



NUMERO DE PUBLICATION : 1002689A5

NUMERO DE DEPOT : 8800562

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: F26B B29B

Date de délivrance : 07 Mai 1991

**Le Ministre des Affaires Economiques,**

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

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 20 Mai 1988 à 15h10  
à l' Office de la Propriété Industrielle

**ARRETE :**

ARTICLE 1.- Il est délivré à : TIOXIDE GROUP PLC.  
Tioxide House Hammersmith Road 137-143, LONDON W14 OQL(ROYAUME-UNI)

représenté(e)(s) par : PLUCKER Guy, OFFICE KIRKPATRICK, Square de Meeus, 4  
- B-1040 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE SECHAGE.

Priorité(s) 21.05.87 GB GBA 8712074

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 Mai 1991  
PAR DELEGATION SPECIALE :

  
WUYTS  
Directeur

### Procédé de séchage

La présente invention concerne un procédé de séchage et en particulier un procédé de séchage de perles ou particules polymères humides qui sont d'habitude, mais non invariablement, vésiculaires.

Suivant la présente invention, un procédé de séchage comprend le chauffage, à une température élevée, de particules humides d'une matière polymère dans une atmosphère sensiblement exempte d'oxygène gazeux de façon que sensiblement toute l'humidité soit dégagée de l'association avec ces particules et dans des conditions de durée et de température telles que toute détérioration sensible de ces particules soit réduite au minimum.

Jusqu'à présent, il a été de pratique connue d'essayer de sécher les particules polymères humides dans l'air chaud, à des températures de 94°C à 110°C. Toutefois, ce procédé de séchage, à la température supérieure de 110°C, tendait à induire une altération de coloration du produit, à introduire des agrégats dans le produit, à réduire l'aptitude à la dispersion du produit et à diminuer l'intégrité de la surface des particules. Le séchage à la température inférieure de 94°C tendait à diminuer quelque peu moins l'intégrité de la surface des particules, mais il augmentait aussi le temps de séchage exagérément en comparaison du temps de séchage à 110°C.

Il existait dès lors un besoin pour un procédé perfectionné de séchage.

Le procédé de l'invention est un tel procédé perfectionné et de surcroît très simple, puisqu'il a été découvert avec surprise que le séchage dans une atmosphère sensiblement exempte d'oxygène gazeux évite beaucoup, sinon la totalité, des inconvénients antérieurs. L'amélioration de l'intégrité de la surface

des particules se traduisant par leur aptitude à résister à la pénétration par un solvant est fort inattendue et surprenante.

La présente invention a essentiellement pour objet un procédé de séchage de particules d'une matière polymère, habituellement dites microsphères, ou d'autres particules de petite dimension en suspension aqueuse ou mouillées d'eau. Le séchage a lieu à une température élevée dans cette atmosphère. L'amélioration résultante de l'intégrité de la surface des particules obtenue par séchage dans cette atmosphère, en comparaison du séchage à l'air, est surprenante et inattendue.

Toute atmosphère sensiblement exempte d'oxygène gazeux peut être utilisée, mais le gaz qui est le plus abondant et le moins onéreux est préféré à la condition que son effet de séchage ne soit pas sensiblement inférieur à celui d'un autre. Typiquement, des gaz inertes tels que les gaz nobles, par exemple l'argon ou l'hélium, ou d'autres gaz inertes tels que l'azote peuvent être utilisés. D'autres gaz tels que le dioxyde de carbone peuvent être utilisés, si la chose est souhaitée. Naturellement, des mélanges de deux ou plusieurs gaz qui conviendraient s'ils étaient pris isolément peuvent être utilisés.

Du fait qu'un but du procédé de l'invention est de réduire au minimum toute altération possible de la coloration des particules et toute autre dégradation, le séchage a lieu évidemment à une température inférieure à celle à laquelle cette détérioration a lieu. Pour des produits formés d'une large variété possible de matières polymères différentes, la température maximale est habituellement régie par des facteurs tels que le point de fusion de la matière polymère, le premier point de ramollissement, le point de carbo-

nisation et la température d'altération de coloration, parmi d'autres. Toutefois, de façon générale, la température choisie et la durée du séchage sont en corrélation avec le mode exact de conduite du procédé de séchage et les différentes combinaisons acceptables pour une marche satisfaisante sont aisément déterminées.

Les conditions requises dépendent aussi de la quantité d'eau qu'il faut éliminer au cours du procédé. De façon évidente, pour un procédé de séchage choisi particulier, des conditions de température et de durée différentes sont nécessaires pour une matière contenant une plus grande quantité d'eau que pour une matière contenant moins d'eau.

Le mode particulier de séchage influence aussi les paramètres du procédé de séchage. Le procédé peut être exécuté dans tout appareillage approprié, par exemple par chauffage du produit humide dans une étuve ou une autre chambre dans une atmosphère du gaz chauffé, ou dans un séchoir à auge, ruban ou transporteur dans une atmosphère du gaz chauffé, ou dans un séchoir à lit fluidisé par le gaz chauffé, ou dans un séchoir à pulvérisation dans lequel l'élimination peut-être la plus efficace de l'eau serait effectuée. Le produit humide peut aussi être séché partiellement dans un appareillage d'une forme avant d'être séché complètement dans un autre, si la chose est souhaitée.

Le procédé de la présente invention est conçu en particulier pour être appliqué au séchage de particules polymères humides, comme des perles vésiculaires ou des granules polymères vésiculaires ou bien des perles ou des particules encapsulant une matière particulaire insoluble ou des gouttelettes de liquides moins volatils. Ces granules sont formés d'une matière polymère et contiennent une ou plusieurs vésicules dont les parois sont constituées par le polymère.

De préférence, les granules sont sensiblement sphériques et les vésicules occupent 5% à 95% du volume total des granules. Plus avantageusement, les vésicules occupent 20% à 80% du volume des granules.

Les granules peuvent avoir des dimensions occupant un large intervalle et peuvent, par exemple, aller jusqu'à un diamètre moyen en volume de  $100\ \mu\text{m}$  ou davantage jusqu'à un diamètre moyen en volume de  $250\ \mu\text{m}$ . Des granules très petits peuvent être séchés par le procédé de l'invention. Les granules peuvent avoir un diamètre moyen en volume ne s'élevant qu'à  $0,5\ \mu\text{m}$ , sinon moins, comme à peine  $0,2\ \mu\text{m}$ . Très typiquement, les granules ont un diamètre moyen en volume de  $5\ \mu\text{m}$  à  $20\ \mu\text{m}$ .

Typiquement, les vésicules dans les granules préférés sont de forme sensiblement sphérique et ont un diamètre inférieur à  $20\ \mu\text{m}$  et de préférence inférieur à  $5\ \mu\text{m}$ , suivant la dimension des granules.

Lors du séchage, les vésicules peuvent se remplir du gaz ou, en variante, les vésicules des particules humides peuvent contenir un pigment ou une matière liquide ou bien une autre matière solide ou gazeuse.

Si la chose est souhaitée, le polymère peut être pigmenté, mais pour la conservation de la résistance, il est souhaitable d'éviter une concentration excessive.

De façon générale, la nature du polymère n'est pas critique, à la condition qu'il soit dûment tenu compte de l'utilisation finale des granules ou particules séchés. Le polymère peut être un polyester obtenu par condensation d'un acide polycarboxylique et d'un polyol, un polyester amide, un polyuréthane, un résine urée-aldéhyde, un ester cellulosique ou toute autre matière appropriée. De préférence,

le polymère est une résine de polyester insaturé réticulée par un monomère insaturé.

Des particules polymères d'autres types qui peuvent être séchées par le procédé de la présente invention sont celles appelées particules polymères à enrobage sur âme insolubles dans l'eau et en particulier celles comprenant une seule vésicule par particule. Dans ces particules, l'âme est formée d'une matière polymère qui gonfle au contact d'une substance appropriée et l'enrobage est formé d'une autre matière polymère qui est perméable à la substance qui doit réagir avec l'âme. Les particules peuvent être pigmentées si la chose est souhaitée.

L'invention est d'un intérêt particulier lorsque le procédé de séchage constitue un stade final dans le procédé de fabrication des particules polymères. Il fait fréquemment partie intégrante d'une fabrication de particules polymères au terme de laquelle celles-ci existent finalement en dispersion aqueuse et où le produit sous cette forme, bien qu'ayant été filtré, a été transporté jusque chez le fabricant d'une peinture ou d'un autre produit. En règle générale, la forme en dispersion dans l'eau limiterait leur utilisation aux peintures à base aqueuse et ainsi de suite. Dans les peintures à base de solvant ou dans les systèmes n'ayant qu'une faible teneur en eau, des particules totalement ou en substance exemptes d'eau sont requises. De façon évidente, le procédé de séchage de l'invention, du fait qu'il permet de sécher cette dispersion aqueuse, améliore considérablement la facilité de manipulation, de transport et d'utilisation.

Comme il ressortira de la description des divers types de polymères qui peuvent être utilisés pour former les particules, le procédé de séchage peut

être exécuté à des températures très différentes. Suivant la constitution précise du polymère, il s'est révélé avantageux de sécher les particules habituellement à des températures de l'intervalle de 90°C à 140°C et de préférence de l'intervalle de 95°C à 125°C.

D'habitude, avant le séchage, il est avantageux d'éliminer autant d'eau que possible par tout moyen approprié, par exemple par filtration, centrifugation ou sédimentation, pour réduire au minimum la consommation d'énergie thermique. Dans les procédés spécialement préférés, la dispersion de particules polymères humides à sécher ne comprend pas plus de 90% en poids d'eau, mais sur base volumique, la quantité d'eau à l'extérieur des particules n'excède généralement pas 60%. A ce stade, les particules, si elles sont vésiculaires, peuvent contenir dans les vésicules de l'eau qui, conjointement avec celles humectant la surface des particules, est éliminée par le séchage et habituellement remplacée par le gaz.

L'invention est illustrée par les exemples suivants.

#### EXEMPLE 1

La dispersion de perles utilisée dans le présent exemple consiste en une dispersion aqueuse de perles de polyester vésiculaires ayant un diamètre moyen de 10  $\mu\text{m}$  et pour 95% en volume un diamètre inférieur à 20  $\mu\text{m}$ . Les perles consistent en une résine de polyester insaturé durcie par réaction avec 60% en poids de styrène monomère, les vésicules remplies d'eau formant 75% du volume des perles. La dispersion contient 15,7% en poids de perles et 3,2% de poly(alcool vinylique) sur base du poids des perles présentes.

On ajoute à 4000 parties de la dispersion 15 parties de solution d'ammoniaque à 10% et 40 parties

d'une solution à 5% de l'agent flocculant. Cet agent flocculant est le sel mono-acétique d'une diamine issue d'un acide gras. On chauffe la dispersion ensuite à 70°C et on l'agite jusqu'à ce que la floculation ait lieu. On filtre la charge à l'aide d'un filtre à vide classique et on la lave à l'eau pure jusqu'à ce que du poly(alcool vinylique) ne puisse plus être décelé dans le filtrat. La recherche du poly(alcool vinylique) consiste à mélanger un échantillon du filtrat avec dix fois son volume d'acétone, après quoi tout poly-(alcool vinylique) en présence précipite sous la forme d'un trouble blanc. Le gâteau de filtration résultant contient 18,4% en poids de solides formés par les perles.

On concasse 2 kg du gâteau de filtration qu'on dépose sur un plateau dans une étuve équipée d'un thermostat et susceptible d'être parcourue par de l'azote gazeux. On chauffe le gâteau de filtration ensuite à 110°C dans une atmosphère d'azote pendant 16 heures au terme desquelles aucune nouvelle perte de poids ne peut être décelée.

Les perles séchées forment une masse blanche friable tendre qu'il est possible de faire passer à la brosse à travers un tamis à ouvertures de 106  $\mu\text{m}$  sans laisser subsister de résidu. On essaie la poudre blanche résultante en l'incorporant à un système de revêtement à base d'un plastisol de poly(chlorure de vinyle) pour feuillard en bobine. Les perles se dispersent rapidement et aucun agrégat n'est visible dans la couche durcie qui a un lustre élevé et tout au plus une nuance faiblement jaunâtre.

On essaie l'intégrité de la surface des perles en mélangeant celles-ci avec du white spirit. Elles flottent immédiatement à la surface et restent flotter, de sorte qu'il est à présumer qu'elles ne sont

pas pénétrées par le solvant, pendant une durée de plus de quatre semaines.

#### EXEMPLE 2

On sèche de la même façon que dans l'exemple 1 2 kg d'un gâteau de filtration du même type que celui utilisé dans l'exemple 1, sauf que le chauffage à 110°C se fait à l'air.

Bien que le séchage ait pris à peu près la même durée que dans l'exemple 1, le gâteau de perles séché a une nuance brun jaunâtre notable et il y a une croûte ferme sur la matière. Le gâteau séché est beaucoup plus dur à fragmenter en poudre, un broyage au mortier avec un pilon étant nécessaire pour obtenir une matière qu'il est possible de faire passer à la brosse à travers un tamis à ouvertures de 106  $\mu$ m. La poudre blanc cassé résultante s'incorpore mal à un système à base de plastisol de poly(chlorure de vinyle) qui, après durcissement, présente un nombre significatif d'agrégats visibles. Il présente aussi une nuance jaunâtre définie.

Bien que les perles flottent initialement lorsqu'elles sont mélangées avec du white spirit, la pénétration de solvant est suffisante en 3 semaines pour les amener à s'enfoncer.

#### EXEMPLE 3

On sèche de la même façon que dans l'exemple 1 2 kg d'un gâteau de filtration du même type que celui utilisé dans l'exemple 1, sauf que le chauffage se fait à l'air et a lieu à 94°C.

Environ deux semaines sont nécessaires pour amener le procédé de séchage à son terme. Les perles séchées forment une masse blanche relativement tendre et friable qu'il est possible de faire passer à la brosse à travers un tamis à ouvertures de 106  $\mu$ m sans laisser subsister de résidu significatif. La poudre

résultante s'incorpore rapidement à un système à base de plastisol de poly(chlorure de vinyle) sans que des agrégats soient visibles dans la couche durcie qui a un lustre élevé et tout au plus une faible nuance jaunâtre.

Les perles séchées, mélangées avec du white spirit, flottent initialement à la surface. En une semaine, la pénétration du solvant est suffisante pour qu'elles s'enfoncent.

#### EXEMPLE 4

On sèche de la même façon que dans l'exemple 1 0,5 kg d'un gâteau de filtration du même type que celui utilisé dans l'exemple 1, sauf que le séchage a lieu à 110°C dans une atmosphère d'argon.

Le séchage prend à peu près la même durée que dans l'exemple 1 et les perles séchées forment une masse blanche friable et tendre qu'il est possible de faire passer à la brosse à travers un tamis à ouvertures de 106  $\mu\text{m}$  sans laisser subsister de résidu. La poudre blanche résultante s'incorpore rapidement à un système à base de plastisol de poly(chlorure de vinyle) sans que des agrégats soient visibles dans la couche durcie qui a un lustre élevé et tout au plus une faible nuance jaunâtre.

Les perles séchées, mélangées à du white spirit, restent flotter pendant une durée supérieure à quatre semaines.

#### EXEMPLE 5

On sèche de la même façon que dans l'exemple 1 0,5 kg d'un gâteau de filtration du même type que celui utilisé dans l'exemple 1, sauf que le chauffage à 110°C a lieu dans une atmosphère de dioxyde de carbone.

Le séchage prend à peu près la même durée que dans l'exemple 1 et les perles séchées forment une masse blanche, friable et tendre qu'il est possible

de faire passer à la brosse à travers un tamis à ouvertures de  $106 \mu\text{m}$  sans laisser subsister de résidu. Les perles sèches mélangées à du white spirit restent flotter pendant une durée supérieure à quatre semaines.

Il est à prévoir que les perles sèches puissent être incorporées aisément à un film de plastisol de poly(chlorure de vinyle) comme dans l'exemple 1 avec des résultats analogues.

Il ressort à l'évidence des résultats obtenus que le procédé de l'invention donne un produit sec ayant une plus grande intégrité par comparaison avec celui séché à l'air.

## R E V E N D I C A T I O N S

- 
- 1.- Procédé de séchage de particules humides d'une matière polymère par chauffage à une température de l'intervalle de 90 à 140°C dans une atmosphère sensiblement exempte d'oxygène gazeux de façon que sensiblement toute l'humidité soit dégagée de l'association avec ces particules, caractérisé en ce que les particules contiennent une ou plusieurs vésicules et les parois des vésicules sont constituées par le polymère et lesdites particules ont un diamètre moyen en volume de 0,2  $\mu\text{m}$  à 250  $\mu\text{m}$ .
- 2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'atmosphère comprend un gaz inerte.
- 3.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'atmosphère comprend du dioxyde de carbone.
- 4.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules sont chauffées à une température de l'intervalle de 95°C à 125°C.
- 5.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules sont composées d'une résine de polyester insaturé réticulée par un monomère insaturé.
- 6.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les particules sont des particules polymères à enrobage sur âme insolubles dans l'eau.
- 7.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les vésicules occupent 5% à 95% du volume total des particules.
- 8.- Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que les vésicules occupent 20% à 80% du volume total des particules.
- 9.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules ont un diamètre moyen en volume de 5  $\mu\text{m}$  à 20  $\mu\text{m}$ .

10.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules se trouvent initialement sous la forme d'une dispersion aqueuse.

5 11.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules sont partiellement débarrassées de l'eau avant le chauffage.

10 12.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la dispersion de particules polymères humides à sécher ne comprend pas plus de 90% en poids d'eau.

15 13.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'eau à l'extérieur des particules ne constitue pas plus de 60% du volume de la matière à sécher.

14.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules sont chauffées dans un séchoir à lit fluidisé.

20 15.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules sont partiellement séchées dans un séchoir avant d'être séchées complètement dans un autre.

25 16.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules encapsulent une matière particulaire insoluble ou des gouttelettes de liquides moins volatils.

30 17.- Particules polymères sèches, caractérisées en ce qu'elles ont été produites par un procédé suivant la revendication 1.



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

BE 8800562  
BO 964

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	FR-A-2 317 071 (BASF) * Figure; revendications *	1,2,4-6 ,9-12, 14-18	B 29 B 13/06 F 26 B 21/14 F 26 B 3/02
X	FR-A-2 057 283 (VEB) * Revendications *	1,2,4-6	
X	FR-A-1 457 733 (ALLIED CHEMICAL) * Résumé *	1-5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			B 29 B F 26 B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
07-12-1990		KUSARDY R.	
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.**

BE 8800562  
BO 964

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 12/12/90  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A- 2317071	04-02-77	DE-A, B, C 2530304	20-01-77
		BE-A- 843836	06-01-77
		CA-A- 1079959	24-06-80
		GB-A- 1548179	04-07-79
		GB-A- 1548180	04-07-79
		JP-A- 52009097	24-01-77
		NL-A- 7607453	11-01-77
		US-A- 4092784	06-06-78
		US-A- 4439933	03-04-84
FR-A- 2057283	21-05-71	Aucun	
FR-A- 1457733		Aucun	