

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 473 403

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 00409**

(54) Perfectionnement de procédé pour la préparation de particules sphériques de résines éthyléniques halogénées.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). B 29 B 1/00; B 29 C 27/14; B 29 F 3/00, 5/02;
C 08 L 27/04, 27/10, 27/12.

(22) Date de dépôt..... 12 janvier 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Japon, 11 janvier 1980, n° 1865.80.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 29 du 17-7-1981.

(71) Déposant : Société dite : KUREHA KAGAKU KOGYO KK, résidant au Japon.

(72) Invention de : Kunihiko Ueno, Akiyasu Ishii, Masazi Hukuda et Kazuyuki Nakayama.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Bert, de Keravenant et Herrburger,
115, bd Haussmann, 75008 Paris.

L'invention concerne un perfectionnement de procédé pour la préparation de particules sphériques de résines éthyléniques contenant des halogènes, présentant des valeurs plus élevées de poids spécifique apparent.

5 D'une manière générale, une résine éthylénique contenant de l'halogène, présente une faible tendance au gonflage, et une solubilité également plus faible pour le monomère et ainsi, elle est susceptible de fournir des particules de résines plutôt poreuses de plus faible densité, lorsqu'elles ont été préparées
10 10 par polymérisation classique, en suspension ou en masse.

15 Avec les particules de résine ainsi préparées et de plus faible densité, comme mentionné plus haut, et comme utilisées pour alimenter les machines de fromage, non seulement la vitesse d'alimentation, et ainsi, la vitesse d'extrusion vont être abaissées, mais aussi, la formation de cavités du produit formé à partir de ce matériau par frittage, va être soumise à une fluctuation considérable donnant ainsi naissance à la formation désavantageuse de bulles d'air dans une proportion considérable, et réduisant l'efficacité de la production de façon substantielle.
20 Comme autre exemple, on peut citer le cas où la résine est utilisée comme matériau pour le procédé de revêtement par poudre, le revêtement ayant une plus faible affinité pour le substrat et les couches de revêtement résultants étant plutôt minces et comportant de nombreuses piqûres.

25 Pour convertir ces particules de résine contenant de l'halogène, apparemment plus légères, en particules à densité plus élevée, on a déjà proposé de traiter les premières de façon à disperser ces particules de résine poreuses, défectueuses, dans une phase aqueuse, puis les chauffer en autoclave, en présence d'un agent protecteur minéral de suspension, à une température élevée proche du point de fusion de la résine (voir par exemple le brevet japonais Sho - 51 - 150 569).

30 Ce procédé de conversion ou de perfectionnement est plutôt avantageux, car il procure des particules de résine sphériques, plus lourdes, avec un rendement plus élevé et un coût de production inférieur, lorsqu'on le compare à des procédés plus traditionnels, selon lesquels le monomère est post-polymérisé avec les particules de résine poreuses durant l'étape de polymérisation ; les particules de résine poreuses
35 40 subissent un recuit au contact d'un courant gazeux à température

élevée, ou bien, elles subissent une granulation à chaud, puis une étape de pulvérisation à froid.

Néanmoins, des expériences nous ont montré que le procédé proposé plus haut présente le défaut de nécessiter un appareil sous pression, du fait qu'il utilise l'eau comme dispersant. De plus, l'autoclave devra être de qualité extrêmement élevée afin de supporter les différences thermiques apparaissant durant le procédé d'affinage des particules de résine. Outre ce défaut, raccourcissant considérablement la durée de vie de l'appareil, on devra éviter un chauffage et un refroidissement rapides, pour ne pas aggraver encore les conditions. En conséquence, le matériau de l'appareil devra être choisi avec soin, parmi des aciers de grande qualité et de coût élevé. L'utilisation obligatoire de l'eau comme dispersant pour former la phase aqueuse signifie que l'eau va nécessiter d'importants apports caloriques aussi bien pour la réalisation de la suspension et de la dispersion, que pour le chauffage, le refroidissement et la séparation de la résine, exigeant de ce fait un processus de longue durée, et de nombreuses étapes, ce qui est d'un effet négatif du point de vue économique. Le procédé doit obligatoirement s'effectuer par charges successives, donc en discontinu, ce qui est un défaut supplémentaire.

L'invention a pour objectif de proposer un procédé perfectionné, éliminant les défauts des procédés mentionnés précédemment.

Il est également important que l'eau ne soit pas introduite dans le procédé comme dispersant.

Le procédé proposé devra permettre de fabriquer des particules sphériques de résine éthylénique contenant de l'halogène, à densité élevée, en une période aussi courte que possible.

A cet effet, l'invention propose un procédé pour la fabrication de particules sphériques à densité élevée, de résine éthylénique contenant de l'halogène, caractérisé par les étapes suivantes : mélange de 100 parties en poids de particules de la résine, avec 20-500 parties en poids d'un ou plusieurs sels minéraux, à résistance thermique élevée, ayant des dimensions de particules de 0,01 à 50 μ ; traitement thermique de ce mélange en phase gazeuse à une température supérieure au point de fusion de la résine ; et séparation du ou des sels minéraux des produits intermédiaires ayant subi le traitement thermique.

Il faut noter que le traitement thermique des particules poreuses de la résine éthylénique contenant de l'halogène, simplement en phase gazeuse, à une température supérieure au point de fusion de la résine, entraînerait un frittage des particules de résine, et ceci en une période courte, de sorte que la densité de ces particules puisse augmenter. Dans ce cas néanmoins, ces particules vont rapidement se coller pour former des blocs, donnant naissance à des formes irrégulières, autres que la forme sphérique désirée. Il en résulte qu'il est pratiquement impossible d'obtenir ainsi des particules sphériques à densité élevée, avec un bon rendement. En effet, on n'aura que des rendements de 20-30 %. Il est donc clair que ce mode opératoire ne peut être adapté à l'échelle industrielle.

Afin de résoudre ce problème, on a réalisé de nombreuses expériences et l'on a trouvé que, si des particules finement divisées d'un ou de plusieurs sels minéraux résistant à la température, étaient mélangées avec les particules poreuses de la résine éthylénique contenant de l'halogène, et qu'ensuite on soumettait le mélange à un traitement thermique en phase gazeuse, à une température supérieure au point de fusion de la résine, durant une courte période, on obtenait aisément les particules sphériques souhaitées, avec une densité apparente élevée, sans aucune tendance à l'agglomération.

L'invention sera mieux comprise à l'aide de la description détaillée ci-après.

Les particules poreuses de résine éthylénique contenant de l'halogène peuvent être constituées par les fluorure de vinylidène, fluorure de vinyl, chlorotrifluoroéthylène, trifluoroéthylène, tétrafluoroéthylène ou autre ; chlorure de vinyl, 30 chlorure de vinylidène, bromure de vinyl ou autre ; ainsi que les polymères et/ou copolymères respectifs de ces produits. Les particules poreuses de chacune de ces résines peuvent être préparées par les techniques de polymérisation en suspension ou de polymérisation en masse, et présentent de préférence des 35 dimensions de particule de 30-500 μ . Chacune de ces résines peut contenir une faible quantité de plastifiant(s) et/ou de stabilisant(s) connus.

Comme sel minéral thermorésistant on peut utiliser tous ceux qui sont sous la forme de particules finement divisées, 40 stables, et ne présentant pas le risque de fondre, s'évaporer,

se sublimer ou de réagir chimiquement lors d'un traitement thermique à une température plus élevée que le point de fusion de la résine éthylénique halogénée. On peut citer comme exemple les oxydes, halogénures, carbonates, borates, sulfates et phosphates de métaux alcalins ou alcalino-terreux ; des hydroxydes de métaux alcalinoterreux peuvent être proposés. On préférera en particulier les sels minéraux solubles dans les acides ou dans l'eau, d'un coût peu élevé, ne mettant pas en danger la stabilité thermique de la résine éthylénique halogénée, même durant le traitement thermique à température élevée préconisé par le procédé. On peut utiliser, entre autres, les KCl , $NaCl$, $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$ et le polyphosphate de sodium.

Le rôle de ces sels est d'adhérer à la surface de chaque particule de résine durant le traitement thermique en phase gazeuse, afin d'empêcher ces particules de s'agglomérer lorsqu'elles sont chauffées jusqu'à ramollissement, et aussi pour éviter le chauffage excessif et direct des particules de résine, qui sont soumises ainsi à un chauffage indirect par l'intermédiaire du ou des sels minéraux fortement chauffés, agissant à ce stade en qualité de protecteur de la résine. On peut ainsi éviter les surchauffes, autrement fréquentes, des particules de résine et préserver de ce fait leur stabilité thermique. Pour cette raison, les dimensions de particule du ou des sels minéraux, doivent être comprises entre $0,01$ et 50μ , de préférence entre $0,05$ et 20μ .

Avec des particules de sel minéral, de dimension supérieure à 50μ , le sel s'attache difficilement de façon intime sur la particule de résine, et ne peut donc empêcher de façon efficace l'agglomération des particules. D'un autre côté, si l'on utilise des particules de sel plus fines que $0,01\mu$, on serait obligé d'en utiliser une telle quantité que le procédé ne serait plus rentable.

La proportion de sel minéral thermo-résistant peut être comprise entre 20 et 500 parties en poids pour 100 parties en poids de particules de résine éthylénique halogénée. Avec de plus petites quantités de sel, l'action anti-agglomérante va être trop faible, ce qui conduit à une production importante de particules de résine de faible poids spécifique. De plus, il va se produire un dépôt indésirable de particules de résine sur la paroi interne de l'appareil où se déroule le traitement

thermique, ce qui réduit considérablement le rendement de l'opération. Au contraire, si l'on utilise une quantité de sel minéral dépassant la limite supérieure indiquée ci-dessus, l'action bénéfique du sel n'augmente pas dans la même proportion et, en 5 outre, la reséparation d'avec la résine va être beaucoup plus difficile. Ces modes opératoires peu avantageux doivent donc être évités.

Avant la mise en oeuvre du traitement thermique, les 10 particules de résine éthylénique halogénée sont mélangées avec le sel minéral, et soumises au traitement thermique en phase gazeuse à une température supérieure au point de fusion de la résine.

L'appareil utilisé pour la mise en oeuvre du traitement thermique fonctionne sans utiliser un milieu aqueux, et de ce 15 fait, il peut être du type ouvert. Ce peut être un appareil de rechauffage muni de moyen d'agitation ; un lit fluidisé avec circulation d'air ; un four rotatif, ou autre. Parmi ces appareils, nous avons préféré ceux du type four rotatif, car on peut les utiliser pour un fonctionnement continu.

20 Pour le matériau constituant l'appareil, toute matière thermo-résistante, telle qu'un métal, peut être adoptée ; ou prendre de préférence du fer et/ou du cuivre.

25 Comme le procédé de l'invention se déroule dans un milieu gazeux inerte comme l'azote, l'air ou autre, sans mettre en jeu de milieu aqueux, les étapes de chauffage et de refroidissement nécessaires peuvent être réalisées en de courtes périodes.

30 Comme mentionné plus haut, le traitement thermique se déroule à une température supérieure au point de fusion de la résine. Plus la température est élevée, plus la durée de l'opération peut être raccourcie. Néanmoins, des températures trop élevées pourraient affecter la stabilité thermique de la résine. D'un autre côté, à des températures inférieures au point de fusion de la résine, la vitesse de frittage des particules de résine devient trop faible, de sorte qu'il n'est 35 plus possible de produire des particules vraiment sphériques, de densité élevée, en une courte période.

40 Généralement, la durée du traitement thermique se monte à une période comprise entre 30 secondes et 60 minutes, de préférence entre 1 et 10 minutes. On peut obtenir ainsi des

particules sphériques de résine éthylénique halogénée de densité apparente élevée. Néanmoins, dans certains cas, ces particules ne seront utilisées qu'après frittage ou autre traitement thermique, pour réaliser une fusion interparticulaire. A cet effet,

5 les dépôts de sel minéral doivent être éliminés de la surface des particules sphériques, de préférence par lavage à l'eau ou à l'acide. Les particules sphériques obtenues présentent une densité nettement élevée, représentant une augmentation de 10 à 40 g/dl en comparaison avec une résine poreuse. Chacune de

10 ces particules a été soumise à un compactage intense et est devenue plutôt transparente. La forme sphérique est pratiquement parfaite.

Les particules sphériques de résine ainsi préparées présentent de ce fait, une bonne aptitude à l'alimentation, à

15 travers une trémie, des procédés de thermo-extrusion, permettant ainsi d'élever la vitesse d'introduction et d'extrusion. L'efficacité de l'extrusion est ainsi nettement améliorée. Il s'ensuit que les produits préparés conformément à l'invention peuvent être mis en oeuvre avec succès pour la fabrication, par exemple,

20 de stylos, de membranes électrolytiques (par frittage). Une autre application importante de ces produits, c'est leur utilisation comme peinture en poudre, permettant d'obtenir des revêtements sans piqûres, de l'épaisseur voulue.

L'invention sera illustrée au moyen des exemples décrits

25 ci-après :

Exemples 1 - 3

Dans un mélangeur ayant une capacité de 300 litres, on introduit et mélange 8 kg de poudre sèche de fluorure de polyvinylidène, polymérisé en suspension, dont les propriétés sont

30 énumérées dans le tableau 1, une quantité déterminée de carbonate de calcium ayant des dimensions de particule de 0,5 ...

Le mélange est ensuite transféré dans un appareil de traitement thermique du type four rotatif, en acier inoxydable, avec des dimensions de 100 mm Ø x 2 mm ; l'appareil est maintenu

35 à une température élevée prédéterminée ; la vitesse d'introduction est de 16 kg/h dans les exemples 1 et 2 ; de 24 kg/h dans l'exemple 3 ; le mélange est soumis ainsi à un traitement thermique dans une atmosphère d'air. La vitesse de rotation de la machine est de 8 t/m dans les exemples 1 et 2 ; de 15 t/m dans

40 l'exemple 3. La durée de séjour dans l'appareil est de 9 minutes.

Le mélange ainsi traité est alors transféré dans un appareil où l'on dissout le sel minéral, d'une capacité de 8 litres ; on élimine ici les fines particules de carbonate de calcium recouvrant les particules de résine par un lavage à 5 l'acide dilué, par introduction de 20 kg d'acide chlorhydrique et de 200 kg d'eau, de façon à produire une solution aqueuse d'un pH de 2. Les particules de résine lavées sont alors évacuées, lavées à l'eau, déshydratées et séchées.

La densité apparente des particules de résine peut être 10 ajustée par régulation de la température du traitement thermique, comme on peut voir dans le tableau 1. A l'examen visuel, on constate qu'il n'y a pas de particule ou de masse de résine de dimension supérieure. La dimension des particules a été réduite avant et pendant le frittage thermique, et la dimension maximale 15 ou moyenne des particules a été réduite à une valeur nettement inférieure.

Expérience comparative 1 :

Dans un autoclave en acier inoxydable, d'une capacité de 60 litres, muni d'un agitateur, on introduit 8 kg de fluorure de 20 polyvinylidène identique à celui utilisé dans l'exemple 1, 24 kg d'eau, 11,2 kg d'oléate de potassium, 0,4 kg d'hydroxyapatite de calcium, fabriqué et commercialisé par Nippon Kagakuska, sous la marque "Super-tight 10", et 6,24 g de sulfate de calcium ; on mélange vigoureusement et l'on ferme l'autoclave. On introduit 25 alors de la vapeur à 10 kg/cm² dans l'autoclave, de façon à éléver graduellement la température de la charge mélangée, en phase liquide, en 120 minutes à 170°C. On fait circuler alors de l'eau froide dans la double paroi de l'autoclave, jusqu'à abaissement de la température intérieure à 45°C. Enfin, l'hydroxyapatite de calcium est séparée, par addition d'acide chlorhydrique. 30

Les propriétés physiques du produit ainsi obtenu sont représentées dans le tableau 1. Dans ce cas, on ne trouve pas de particules ou masses agglomérées de plus grande dimension.

35 Il est évident que pour la mise en oeuvre de cette expérience comparative 1, on ne peut éviter l'utilisation d'un autoclave. Un chauffage et/ou un refroidissement soudains et profonds sont à éviter naturellement pour protéger l'autoclave et prolonger sa durée de vie. On doit prévoir une période opérationnelle de 120 minutes pour éléver la température de l'auto-

clave à 170°C. Il faut compter 60 minutes environ pour abaisser la température à 45°C. Une période opérationnelle beaucoup plus longue est donc nécessaire en comparaison avec l'invention dans les exemples 1 - 3.

5

Tableau 1

10	Température de traitement thermique, °C	Avant traitem- ment thermique	Exemple			Expérience compara- tive
			1	2	3	
			180	200	250	
15	Sel minéral (CaCO ₃)					
	Chlorure de polyvinylidène (pds/pds)		1/1	1/1	2/1	
20	Répartition des dimensions des particules	80 mailles, reste, %	0,95			
		100 "	3,76	1,0		
		150 "	36,25	4,7	4,4	4,2
		200 "	33,05	26,2	26,0	26,7
		250 "	8,76	23,5	14,8	10,0
		325 "	14,45	31,2	40,4	44,8
		325 mailles passent	2,78	13,4	14,4	15,7
30	Densité (g/dl)	35	71,3	73,2	75,9	70,9

Exemple 4

8 kg de fluorure de vinylidène, polymérisé en suspension, identique à l'exemple 1, ont été mélangés avec 24 kg de chlorure de sodium, dimension moyenne des particules : 40 μ , dans le même appareil que dans l'exemple 1 ; le mélange a été soumis à un traitement thermique à 190°C, avec un temps de séjour de 9 minutes. Le mélange résultant a été lavé, avec de l'eau déminéralisée par échange d'ions, afin d'éliminer le chlorure de sodium ajouté.

40 La densité apparente des particules sphériques de

fluorure de vinylidène ainsi préparées était de 62 g/dl, sans trace de particules de plus grandes dimensions ou/et de produits pris en masse. La répartition des dimensions de particules était la suivante :

5

reste sur mailles	80	100	150	200	250	325	325 traverse maille
%	-	-	3,5	29,0	17,0	39,3	11,2

Exemple 5

- 10 * 200 g de poudre séchée de fluorure de vinylidène, polymérisé en suspension, identique à l'exemple 1, ont été mélangés avec 300 g d'hydroxyde de calcium, de dimension particulaire de 5μ . Le mélange a été ensuite transféré dans un appareil de traitement thermique, dont les dimensions étaient 40 cm
 15 x 40 cm x 5 cm (hauteur), maintenu à 220°C et soumis au traitement thermique durant 5 minutes, sous agitation constante et vigoureuse.

Enfin, le mélange particulaire ainsi traité a été transféré dans un appareil de décomposition, dans lequel on a introduit de l'acide chlorhydrique dilué, de façon à séparer
 20 l'hydroxyde de calcium recouvrant les particules ou en mélange, par dissolution. Les produits ainsi préparés ont été soumis ensuite à un lavage à l'eau, une déshydratation, et un séchage.

La densité de ces particules se montait à 72 g/dl, avec une configuration sphérique. Toutes ces particules sphériques
 25 sont devenues transparentes, avec pratiquement pas de particules agglomérées plus grandes et prises en masse.

Exemple 6

A la place de fluorure de vinylidène comme dans l'exemple 1, on a utilisé un copolymère fluorure de vinylidène-fluorure de vinyl, copolymérisé en suspension, avec un rapport de polymérisation de 95:5, dimension moyenne des particules : 80μ , densité : 33 g/dl ; 8 kg de ce copolymère en poudre ont été mélangés avec 8 kg de carbonate de calcium, dimension des particules : $0,5\mu$. Le mélange a été soumis alors au même traitement
 35 thermique, dans le même appareil que dans l'exemple 1, à 200°C, puis a été déchargé et soumis au traitement ultérieur.

Le copolymère fluorure de vinylidène-fluorure de vinyl ainsi traité présentait une densité apparente de 70,7 g/dl, sans comporter de particules agglomérées et prises en masse.
 40 La répartition des dimensions de particules était la suivante :

reste sur
mailles 150 200 250 325 325 traverse mailles
% 4,2 30,3 11,4 41,1 13

Exemple 7

A la place du fluorure de vinylidène utilisé dans
5 l'exemple 1, on a mis en oeuvre 8 kg de chlorure de polyvinyl,
polymérisé en suspension, sous forme de poudre sèche, en le
mélangeant à 16 kg de carbonate de calcium, dimension des
particules : $0,5\mu$, dans un mélangeur de 300 litres.

Le mélange était introduit en continu à une vitesse
10 de 24 kg/heure, dans un appareil de traitement thermique du
type four rotatif, comme dans l'exemple 1, et maintenu à 160°C.
La durée du traitement était de 9 minutes. Le mélange a été
ensuite évacué dans un réservoir de 2 000 litres, en P.V.C.,
disposé à la sortie de l'appareil de traitement thermique.

15 On a introduit dans ce réservoir 40 kg d'acide
chlorhydrique à 35 % et 400 kg d'eau industrielle, de façon à
séparer les sels minéraux. Enfin, le produit a été soumis au
lavage, à la déshydratation et au séchage.

20 Les particules ainsi traitées présentaient les
propriétés physiques rassemblées dans le tableau 2. A l'examen
de ces données, on s'aperçoit qu'une substantielle augmentation
de densité était obtenue. Il n'y avait pas signe de particules
agglomérées et prises en masse.

Tableau 2

25	Température de traitement thermique, °C	Avant traitement thermique	Exemple 7
			160°C
30	Sel minéral (CaCO_3)		2/1
35	Chlorure de vinyl (poids/poids)		
Réparti- tion des dimen- sions de particules	60 reste sur maille, %	2,4	3,0
	80 "	42,2	33,0
	100 "	36,0	28,8
	150 "	18,4	31,4
	200 "	1,0	3,4
	250 "	0	0
	325 "	0	0
	325 traverse maille	0	0
	Densité, g/dl	50,0	60,2

REVENDICATIONS

- 1) Procédé pour la préparation de particules sphériques, ayant une densité apparente élevée, de résine éthylénique halogénée, procédé caractérisé par les étapes suivantes : - mélange de 100 parties en poids de résine avec 20-500 parties en poids d'un ou plusieurs sels minéraux résistant aux températures élevées, ayant des dimensions de particules de $0,01-50\mu$; traitement thermique du mélange en phase gazeuse à une température supérieure au point de fusion de la résine ; et la séparation du ou des sels minéraux d'avec le produit intermédiaire ayant subi le traitement thermique.
- 5 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine éthylénique halogénée est du fluorure de vinylidène.
- 10 3) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine éthylénique halogénée est du chlorure de vinyl.
- 15