

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 14629

(54)

Composés du plomb ne formant pas de poussières.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). C 01 G 21/10, 21/06; C 03 C 1/00.

(22)

Date de dépôt..... 1^{er} juillet 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Grande-Bretagne, 6 juillet 1979, n° 79 23750.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 5 du 30-1-1981.

(71)

Déposant : Société dite : ASSOCIATED LEAD MANUFACTURERS LIMITED, résidant en
Grande-Bretagne.

(72)

Invention de : Walter Dennis Davis.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

- 1 -

La présente invention concerne des composés du plomb ne formant pas de poussières.

On sait depuis longtemps que les composés pulvérulents du plomb présentent un danger pour la santé en raison de leur tendance à engendrer une poussière toxique lors de leur manipulation. 5 l'oxyde de plomb, sous forme de minium ou de litharge, est utilisé pour la production de verre au plomb et la présente demanderesse a depuis un certain temps fourni aux fabricants de verre une substance connue sous le nom de minium de qualité D, contenant 0,3 % en poids d'huile minérale. 10 L'incorporation de cette proportion d'huile minérale s'est révélée efficace pour humidifier le minium, c'est-à-dire réduire sa tendance à engendrer de la poussière, à un degré acceptable, sans altérer les caractéristiques d'écoulement libre de la poudre.

On a cependant récemment mis au point une technique de 15 production de masses de verre dans un emplacement central et de fourniture de telles masses aux fabricants de verre en vue de la fusion et la fabrication. Le processus impliqué pour préparer de telles masses consiste à mélanger à sec les constituants du verre, c'est-à-dire le minium, le sable, la potasse et éventuellement 20 d'autres substances, à pulvériser le mélange avec de l'eau et à le mettre sous la forme de granulés sensiblement sphériques.

Bien que le minium de qualité D élimine effectivement les dangers pour la santé dûs à la poussière, il ne peut pas être utilisé d'une manière satisfaisante pour la production de masses 25 selon ce processus, puisque l'huile apporte une perturbation lors du mouillage du mélange pulvérulent au cours de l'étape de formation des granulés.

La présente invention résulte des recherches entreprises par la demanderesse dans le but de trouver un additif humidificateur de remplacement pour le minium et pour la litharge qui 30 résolve efficacement le problème de la formation des poussières sans toutefois empêcher la formation efficace des granulés.

La demanderesse a effectué des recherches concernant l'effet de nombreux additifs humidificateurs miscibles à l'eau, 35 mais a trouvé que, contrairement à ce qu'on pouvait s'attendre, de nombreux additifs se révélaient inefficaces pour diverses raisons. L'additif ne doit pas avoir un point d'ébullition trop faible pour qu'on soit sûr qu'il ne s'évapore pas au stockage

- 2 -

et qu'il ne cesse pas d'humidifier efficacement les poussières formées lors de la production des masses de verre. Il ne doit pas être toxique ni produire, avec le minium, un mélange collant plutôt qu'une poudre s'écoulant librement. Il ne doit pas être
5 non plus trop hygroscopique.

Au cours de la réalisation de ces expériences, la perte de poids, sous forme de poussière, du mélange de minium et d'additif a été déterminée en plaçant un échantillon de 50 g dudit mélange sur un disque de verre fritté d'un diamètre de 42 mm scellé
10 dans un tube de verre, en envoyant un courant d'air ascendant à travers le disque et le tube à un débit de 20 litres par minute, en recueillant et en pesant toute poussière libérée par le mélange sur une cartouche de Soxhlet placée à 670 mm au-dessus du disque, et en exprimant la perte due aux poussières sous la forme
15 du pourcentage de réduction du poids du mélange par minute.

Le minium non traité donne, en procédant conformément à cet essai, une perte due aux poussières comprise entre 1,3 % et 4,6 % tandis que la litharge non traitée donne une perte de 5 à 10 %, une perte au plus égale à 0,5 % pouvant être regardée
20 comme acceptable. La perte due aux poussières, dans le cas du minium de qualité D précité, est inférieure à 0,1 %.

La demanderesse a effectué des essais sur les huiles émulsifiables, qui se sont révélées efficaces pour réduire la tendance à la formation de poussière, mais qui ne donnent pas
25 d'amélioration du minium de qualité D lors de l'étape de formation des granulés. La demanderesse a aussi fait des essais avec des liquides organiques miscibles à l'eau et il est apparu que certains de ceux-ci accroissaient la tendance à la formation de poussières au lieu de la diminuer. L'utilisation de
30 l'éthylène-glycol a semblé prometteuse puisque, immédiatement après addition de ce composé, la perte due aux poussières était négligeable. Cependant, après exposition à l'air pendant seulement 24 heures, la perte due aux poussières était de 3,15 %, ce qui est tout à fait inacceptable. Une autre portion du même mélange a été maintenue dans un flacon fermé de manière étanche
35 et soumise à des essais à différents intervalles. D'après ces essais, la perte due aux poussières est restée constante pendant six jours, puis a commencé à s'élever le quatorzième jour à une

- 3 -

valeur tolérable. Cependant, au bout de trente-trois jours, cette perte s'est élevée jusqu'à une valeur totalement inacceptable, égale à 6,2 %.

Le glycérol a été ensuite essayé, mais on a trouvé
5 rapidement qu'il perdait aussi ses propriétés d'inhibition des poussières. L'éther monobutylique du diéthylène-glycol et le 2-butoxyéthanol se sont révélés accroître le taux de formation de poussières du minium.

La demanderesse a finalement réussi à obtenir le résultat recherché en utilisant du polyéthylène-glycol. Cette substance non seulement assure un faible taux de production de
10 poussières après stockage prolongé, mais donne aussi un mélange qui est aisément mouillé par l'eau.

Le tableau ci-après donne les résultats obtenus en exé-
15 cutant l'essai décrit plus haut avec des échantillons de minium auxquels on a ajouté 0,5 % en poids de polyéthylène-glycols disponibles dans le commerce présentant des poids moléculaires de 200, 300 et 400, la perte due aux poussières étant exprimée sous la forme du pourcentage de réduction du poids de l'échantil-
20 lon, par minute :

Nombres de jours d'exposition au banc d'essai		0,5 % de PEG 200	0,5 % de PEG 300	0,5 % de PEG 400
25	6	0,04	0,03	0,02
	12	0,05	0,03	0,08
	19	0,05	0,02	0,05
	26	0,05	0,06	0,06
	38	0,10	0,06	0,06
	95	0,10	0,08	0,12
	123	0,32	0,20	0,36
30	131	0,24	0,30	0,54
	186	-	0,22	-

PEG = Polyéthylène-glycol

Bien que les échantillons soumis aux essais présentent une perte de poussières sensible, quoique non grave, après ex-
35 position prolongée à l'air en couche mince, des échantillons identiques de minium auxquels on a ajouté respectivement 0,5 % en poids de PEG 200, PEG 300 et PEG 400 se sont révélés, après stockage pendant un an dans des flacons étanches à l'air, donner

- 4 -

des résultats excellents, les pertes dues aux poussières étant respectivement de 0,16 ; 0,04 et 0,02.

L'invention fournit en conséquence une forme de minium donnant peu de poussières, laquelle est aisément mouillée par 5 l'eau, cette forme étant constituée par un mélange de minium et de 0,2 à 1 %, de préférence 0,6 %, en poids, d'un polyéthylène-glycol présentant un poids moléculaire moyen de 200 à 400.

La demanderesse a trouvé que, si la teneur en polyéthylène-glycol est inférieure à 0,2 %, la perte due aux poussières est trop élevée, tandis que si cette teneur est accrue au-delà de 1 %, le mélange tend à former une pâte et cesse de s'écouler librement.

Le mélange de minium et de polyéthylène-glycol peut 15 facilement être préparé dans un mélangeur usuel.

En pratique, le mélange précité de minium et de polyéthylène-glycol peut être fourni en vue de son transport dans un récipient étanche où il est introduit en vrac ou bien il peut être stocké en vrac dans une trémie. Le stockage sous forte 20 épaisseur dans une trémie correspond, en ce qui concerne la tendance à une perte accrue due aux poussières, à des conditions intermédiaires entre celles résultant d'une exposition à l'atmosphère au banc d'essai et celles résultant d'un stockage à l'abri de l'air. Bien entendu, l'exposition à l'atmosphère 25 entraîne un risque maximal de perte de polyéthylène-glycol par évaporation et d'absorption d'humidité en raison de l'hygroscopicité du polyéthylène-glycol. Le fait que le mélange satisfasse à l'essai précité donne en conséquence une assurance absolue que ce mélange ne produira pas une quantité nuisible de poussières 30 lors de son utilisation ultérieure pour la production de masses de verre.

La demanderesse a aussi trouvé que le polyéthylène-glycol produit un effet d'humidification sur la litharge, bien qu'une plus grande quantité de polyéthylène-glycol et qu'un 35 polyéthylène-glycol de poids moléculaire plus élevé soient requis, puisqu'il est plus difficile de réduire la tendance à la formation de poussières de la litharge que celle du minium. Ceci est mis en évidence par les résultats suivants obtenus en exécutant les essais précités (en %) :

- 5 -

	Nombre de jours d'exposition au banc d'essai	0,5 % de PEG 200	1,0 % de PEG 200
	1	3,0	0,3
	2	2,0	
5	3		2,2
	6	1,1	1,4
	8	2,6	0,6
	14	2,9	2,1
	21	3,5	
10	28	3,2	
	35	5,4	

	Nombre de jours d'exposition au banc d'essai	0,5 % de PEG 300	0,75 % de PEG 300	1,0 % de PEG 300
	1	0,7	0,7	0,5
15	2		0,6	
	3	0,8		0,3
	4			
	6	1,2	0,5	0,4
	8	0,8		0,6
20	10		0,5	
	14	0,8		0,5

Echantillons stockés dans des flacons :

	Nombre de jours	14	10	14
	Perte due aux poussières	0,3	0,3	0,08
25	Nombre de jours d'exposition au banc d'essai	0,5 % de PEG 400	0,75 % de PEG 400	0,9 % de PEG 400
	1	0,5	0,44	0,22
	2	0,5	0,24	
30	4		0,30	
	5			0,20
	6	0,7	0,48	
	7			0,14
	8	0,7	0,22	
35	10		0,48	
	13			0,18

- 6 -

	Nombre de jours d'exposition au banc d'essai	0,5 % de PEG 400	0,75 % de PEG 400	0,9 % de PEG 400	1,0 % de PEG 400
	14	0,9			
5	20				0,28
	21	0,9			
	27				0,22
	28	0,5			
	35	1,1			0,30
10	43				0,38
	44	0,8			

Echantillons stockés dans des flacons :

	Nombre de jours	44	43
15	Perte due aux poussières	0,34	0,08

Ces résultats montrent que le PEG 200 ne convient pas même en une quantité de 1 % en poids. Cependant, une teneur de 0,75 % en poids de PEG 300 ou PEG 400 donne une perte en poussières qui se situe juste à un degré acceptable. Avec le PEG 300 et le PEG 400, la limite supérieure de la quantité ajoutée pour laquelle le mélange devient indûment collant est de 1,5 % en poids, cette limite étant par conséquent plus élevée dans le cas de la litharge que dans le cas du minium.

En conséquence, l'invention concerne également une forme de litharge donnant peu de poussières, qui est facilement mouillée par l'eau et qui est constituée par un mélange de litharge et de 0,75 à 1,25 % en poids d'un polyéthylène-glycol présentant un poids moléculaire de 300 à 400.

Il va de soi que la présente invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui ont simplement été donnés à titre illustratif. En conséquence, tous moyens équivalents aux moyens ou modes de réalisation décrits, modifications ou variantes de ces moyens ou modes de réalisation font également partie de la présente invention telle que définie par les revendications ci-après.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Forme de minium donnant peu de poussières et facilement mouillée par l'eau, caractérisée en ce qu'elle est constituée par un mélange de minium et de 0,2 % à 1 % en poids d'un poly-
5 éthylène-glycol présentant un poids moléculaire moyen de 200 à 400.
2. Forme de litharge donnant peu de poussières et facilement mouillée par l'eau, caractérisée en ce qu'elle est constituée par un mélange de litharge et de 0,75 à 1,25 % en poids d'un poly-
10 éthylène-glycol présentant un poids moléculaire moyen 200 à 400.