidrocraqueada (T4) de fracción 300°C y más. Para los diluyentes de la invención, son dos productos procedentes de la destilación de una fracción hidrodesparafinada de 280-450°C, D1 correspondiente a una fracción de 290-380°C y D2 a una fracción que destila a más de 340°C. Un tercer diluyente D3 corresponde a la mezcla de 70% en peso de diluyente D1 con 30% de T4.

15

La siguiente tabla 1 reagrupa las características de todos los diluyentes ensayados.

Tabla 1

	Método de ensayo	Unidad	T1	T2	T3	T4	D1	D2	D3
Punto inicial de destilación	ASTM D86	°C	182	233	280	305	289	334	295
Punto final de destilación	ASTM D86	°C	216	264	310	347	373	378	380
Intervalo de destilación		°C	34	31	30	42	84	44	85
Viscosidad a 20°C	ASTM D445	mm ² /s	1,7	3,3		11	17,7	21,4	13,0
Viscosidad a 40°C	ASTM D445	mm ² /s		2,3	5,5	6,1	7,7	10,6	7,1
Punto de fluidez	ASTM D97	°C	< -30	< -20		-2	-42	-35	-18
Punto de inflamación	ASTM D93	°C	65	103		159	149	175	151
Reparto de carbonos	ASTM D2887	%p							
< 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

ES 2 671 547 T3

	Método de ensayo	Unidad	T1	T2	T3	T4	D1	D2	D3
Composición	GC MS	%p							
Isoalcanos			24,9	30,5	0	59,0	73,1	65,7	69,5
n-Alcanos			21,3	24,0	0	8,3	0	0	5,5
Cicloalcanos			53,8	45,5	0	32,7	26,9	34,3	25,0

Estos diferentes diluyentes se han ensayado en una formulación simple de pasta de PVC compacta utilizable en los revestimientos de suelo, para comparar las tasas de utilización de los diluyentes D1 y D2 según la invención con los de la técnica anterior, T1, T2 y T3. Se utiliza como resina de PVC, un LACOVYL PB1704, comercializado por Arkema con un índice de 100 partes en presencia de un plastificante de tipo DINP (diisonilftalato) con una tasa de 40 pcr (pcr = partes por ciento de resina de PVC) y se preparan muestras que contienen 0, 2, 4 y 6 pcr de diluyente.

5

Se mide la evolución de la viscosidad medida en poises según la norma EN3219 en función de la tasa de cizallamiento de 1 a 1.000 s⁻¹ de las fórmulas denominadas "compactas" obtenidas después de 2 horas y luego 24 horas, estos resultados se recogen en la siguiente tabla 2.

Tabla 2

Tiempo de almacenamiento		2 h						24 h					
	Tasa diluyente	5 s ⁻¹	100 s ⁻¹	250 s ⁻¹	500 s ⁻¹	750 s ⁻¹	1000 s ⁻¹	5 s ⁻¹	100 s ⁻¹	250 s ⁻¹	500 s ⁻¹	750 s ⁻¹	1000 s ⁻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

ES 2 671 547 T3

Tiempo de almacenamiento		2 h						24 h					
	Tasa diluyente	5 s ⁻¹	100 s ⁻¹	250 s ⁻¹	500 s ⁻¹	750 s ⁻¹	1000 s ⁻¹	5 s ⁻¹	100 s ⁻¹	250 s ⁻¹	500 s ⁻¹	750 s ⁻¹	1000 s ⁻¹
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

Comparados con los diluyentes de la técnica anterior, los diluyentes de la invención permiten mantener las características de viscosidad de los productos finales esperadas después de ajustar su tasa de utilización.

- 5 En la figura 1, se muestra asimismo que para tasas de cizallamiento idénticas del producto acabado después de 24 horas de almacenamiento los productos obtenidos con los diluyentes según la invención D1 y D2 tienen un comportamiento reológico comparable a los obtenidos con los diluyentes T1, T2 y T3 de la técnica anterior.

- 10 Tomando una segunda formulación de pasta de PVC en forma celular que contiene una resina de PVC LACOVYL PB1156 comercializada por Arkema pero que contiene 50 pcr de DINP, se ha estudiado el comportamiento reológico de las diferentes pastas preparadas con los mismos diluyentes que en el caso anterior con las mismas tasas de dilución mediante medidas de viscosidad de tipo Brookfield (método EN 2555). Las viscosidades medidas se recogen en la siguiente tabla 3.

Tabla 3

		REOLOGÍA BROOKFIELD EN 2555 20 rpm, móvil 6, viscosidad en poises							
Envejecimiento		2 h				24 h			
Tasa de utilización (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

- 15 El conjunto de estos resultados ha permitido calcular y extrapolar la tasa aproximada complementaria de diluyentes según la invención que se va a añadir al producto para obtener el mismo perfil viscosimétrico con un diluyente de la técnica anterior.

La tabla 4 recoge las comparaciones de las tasas de utilización de T2 y T3 comparadas con las de D1 y D2.

Tabla 4

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

Así, para obtener el mismo perfil viscosimétrico que la pasta de PVC que contiene 6 pcr de T2, hará falta utilizar en la pasta de PVC aproximadamente 8 pcr de un diluyente D1 o D2 según la invención. Si se utilizan 4 pcr de T3 en la pasta, hará falta introducir aproximadamente 5 pcr de D1 o D2 según la invención en la pasta para obtener la misma viscosidad.

5 **EJEMPLO 2**

El presente ejemplo da una comparación de las prestaciones de una formulación de pasta de PVC utilizando los diluyentes según la invención con las que utilizan diluyentes de la técnica anterior. Esta formulación es la de un revestimiento de suelo que contiene resinas de PVC comercializadas por ARKEMA. Esta formulación particular contiene:

10 Tabla 5

Resina de PVC	Lacovyl PB1704	80 pcr
Resina de PVC	Lacovyl PS1060	20 pcr
Plastificante	Familia ftalato	37 pcr
Estabilizante	Complejo organometálico*	2,5 pcr
Co-estabilizante	Base vegetal epoxidada	2 pcr
Diluyente que se va a evaluar	T1, T2, T3, D1, D2	2-2,5-3 pcr**

*por ejemplo carboxilato Al, Sn, Ti, Zn

**según el diluyente para mantener el mismo perfil viscosimétrico en todos los casos.

15 Para esta formulación, se miden las características de comportamiento en desaireación, la estabilidad térmica de la pasta, las propiedades ópticas y mecánicas, la volatilidad de la pasta a 70°C y finalmente las emisiones de COV que emanan de la pasta.

El comportamiento en desaireación

20 Las muestras de pasta de PVC preparadas a partir de diferentes diluyentes se colocan a vacío hasta 700 mm Hg en atmósfera controlada en temperatura (23°C) y en la tasa de higrometría (50%). Se miden el volumen máximo de espuma formada y el tiempo para obtenerlo. Un diluyente de referencia correspondiente a un producto comercial se ensaya sistemáticamente en paralelo con cada diluyente con el fin de apreciar la variación de resultados. La siguiente tabla 6 recoge el conjunto de los resultados obtenidos.

TABLA 6

Denominación	Ref 1	T1	Ref 2	T2	Ref 3	T3	Ref 4	D1	Ref 5	D2
Tasa diluyente (pcr)	3	2	3	2	3	2,5	3	3	3	3
Tps a 600 mm/Hg (s)	38	ND								
Tps a 700 mm/Hg (s)	100	ND								
Vol a 1 mn 30 (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 a vol max (s)	105	105	105	105	105	105	115	110	115	120

ND: no determinado

25 Según esta tabla, se constata que el tiempo necesario para la obtención del volumen máximo de espuma es casi idéntico sea cual sea el diluyente utilizado. Los productos más viscosos, D1 y D2 dan un volumen de espuma más elevado, pero este volumen puede reducirse por adición de agentes específicos de apelmazamiento o desespumaje bien conocidos por el experto en la técnica.

Estabilidad térmica:

ES 2 671 547 T3

Las pastas de PVC se aplican en capas de un espesor de 0,9 mm y se introducen en un horno a 200°C (por ejemplo un horno Mathis). Se sigue la evolución del índice de amarillo (Yellow index en inglés) en función del tiempo, para apreciar la degradación del PVC. Los resultados se dan en la siguiente tabla 7.

Tabla 7

Tiempo (min)	Tasa diluyente (pcr)	Índice de amarillo			
		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

5

Estos resultados no muestran ninguna diferencia significativa entre los diferentes diluyentes ensayados.

Propiedades ópticas

Las pastas se aplican en capa de un espesor de 0,9 mm y se colocan en un horno Mathis a 200°C durante 2 minutos, luego se miden las propiedades ópticas de cada capa por medio de un aparato de tipo Hazemeter según un método basado en la norma ASTM D1003 para determinar los índices de transparencia (*transparency*) o T, de turbidez (*haze*) o H, o de claridad (*clarity*) o C, así como el índice de opacidad (*matness*) o M según un método basado en la norma ASTM D523, siendo la opacidad el complemento a 100 de la medida del brillo (*gloss* en inglés). El conjunto de resultados medidos se recoge en la siguiente tabla 8.

10

Tabla 8

	Tasa diluyente (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

15

Estos resultados no muestran ninguna diferencia significativa entre los diferentes diluyentes ensayados.

Propiedades mecánicas:

Las pastas de PVC se aplican en capa de un espesor de 0,9 mm y se colocan en un horno Mathis a 200°C durante 2 minutos, y luego se miden las propiedades mecánicas de cada capa según la norma ISO R527. Los resultados se recogen en la siguiente tabla 9.

20

Tabla 9

	Tasa diluyente (pcr)	Módulo al 100% (N/mm ²)	Resistencia a la ruptura (N/mm ²)	Alargamiento a la ruptura (%)
T1	2	11,5	19,8	254,9
T2	2	10,1	18,4	258,5

ES 2 671 547 T3

	Tasa diluyente (pcr)	Módulo al 100% (N/mm ²)	Resistencia a la ruptura (N/mm ²)	Alargamiento a la ruptura (%)
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

Estos resultados no muestran ninguna diferencia significativa entre los diferentes diluyentes ensayados.

Volatilidad a 70°C:

- 5 Las pastas de PVC se aplican en capa de un espesor de 0,9 mm y se colocan en un horno Mathis a 70°C durante 2 minutos, luego se mide la volatilidad en función del tiempo (después de 1 h, después de 4 h y después de 24 h), estando expresada la volatilidad en pérdida de masa (en % en peso). Los resultados se recogen la siguiente tabla 10.

Tabla 10

Pérdida de masa (%)	Tasa diluyente (pcr)	Después de 1 h	Después de 4 h	Después de 24 h
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

- 10 Estos resultados se han registrado en el diagrama de la figura 2. Se observa una disminución notable de los compuestos más volátiles utilizando los diluyentes D1, D2 y D3 según la invención en relación a la utilización de diluyentes clásicos T1, T2 y T3.

Emisiones de COV:

- 15 Se han preparado cuatro muestras de revestimiento de suelo de igual composición, correspondientes a pastas de PVC que contienen respectivamente diluyentes T2, D1, D2 y D3, sobre una línea de recubrimiento en las siguientes condiciones de operación: temperatura de 200°C durante 2 minutos, espesor de la capa 0,9 mm, y tasa idéntica de diluyente para los cuatro diluyentes ensayados es decir 3 pcr. Las muestras se han ensayado según la norma ISO16000-9 en las siguientes condiciones:

Tabla 11

Emisión de COV (µg/m ³)	AgBB	Afsset	T2	D1	D2	D3
COV totales (C6-C16) después de 3 días	<10.000	<10.000	9381	819	462	768
Sustancias carcinogénicas después de 3 días	<10	<10	No detectado	No detectado	No detectado	No detectado
COV totales (C6-C16) después de 28 días	<1.000	<1000	799	90	<162	77
COSV (C16-C22) después de 28 días	<100	-	0	13,4	0	30,6
Sustancias carcinogénicas después de 28 días	<1	<1	No detectado	No detectado	No detectado	No detectado
R según AgBB	<1	-	0,15	0,025	0,15	0,025

R según Afsset	-	<1	0,05	0,023	0,05	0,022
Sustancias no identificadas después de 28 días	<100	-	391	0	0	0

5 Los COV emitidos se extraen a la salida de la cámara por adsorción sobre cartuchos de tipo TENAX, y a continuación los compuestos químicos retenidos se recuperan por desorción química y luego se concentran sobre trampa criogénica antes de inyección en una columna capilar de cromatografía gaseosa. Los COV también se separan por cromatografía gaseosa por medio de una columna capilar. La detección, la identificación y la cuantificación de los compuestos orgánicos se realizan mediante un espectrómetro de masa conectado a la salida de la columna de cromatografía, según la norma ISO 16000-6.

10 Los resultados obtenidos, recogidos en la siguiente tabla 12, se han comparado a continuación con los límites de los esquemas de reducción de los COV previstos en los protocolos AgBB del primero de marzo de 2008 y Afsset de octubre de 2006.

Tabla 12

Emisión de COV ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	AgBB	Afsset	T2	D1	D2	D3
COV totales (C6-C16) después de 3 días	<10.000	<10.000	9381	819	462	768
Sustancias carcinogénicas después de 3 días	<10	<10	No detectado	No detectado	No detectado	No detectado
COV totales (C6-C16) después de 28 días	<1.000	<1000	799	90	<162	77
COSV (C16-C22) después de 28 días	<100	-	0	13,4	0	30,6
Sustancias carcinogénicas después de 28 días	<1	<1	No detectado	No detectado	No detectado	No detectado
R según AgBB	<1	-	0,15	0,025	0,15	0,025
R según Afsset	-	<1	0,05	0,023	0,05	0,022
Sustancias no identificadas después de 28 días	<100	-	391	0	0	0

15 Las muestras formuladas a base de los diluyentes D1, D2 y D3 según la invención respetan las exigencias de los protocolos AgBB y Afsset mientras que el que utiliza el diluyente T2 de la técnica anterior no es conforme a las exigencias del esquema AgBB en términos de sustancias no identificadas después de 28 días, y la medida de los COV totales resulta muy próxima al límite AgBB o Afsset.

Por lo tanto, el presente ejemplo ha mostrado claramente que los diluyentes según la invención permiten preparar pastas de PVC e incluso revestimientos de suelos que presentan las mismas propiedades físicas que los productos utilizados anteriormente a la vez que no presentan el inconveniente de grandes emisiones de COV.

20 EJEMPLO 3

En el presente ejemplo, se describe la utilización de diluyentes según la invención en las masillas de siliconas, particularmente en las masillas de siliconas RTV-1 (*Room Temperature Vulcanisable-1 component* o masillas reticulables a temperatura ambiente-monocomponente).

En la tabla siguiente se da la composición normal de este tipo de masilla:

Polímero de silicona	51,15%
Plastificante	34,10%
aceite silicona	qsp

disolvente hidrocarbonado	HC%
Agente de reticulación	4,74%
Sílice	10,00%
Catalizador	0,01%

En esta composición, la relación polímero/plastificante es de 1,5/1 y la suma disolvente hidrocarbonado (HC%) + aceite de silicona (qsp) es igual a 34,1% en peso.

- 5 En la siguiente tabla 13 se hace variar la cantidad de disolvente hidrocarbonado o HC hasta el límite de compatibilidad con el polímero y se mide la pérdida de volumen según la norma ISO 10563 (después de 7 días a 70°C), esta pérdida de volumen está ligada a la evaporación de las fracciones más ligeras de los plastificantes e ingredientes utilizados en la formulación incluyendo principalmente los COV. Cuanto más compuestos COV haya en la mezcla mayor es la pérdida de volumen.

Tabla 13

Disolvente hidrocarbonado	Contenido de 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

- 10 En esta tabla, los gasóleos Hydroseal son referencias comerciales actualmente utilizables en la profesión.
- En la figura 3 se representan las pérdidas de volumen por evaporación y el posicionamiento de los productos según el proyecto de especificación PR NF EN 15651-3 (2008): masillas sanitarias y PR NF EN 15651-1 (2007): masillas para fachada.
- 15 Hasta su límite de compatibilidad, aquí entre 15 y 20%, el producto D2 presenta resultados muy favorables ya que muestra una menor pérdida de volumen por evaporación que los productos actualmente comercializados. Así permite respetar el límite máximo de 10% de pérdida de volumen previsto según la norma PR NF EN 15651-1 (2007): masillas para fachada, reemplazando hasta el 15% en peso de aceite de silicona mientras que los diluyentes convencionales no permiten más que una sustitución inferior: aproximadamente 5% para los Hydroseal G250H y
- 20 G3H, aproximadamente 10% para Hydroseal G400H, esta sustitución mayor permite reducir el coste de la formulación.

EJEMPLO 4

- 25 En el presente ejemplo, se describe la utilización de diluyentes según la invención en los adhesivos siliconados, principalmente para una aplicación de adhesivos para parquet que contienen la tecnología de polímeros de silanos modificados. Se refiere más particularmente a los ST-PU (*Silane Terminated-PolyUrethane*) o poliuretano con terminación silano.

La tabla 14 compara dos formulaciones: una que incluye un plastificante exclusivamente del tipo DPHP (Di 2-propilheptilftalato), y otra que contiene un sistema de plastificantes donde el DPHP ha sido reemplazado parcialmente por el diluyente D2 en el sentido de la invención.

30

Tabla 14

Composición (%p)	Ftalato	D2
Polímero ST-PU	24,5	24,5
Plastificante		
- DPHP Di-2-propilheptilftalato	15	9
- D2		6
Promotor de adhesión (organosilano)	1,5	1,5
Agente de secado (derivado de silano)	1,8	1,8
Carga mineral (carbonato de calcio)	56	56
Agente de reología	1	1
Sn orgánico (catalizador)	0,2	0,2

5 Estas formulaciones se han evaluado en el ensayo de emisión de los COV previsto en la referencia EMICODE propuesto por el GEV (Gemeinschaft Emissionskontrollierte Verlegewerkstoffe, que quiere decir "Asociación para la lucha contra las emisiones en los productos de revestimientos de suelo y en su instalación").

Se observará en la siguiente tabla 15 que la utilización del diluyente D2 permite rebajar la emisión total de COV en relación con la formulación basada en el plastificante de tipo ftalato y permite la obtención de la etiqueta EMICODE EC 1.

Resultados de los ensayos de emisiones tales como los previstos en la referencia GEV-EMICODE:

10 Tabla 15

Resultados	Ftalato	D2
COVT GEV	150	80
COMVT (ISO 16000-6)	<20	<20
COVT (ISO 16000-6)	150	80
COSVT (ISO 16000-6)	<20	<20
10 compuestos dominantes		
- Dietilenglicol	29	63
- No identificado	130	57
- N°. 3-10 no aplicables	<20	<20
COVT; emisiones después de 10 días por debajo de 500 µg/m ³	Emicode EC1: OK	Emicode EC1: OK

REIVINDICACIONES

- 1- Composición de polímero o de resina diluida que comprende:
- 5 a) un diluyente hidrocarbonado para dilución de polímero, de punto de fluidez inferior a -15°C según la norma ASTM D97, de temperatura de ebullición comprendida entre 280 y 450°C , que comprende más de 50% en peso de isoparafinas y de 20% a 40% en peso como máximo de naftenos, estando formado dicho diluyente por una mezcla de hidrocarburos de temperaturas de ebullición comprendidas entre 280 y 450°C , obtenido por destilación de fracciones de gasóleos hidrodesparafinados de origen fósil.
- 10 b) un polímero diluido o una resina diluida, eligiéndose dicho polímero o dicha resina entre el grupo que consiste en una resina de policloruro de vinilo (PVC), las masillas, los adhesivos a base de silicona y los polímeros de siliconas modificados.
- 2- Composición según la reivindicación 1, en la que la viscosidad del diluyente es superior a $5\text{ mm}^2/\text{s}$ a 40°C , y preferentemente superior a $7\text{ mm}^2/\text{s}$ a 40°C , según la norma ASTM D445.
- 15 3- Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el diluyente procede del hidrodesparafinado de diferentes fracciones de gasóleo obtenidas por destilación atmosférica, destilación a vacío, hidrot ratamiento, hidro craqueo, craqueo catalítico y/o viscorreducción, eventualmente después de tratamiento de desulfuración y/o de desaromatización complementaria.
- 4- Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el diluyente procede de una fracción de destilación de hidrocarburos hidroparafinados de punto de fluidez según la norma ASTM D97 inferior a -30°C y punto de inflamación superior a 140°C .
- 20 5- Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el diluyente comprende de 20 a 35% en peso de naftenos y más de 60% en peso de isoparafinas.
- 6- Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el diluyente comprende más de 65% en peso de isoparafinas y menos de 10% en peso de parafinas normales.
- 25 7- Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el diluyente comprende menos de 65% en peso de hidrocarburos que tienen una longitud de cadena comprendida entre 16 y 22 átomos de carbono, y más de 30% en peso de hidrocarburos que tienen una longitud de cadena superior a 22 átomos de carbono, preferentemente de cadena comprendida entre C22 y C30.
- 30 8- Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el diluyente comprende menos de 50% en peso de hidrocarburos que tienen una longitud de cadena comprendida entre 16 y 22 átomos de carbono, y más de 40% en peso de hidrocarburos que tienen una longitud de cadena superior a 22 átomos de carbono, preferentemente de cadena comprendida entre C22 y C30.
- 9- Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el diluyente está desprovisto de parafinas normales.
- 35 10- Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el contenido de azufre del diluyente es inferior a 10 ppm, preferentemente inferior a 2 ppm.
- 11- Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el diluyente contiene menos de 500 ppm de compuestos aromáticos determinados por espectrometría UV.
- 40 12- Composición según una de las reivindicaciones precedentes, en la que el diluyente está en combinación con al menos un diluyente del grupo formado por los ácidos y ésteres de ácidos grasos de cadenas carbonadas de más de 16 átomos de carbono, fracciones de tipo gasóleo hidro craqueadas y/o hidrot ratadas de punto de ebullición comprendido entre 200 y 450°C , principalmente entre 280 y 450°C .
- 13- Composición según la reivindicación precedente, caracterizada por que la mezcla de diluyentes comprende más de 50% en peso de isoparafinas y menos de 20% en peso de parafinas normales, preferentemente más de 60% en peso de isoparafinas y menos de 10% en peso de parafinas normales.
- 45 14- Composición según las reivindicaciones 12 ó 13, caracterizada por que la mezcla de diluyentes comprende más de 40% en peso de diluyente hidrodesparafinado, preferentemente más de 60% en peso.
- 50 15- Utilización de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 11, estando el diluyente solo o en combinación con al menos un diluyente del grupo formado por los ácidos y ésteres de ácidos grasos de cadenas carbonadas de más de 16 átomos de carbono, fracciones de tipo gasóleo hidrot ratadas y/o hidro craqueadas de punto de ebullición comprendido entre 200 y 450°C , principalmente entre 280 y 450°C , en adhesivos, revestimientos de suelos y papeles pintados.

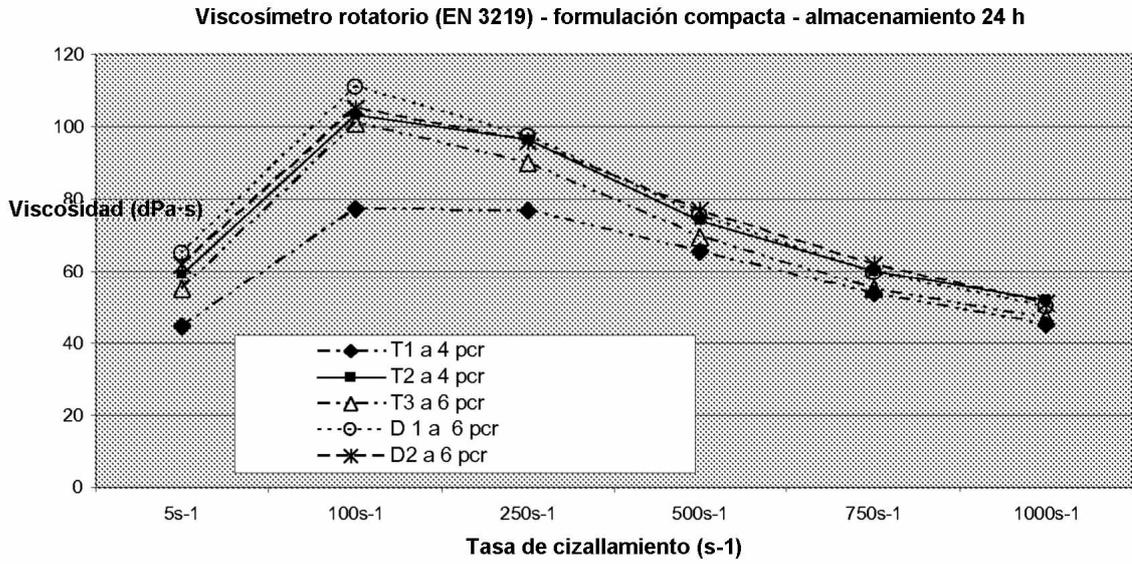


Figura 1

Pérdida de peso (%)

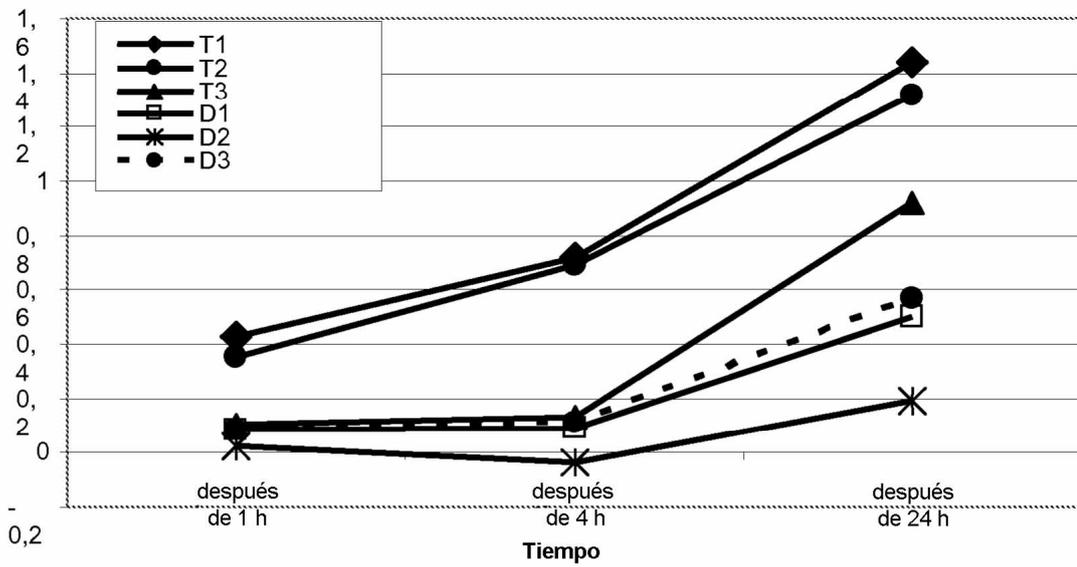


Figura 2

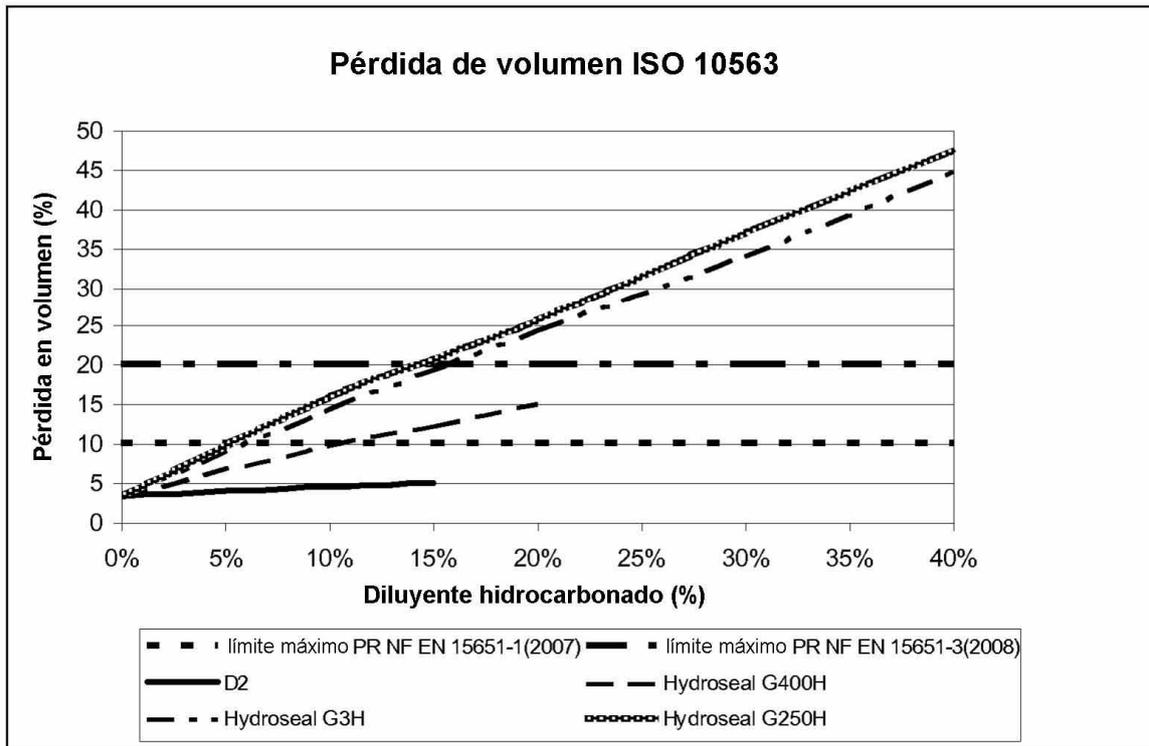


Figura 3