



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006964A3

NUMERO DE DEPOT : 09300342

Classif. Internat. : C08K

Date de délivrance le : 07 Février 1995

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 06 Avril 1993 à 14H10 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : FLORIDIENNE CHIMIE S.A.
Quai des Usines 12, B-7800 ATH(BELGIQUE)

représenté(e)s par : VAN MALDEREN Michel, OFFICE VAN MALDEREN, Place Reine
Fabiola 6/1 - B 1080 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITIONS STABILISANTES NON-POUSSIÉREUSES DESTINÉES À DES RESINES, PROCÉDE POUR LEUR PRÉPARATION ET UTILISATION DE TELLES COMPOSITIONS.

INVENTEUR(S) : Billiet Jeannine, Fostierlaan 65, B-9600 Ronse (BE); Desmet Jean, Place 38, B-7822 Isières (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 07 Février 1995
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur.

5

10 **COMPOSITIONS STABILISANTES NON-POUSSIÉREUSES DESTINÉES À**
 DES RÉSINES, PROCÉDÉ POUR LEUR PRÉPARATION ET
 UTILISATION DE TELLES COMPOSITIONS

Objet de l'invention

 L'invention concerne des compositions stabilisantes
15 non-poussiéreuses destinées à des résines, notamment du type
des polymères et copolymères de chlorure de vinyle et s'étend
au procédé pour leur préparation et à la technique de mise
en oeuvre de telles compositions.

 Elle s'applique en particulier à des techniques
20 permettant d'obtenir des sels d'acides gras tels que des
stéarates, laurates, ricinoléates, destinés aux résines
synthétiques en particulier aux résines du type indiqué ci-
dessus en vue de fournir des compositions stabilisantes non-
poussiéreuses, parfaitement dispersibles dans les prépara-
25 tions de résines et conférant une bonne coloration initiale.

Arrière-plan technologique

 Les polymères et copolymères à base de chlorure de
vinyle sont soumis à des températures de l'ordre de 140 à
200°C, parfois même à des températures plus élevées, notam-
30 ment lors de la fabrication d'objets finis ou semi-finis,
notamment par moulage, injection, extrusion ou calandrage.

 Il est bien connu que l'adjonction de divers compo-
sés stabilisants est nécessaire pour éviter ou ralentir les
phénomènes de jaunissement résultant des températures élevées
35 lors de la mise en oeuvre des résines.

 Parmi les stabilisants utilisés couramment selon
l'état de la technique ou ayant été mentionnés dans la

littérature comme ayant un bon pouvoir stabilisant, on retrouve un bon nombre de sels d'acides gras.

Sont connus et mentionnés entre autres, les stéarates et laurates de Cd, Mn, Ce, Pb, Li, Sr, Na, Ca, Sn, Ba, Mg, Al, Zn et Bi.

Bien que rarement utilisés seuls, les sels d'acides gras, particulièrement les sels de Pb, Cd, Ba, Zn et Mg sont utilisés en quantités considérables dans les formulations stabilisantes destinées aux résines vinyliques.

Ces sels d'acides gras sont en général préparés par deux procédés:

- soit en phase aqueuse,
- soit en phase fondue lorsque les oxydes ou hydroxydes de métaux réagissent directement avec l'acide organique à l'état de fusion.

Les deux procédés ont leurs avantages mais aussi leurs inconvénients.

L'étape en phase aqueuse qui est plus couteuse, donne en général des produits de granulométrie plus fine, contenant moins d'impuretés (lesquelles pourraient nuire au caractère stabilisant du produit) mais qui retiennent parfois des résidus d'agents de catalysation. Ceux-ci, dans le cadre d'utilisations pour des résines vinyliques isolantes (dans la câblerie par exemple) peuvent se révéler gênants. D'autre part, si les stéarates ou d'autres sels d'acides gras en question sont de nature toxique, à cause du métal utilisé, la fine granulométrie donne lieu à des produits pulvérulents qu'il faut optimalement conditionner différemment avant de les mettre en oeuvre pour protéger le personnel contre leurs effets nocifs. Le problème est particulièrement aigu pour les sels de métaux lourds (Pb, Cd, Ba,...).

L'étape en fusion donne en général lieu à un produit moins pur. De plus, lorsque le produit après réaction est solidifié, il nécessite soit un broyage poussé (coûteux et difficile), soit leur mise en oeuvre sous forme granulométrique grossière, ce qui peut causer des problèmes de dispersibilité dans les résines lors de leur mise en oeuvre.

La préparation en fusion permet d'incorporer d'autres stabilisants du type inorganique par exemple le sulfate tribasique de plomb, etc. ainsi que d'autres ingrédients tels que lubrifiants, charges ou pigments mais cela ne change rien aux problèmes de dispersion qui peuvent éventuellement surgir dans l'application finale.

Une autre technique de conditionnement connue dans l'état actuel de la technique sous le nom "FLORSTAB/V"® est la préparation de formulations stabilisantes fixées sur la résine vinylique.

Dans cette technique qui vise un conditionnement de stabilisant peu poussiéreux, parfaitement dispersible dans la résine et ayant une bonne coulabilité, les ingrédients de la formulation (stabilisants, en particulier sels d'acides gras, charges et lubrifiants ainsi que les pigments éventuels) sont adsorbés temporairement à la surface des grains de la résine, de préférence celle qui entre dans la formulation proprement dite. En général, le pourcentage de formulation stabilisante se situe entre 50 et 90% et le procédé se fait sans apport de chaleur externe.

Les stabilisants sous cette présentation sont donc à différencier des "dry-blends", qui sont des formulations de résine (plastifiées ou rigides) dans lesquelles la formulation stabilisante se limite à quelques pourcents (1 à 15%) et qui sont préparés à haute température (90 à 130°C).

Buts visés par la présente invention

L'invention vise à fournir un produit présentant au moins les mêmes bonnes caractéristiques que les produits de l'état de la technique, à savoir essentiellement le caractère non-poussiéreux, la bonne dispersibilité dans la résine et la bonne coulabilité, tout en étant moins cher et plus simple à produire.

Eléments caractéristiques de l'invention

L'invention résulte de l'observation qu'il est possible d'utiliser la résine vinylique présente en faible quantité dans une composition stabilisante comme véhicule pour la réaction entre des oxydes ou des hydroxydes d'un métal et des acides gras.

Selon l'invention, on propose de mettre en oeuvre une composition stabilisante pour résines synthétiques vinyliques constituée d'un ou plusieurs oxydes ou hydroxydes d'un ou plusieurs métaux d'une part et d'un ou plusieurs acides gras d'autre part en mélange avec des grains de résine vinylique ainsi qu'éventuellement d'autres stabilisants, lubrifiants et/ou d'autres ingrédients tels que des charges ou des pigments.

Les oxydes ou hydroxydes de métal peuvent être ceux des métaux, parmi lesquels ceux précités, qui sont généralement utilisés pour former des sels d'acides gras servant de stabilisants.

Egalement les acides gras précités peuvent être mis en oeuvre de cette manière.

Avantageusement, on utilisera de l'oxyde de plomb (litharge) et de l'acide stéarique (stéarine) en proportions sensiblement stoechiométriques, bien qu'en principe un excès d'acide gras par rapport à la quantité d'oxyde ou d'hydroxyde du métal ne provoque pas de difficultés.

En principe, le pourcentage de la résine vinylique par rapport à la composition totale du mélange est comprise entre 5 et 50% en poids.

Le rapport des constituants d'oxyde ou d'hydroxyde de métal et d'acide gras par rapport à la teneur en résine vinylique de la composition peut varier de 30 à 100% en poids, le reste éventuel étant les autres constituants prémentionnés de la composition (autres stabilisants, lubrifiants ou autres ingrédients tels que charges ou pigments).

Les constituants de la composition peuvent être mélangés simplement à sec dans un mélangeur interne classique, de préférence sans chauffage externe et si nécessaire, même en refroidissant.

Le mélange assure une répartition suffisamment homogène des réactifs sur support de résine vinylique que la réaction avec formation du sel d'acide gras se fait "in situ" lors de la mise en oeuvre de la formulation dans la résine vinylique à stabiliser.

Cette réaction se produit généralement en partie lors de la fabrication du dry-blend et est complétée lors de l'extrusion ou injection finale de la résine.

Il est apparu que le principe de la technique proposée offre de nombreux avantages au niveau de la sécurité pour le personnel et de la qualité du produit, qui s'ajoutent à la simplicité et au coût réduit de la production.

Ces caractéristiques rendent le produit compétitif comparé aux diverses solutions de l'état de la technique.

Parmi les avantages les plus importants observés, on peut citer les suivants:

Lors de la mise en oeuvre de cette technique, on observe tout d'abord que le procédé de production "in-situ" du stabilisant permet une réduction considérable du prix de revient du fait qu'on évite une étape opératoire, soit de fusion, soit de préparation aqueuse et toutes les opérations de préparation et de finition qui y sont liées.

Au niveau de la présentation de la formulation stabilisante, le procédé selon l'invention donne lieu à un produit moins poussiéreux et présentant avec une meilleure coulabilité comparé à la préparation classique dans laquelle des sels d'acides gras sont ajoutés tels quels.

En effet, les acides gras qui sont ajoutés sous forme granulométrique plus grossière que les sels correspondants confèrent un caractère plus gras au mélange, ce qui le rend moins poussiéreux. De plus, comme la densité des oxydes ou hydroxydes métalliques est nettement plus élevée que les densités des sels d'acides gras correspondants, ceci améliore également le caractère hors-poussière de la présentation. Cette caractéristique est particulièrement importante dans le cas des stabilisants dits toxiques comme les sels de plomb, cadmium ou baryum.

Finalement, lors de la mise en oeuvre de la formulation stabilisante selon le procédé de l'invention, en plus de son activité stabilisante similaire aux produits classiques, on a pu constater une diminution de la coloration initiale du produit fini. Cet effet a pu être constaté aussi bien dans une formulation d'essai contenant du TiO_2 que dans

une formulation sans TiO_2 , ce qui implique que l'utilisation de formulations stabilisantes selon le procédé de l'invention permet d'économiser sur la quantité de TiO_2 à mettre en oeuvre.

5 Dans des tests sur machine de laboratoire de type Brabender, une légère diminution du couple moyen et du couple maximal et minimal a pu être constatée dans des comparaisons avec des formulations produites de façon classique (avec incorporation directe de sels d'acides gras) ce qui implique
10 la possibilité d'une cadence de production plus élevée.

D'autres avantages et caractéristiques apparaîtront aux spécialistes à la lecture de la description de formes d'exécution de l'invention données à titre d'illustration qui suivent.

15 L'invention sera donc illustrée, non limitativement, par les exemples qui suivent.

Exemples 1 à 3

Préparation de la formulation stabilisante selon le procédé de l'invention et de deux témoins

20 Exemple 1

Dans un mélangeur interne de laboratoire, on mélange les ingrédients suivants:

PVC (K65)	:	450 g
Charge (CaCO_3)	:	173 g
25 Lubrifiant (cire paraffinique (PF 70°C))	:	110 g
Lubrifiant (cire paraffinique (PF 110°C))	:	84 g
Antioxydant	:	10 g
PbO (litharge)	:	310 g
Acide stéarique	:	404 g
30 Plastifiant (DOP)	:	30 g

jusqu'à obtention d'un mélange hors-poussière et de bonne coulabilité.

Exemple 2

Comme témoin 1, un même mélange est préparé dans
35 lequel cependant le PbO et l'acide stéarique sont remplacés

par 410 g de stéarate dibasique de plomb et 273 g de stéarate neutre de plomb avec 21 g d'acide stéarique.

Exemple 3

Comme témoin 2, une préparation en fusion est
5 préparée avec les mêmes ingrédients que dans l'exemple 1 mais sans PVC. Le produit se présente sous forme d'écailles.

Exemples 4 à 6

Mise en oeuvre des préparations et évaluation de la couleur:

Formulations sans TiO_2

10 Exemple 4

Un dry-blend classique est préparé dans un mélangeur interne de laboratoire avec les ingrédients suivants:

PVC 264GC	: 3	Kg
15 Charge (CaCO_3)	: 0,3	Kg
Stabilisant selon l'invention (de l'exemple 1)	0,09	Kg
	:	

Exemple 5:

Un deuxième dry-blend est fait avec un stabilisant
20 témoin selon l'exemple 2:

PVC 264GC	:	3	Kg
Charge (CaCO_3)	:	0,3	Kg
Stabilisant témoin 1 (selon l'exemple 2)	:	0,090	Kg

25 Exemple 6:

Un troisième dry-blend est fait avec le stabilisant témoin selon l'exemple 3 (écailles):

PVC 264GC	:	2,973	Kg
Charge (CaCO_3)	:	0,3	Kg
30 Stabilisant selon l'invention (de l'exemple 1)	:	0,063	Kg

A partir de ces trois dry-blends, trois crêpes sont préparés sur un malaxeur à cylindres à une température de 180°C durant 3 minutes. Les trois crêpes sont ensuite pressés
35 sur une presse à plaques selon le schéma suivant:

préchauffage (180°C) : 2 min à 15 bars

chauffage (180°C) : 1 min à 80 bars

refroidissement : 3 min à 80 bars

et leur couleur est mesurée dans un colorimètre (Hunterlab
5 Colorquest 0/45°).

Les résultats obtenus sous un angle d'observation
de 10° et un illuminant D65 sont repris au tableau 1 annexé.

Exemples 7 et 8

Mise en oeuvre des préparations et évaluation de la couleur:

10 Formulations avec TiO₂

Exemple 7

Le dry-blend suivant est préparé avec la formula-
tion selon l'invention

PVC: Solvic 266 RC	:	3	Kg
15 Charge (CaCO ₃)	:	0,03	Kg
Formulation stabilisante selon			
l'exemple 1	:	0,086	Kg
TiO ₂	:	0,015	Kg

Exemple 8:

20 Le dry-blend suivant est préparé avec le témoin 1
(exemple 2):

PVC: Solvic 266 RC	:	3	Kg
Charge (CaCO ₃)	:	0,03	Kg
Témoin 1	:	0,086	Kg
25 TiO ₂	:	0,015	Kg

A partir de ces dry-blends, deux crêpes sont prépa-
rés sur un malaxeur à cylindres à une température de 190°C
pendant 3 minutes.

Les crêpes sont ensuite pressés sur une presse à
30 plaques selon le schéma des exemples 4 à 6 et leur couleur
est mesurée dans un colorimètre comme dans les exemples 4 à
6 qui précèdent.

Les résultats mesurés sous un angle d'observation
de 10° et à un illuminant D65 sont ceux repris dans le ta-
35 bleau 2 annexé.

Dans les deux cas (tableaux 1 et 2) on peut observer également visuellement que la coloration est plus claire dans le cas d'utilisation d'une composition selon l'invention que dans le cas des témoins.

5

Tableau 1

10

Plaque sans TiO ₂	L*	a*	b*	ΔE	YI	ΔYI
Exemple 3 (formulation selon l'invention)	58,84	8,2	30,88	3,04	78,18	-2,36
Exemple 5 (témoin 1)	55,98	9,58	30,19	-	80,54	-
Exemple 6 (témoin 2)	55,74	9,53	29,41	0,82	79,45	-1,09

Tableau 2

15

20

Plaque avec TiO ₂	L*	a*	b*	ΔE	YI	ΔYI
Exemple 7 (formulation selon l'invention)	75,85	2,43	15,73	2,95	35,32	-0,70
Exemple 8 (témoin 1)	73,00	2,98	15,23	-	36,02	-

Dans les différents exemples et dans le mémoire descriptif, les pourcentages et proportions sont exprimés en poids, sauf indication contraire.

REVENDEICATIONS

1. Compositions stabilisantes pour résines synthétiques vinyliques constituées d'un ou plusieurs oxydes ou hydroxydes d'un ou plusieurs métaux d'une part et d'un ou
5 plusieurs acides gras d'autre part en mélange avec des grains de résine vinylique ainsi qu'éventuellement d'autres stabilisants, lubrifiants et/ou d'autres ingrédients tels que des charges ou des pigments.

2. Compositions selon la revendication 1 caractérisées en ce qu'elles comportent de l'oxyde de plomb et de
10 l'acide stéarique en proportions sensiblement stoechiométriques.

3. Compositions selon la revendication 1 ou 2 caractérisées en ce que le pourcentage de résine vinylique
15 par rapport à la composition totale du mélange est compris entre 5 et 50% en poids.

4. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisées en ce que le rapport des constituants d'oxyde ou d'hydroxyde de métal et d'acide gras par
20 rapport à la teneur en résine vinylique de la composition est compris entre 20 et 100% en poids.

5. Procédé pour la préparation des compositions stabilisantes selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que les constituants de la composition
25 sont mélangés à sec dans un mélangeur interne classique, de préférence sans chauffage externe.

6. Utilisation de la composition stabilisante selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que la composition est mélangée avec la résine à stabiliser
30 et en ce que la réaction avec formation du sel d'acide gras se fait "in-situ" lors de la mise en oeuvre de la formulation dans la résine vinylique à stabiliser.

7. Utilisation selon la revendication 6 caractérisée en ce que ladite réaction se déroule en partie lors de
35 la fabrication du dry-blend et est complétée lors de la mise en oeuvre finale de transformation de la résine.

8. Utilisation selon la revendication 7 caractérisée en ce que la mise en oeuvre finale s'effectue par moulage, injection, extrusion ou calandrage.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 4356
BE 9300342

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
X	DATABASE WPI Week 8527, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-162974 & JP-A-60 094 443 (SEKISUI) 27 Mai 1985 * abrégé *	1,5	C08K13/02 //(C08K13/02, 3:22,5:09)
X	--- EP-A-0 084 355 (DU PONT) * exemple 78; tableau 11 * * revendications 1,2 *	1,3-5	
X	--- US-A-4 544 685 (HOELZER) * revendications 1,5; exemples; tableaux *	1,4	
A	--- DE-A-29 22 378 (NEYNABER CHEMIE) * page 7, alinéa 2; revendications 1-4; exemples *	1-8	

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			C08K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 Décembre 1993		Engel, S	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 4356
BE 9300342

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

07-12-1993

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0084355	27-07-83	US-A- 4434258	28-02-84
		AU-A- 1039283	21-07-83
		CA-A- 1203934	29-04-86
		DE-A- 3377282	11-08-88
		JP-A- 58122948	21-07-83

US-A-4544685	01-10-85	CA-A- 1267742	10-04-90

DE-A-2922378	11-12-80	AUCUN	
