(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 673 384**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **91 02775**

(51) Int Cl[5] : B 01 F 3/20, 3/08, 3/12, 3/14; C 08 J 3/205, 3/215; C 08 L 23/20

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 01.03.91.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 04.09.92 Bulletin 92/36.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :** *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *BP CHEMICALS S.N.C.* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** Iamurri Bertrand.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** BP Chemicals S.N.C. (JP Dufrene)
Service Propriété Industrille BP No 6.

(54) Procédé pour mélanger un additif à un produit liquide ou pateux.

(57) La présente invention a pour objet un procédé pour mélanger à basse température au moins un additif liquide ou solide dans un produit liquide ou pâteux. Dans ce procédé, dans une première étape on prépare un mélange homogène contenant le produit, l'additif et un liquide de dispersion plus volatil que l'additif et que le produit et qui est d'une part miscible avec le produit et d'autre part soit un solvant de l'additif si celui-ci est solide, soit miscible avec l'additif si celui-ci est liquide, et puis dans une deuxième étape on évapore uniquement le liquide de dispersion du mélange préparé lors de la première étape. Ce procédé peut être avantageusement utilisé pour mélanger à basse température un additif solide notamment un polymère de poids moléculaire élevé dans un polybutène liquide ou pâteux.

FR 2 673 384 - A1

2673384

La présente invention concerne un procédé pour mélanger un additif solide ou liquide à un produit liquide ou pâteux et notamment à un polybutène ou à une composition à base de polybutène.

Il est connu d'incorporer des additifs solides dans certains produits liquides et notamment dans les hydrocarbures liquides ou pâteux comme les polybutènes. En particulier selon la demande de brevet britannique GB 2 092 176 il est connu d'incorporer à une composition à base d'une huile blanche et d'un polybutène des additifs solides comme par exemple un copolymère sequencé, un produit hydrocarboné miscible à la composition seulement à haute température, des antioxydants, des stabilisants comme des désactivateurs de métaux ou encore des produits retardant la combustion. Généralement un additif solide est incorporé à un hydrocarbure liquide ou pâteux selon un procédé qui consiste à mélanger à chaud l'additif avec l'hydrocarbure. Cependant si l'on désire une bonne dispersion de l'additif dans l'hydrocarbure, un tel procédé présente souvent l'inconvénient majeur de devoir chauffer l'hydrocarbure à une température qui peut être élevée ce qui peut provoquer une décomposition de l'hydrocarbure liquide ou/et de l'additif. Par ailleurs, on a observé qu'un tel procédé ne permet pas dans tous les cas d'obtenir une dispersion homogène d'un additif, notamment lorsqu'il est solide au sein de l'hydrocarbure liquide.

La présente invention concerne un procédé pour mélanger un additif dans un produit liquide ou pâteux qui met en oeuvre un liquide de dispersion. Ce procédé présente l'énorme avantage de faciliter grandement la dispersion de l'additif dans le produit tout en mettant en oeuvre des températures utilisées peu élevées qui sont inférieures à celles généralement utilisées dans d'autres procédés. Plus particulièrement le procédé permet dans de nombreux cas d'obtenir une dispersion homogène d'un additif solide dans un produit liquide ou pâteux.

La présente invention a donc pour objet un procédé pour mélanger à basse température au moins un additif liquide ou solide dans un produit liquide ou pâteux caractérisé en ce que dans une première étape on prépare un mélange homogène contenant le produit, l'additif et un liquide de dispersion plus volatil que l'additif et que le

produit et qui est d'une part miscible avec le produit et d'autre part soit un solvant de l'additif si celui-ci est solide soit miscible avec l'additif si celui-ci est liquide et en ce que dans une deuxième étape on évapore uniquement le liquide de dispersion du mélange préparé lors de la première étape.

Selon la présente invention, dans une première étape du procédé il est essentiel de préparer un mélange contenant l'additif à mélanger, le produit dans lequel on désire mélanger l'additif, et un liquide de dispersion. Ce mélange doit être aussi homogène que possible et peut être obtenu selon plusieurs manières. En particulier, selon un premier mode de réalisation, le mélange peut être préparé en mélangeant le produit avec un prémélange contenant l'additif et le liquide de dispersion. Ce premier mode de réalisation est particulièrement avantageux car on constate que le liquide de dispersion est mis en oeuvre en une quantité bien inférieure à celles mises en oeuvre dans les autres modes de réalisation. Selon un deuxième mode de réalisation le mélange peut également être préparé en mélangeant l'additif avec un prémélange contenat le produit et le liquide de dispersion. Toutefois, ce deuxième mode de réalisation est moins avantageux car on a observé qu'il est souvent nécessaire de mettre en oeuvre une température plus élevée que celle mise en oeuvre dans le premier mode de réalisation.

Selon la présente invention, la deuxième étape du procédé consiste à évaporer uniquement le liquide de dispersion du mélange issu de la première étape.

Les deux étapes du procédé de l'invention peuvent être réalisées à des températures identiques ou différentes. Par ailleurs elles sont effectuées à basse température, c'est à dire à une température inférieure à celles généralement mises en oeuvre dans les procédés connus de mélange d'un additif dans un produit liquide ou pâteux, et on constate le plus souvent que l'on peut réaliser tout le procédé à des températures qui peuvent aller de 0° C à 100° C. D'autre part afin de diminuer la température de la deuxième étape celle-ci est de préférence réalisée à une pression inférieure à la pression atmosphérique.

Selon la présente invention, le liquide de dispersion mis en oeuvre doit pouvoir s'évaporer seul du mélange obtenu lors de la première étape du procédé. Pour cela il doit être plus volatil que l'additif et que le produit liquide ou pâteux. Afin de faciliter son évaporation, il est choisi, en fonction des temprératures d'ébullition de l'additif et du produit, de préférence avec une faible température d'ébullition qui peut être comprise entre 30 et 120° C et plus particulièrement entre 40 et 80°C. Par ailleurs comme il est mis en oeuvre lors de la préparation du mélange homogène pour faciliter la dispersion de l'additif dans le produit il doit d'une part être miscible avec le produit et d'autre part selon que l'additif est un liquide ou un solide il doit respectivement être miscible avec l'additif ou être un solvant de l'additif. Ce liquide de dispersion est généralement choisi parmi les solvants industriels habituels et plus particulièrement parmi les solvants hydrocarbonés qui peuvent être linéaires, ramifiés, cycliques, saturés, insaturés ou encore aromatiques. On utilise assez souvent le cyclohexane, le n-heptane, le n-hexane, le pentane, le toluène, les xylènes et le benzène. Le liquide de dispersion peut également être un solvant oxygéné tel qu'un alcool, une cétone ou un éther. Le liquide de dispersion peut être mis en oeuvre en une quantité qui représente en poids de 0,05 à 50 fois, de préférence de 0,5 à 5 fois la quantité de produit liquide ou pâteux.

L'additif à mélanger dans le produit est un solide ou un liquide qui peut être choisi parmi une grande variété de produits chimiques organiques ou minéraux, y compris les polymères ou les copolymères de poids moléculaire élevé. Ce peut être un agent antioxydant, un agent améliorant l'indice de viscosité, un agent épaississant, un agent gélifiant, un agent retardant la combustion ou l'inflammation. Plus particulièrement l'additif peut être un élastomère thermoplastique de marque KRATON R vendu par la société SHELL (France) ou un polybutène masse moléculaire élevée de marque OPPANOL R vendu par la société BASF. (Allemagne). Cet additif peut être mis en oeuvre seul ou en mélange avec d'autres additifs. Par ailleurs, il est utilisé en une quantité le plus souvent faible et qui peut représenter en poids de

0,1 à 10 % et le plus souvent de 0,5 à 5 % de la quantité du produit. Le produit dans lequel on mélange l'additif est aussi bien un liquide qu'un produit pâteux qui peut avoir une viscosité très élevée. Il peut être un hydrocarbure naturel ou synthétique, ou un mélange de ces hydrocarbures et en particulier une huile. Il peut être également un polymère obtenu par polymérisation d'un ou plusieurs monomères. Lorsque le produit et l'additif sont des polymères ayant des caractéristiques différentes, mais de même nature c'est à dire contenant les mêmes monomères, on considère que le produit est le polymère mis en oeuvre en plus grande quantité. Parmi les polymères le produit liquide ou pâteux peut être une polyalpha-oléfine telle qu'un polydécene ou un polydodécene, ou un polybutène. Un polybutène convenant à la présente invention peut être obtenu par polymérisation d'une ou plusieurs oléfines comportant 4 atomes de carbone et plus particulièrement par polymérisation ou copolymérisation du butène-1, des butènes-2 cis et trans ou de l'isobutène. Ce polybutène peut avoir une masse moléculaire moyenne en nombre mesurée par osmométrie ou par chromatographie par perméation de gel allant de 200 à 10 000 de préférence de 300 à 5 000 et une viscosité à 100° C allant de 0,002 à 100 poiseuilles de préférence de 0,01 à 20 poiseuilles. En outre il peut présenter une réparation des masses moléculaires relativement étroite calculée suivant le rapport de la masse moléculaire moyenne en poids Mw à la masse moléculaire moyenne en nombre Mn du polymère. Cette répartition est comprise entre 1 et 5 de préférence entre 1 et 3. On peut utiliser à titre d'exemple un polybutène vendu par BP Chemicals Limited sous la marque NAPVIS R HYVIS R ou encore ULTRAVIS R . Par ailleurs, le produit peut être un produit unique ou encore un mélange de produits. D'autre part, lorsqu'il contient l'additif il peut par la suite être mélangé à d'autres constituants notamment en vue de préparer une composition. A titre d'exemple lorsqu'on utilise un polybutène, celui-ci peut être mélangé, à la suite du procédé de l'invention à des constituants comme une cire, une silice, une huile hydrogénée ou non hydrogénée, ou encore avec un ou plusieurs autres polybutènes.

Ainsi l'invention peut être utilisée pour mélanger à basse température un additif consistant en un polymère solide dans un produit

consistant en un polybutène éventuellement contenant de l'huile. Dans ce cas le mélange est avantageusement préparé en mélangeant le polymère solide et le liquide de dispersion qui est obtenu au préalable en mettant le polymère solide en solution dans le liquide de dispersion.

Les exemples suivants non limitatifs illustrent la présente invention.

Exemple 1

Dans un mélangeur vendu par la société GUEDU (France), d'un volume de 1,5 l, muni d'un système d'agitation tournant à une vitesse de 150 tours à la minute et pouvant être mis sous vide, on introduit à la température ambiante voisine de 20° C, à titre de produit pâteux un mélange contenant 300 g d'un polybutène de marque NAPVIS R vendu sous la référence DE 10 par la société BP Chemicals S.N.C. (France) et ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 950 g et 900 g d'une polyalphaoléfine hydrogénée de marque HITEC R vendu sous la référence n° 168 par la société Ethyl Petroleum Additives Limited (Angleterre). On introduit également une solution préparée au préalable contenant à titre d'additif 12 g d'un élastomère thermoplastique de marque KRATON R vendu sous la référence G1652 par la société SHELL (France) dans 250 ml de cyclohexane à titre de liquide de dispersion. Le mélange ainsi obtenu est maintenu agité pendant 10 minutes. Au bout de ce temps, le réacteur est chauffé à 80°C et est mis sous une pression de 10 mm de mercure pendant 1 heure. Au bout de ce temps, la composition obtenue est refroidie, et on constate qu'elle ne contient plus de cyclohexane, et qu'elle est parfaitement homogène.

Exemple 2

Dans un mélangeur vendu par la société GUEDU (France) d'un volume de 1,5 l muni d'un système d'agitation tournant à une vitesse de 150 tours à la minute et pouvant être mis sous vide, on introduit à la température ambiante 1030 g d'un polybutène de marque NAPVIS R vendu sous la référence DE 07 par la société BP Chemicals S.N.C. (France) et

ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 250 g, 4,56 g d'un antioxydant vendu sous la marque IRGANOX R sous la référence 1076 par la société CIBA-GEIGY (Suisse), puis une solution préparée au préalable contenant à titre d'additif 11,4 g d'un élastomère thermoplastique de marque KRATON R vendu sous la référence G 1652 par la société SHELL (France) dans 250 ml de cyclohexane à titre de liquide de dispersion. Le mélange ainsi obtenu est maintenu agité pendant 15 minutes. Au bout de ce temps le réacteur est chauffé à 75°C, avec une agitation de 100 tours à la minute et mis sous une pression de 10 mm de mercure pendant 2 heures. Au bout de ce temps la composition obtenue est refroidie à la température ambiante et on constate qu'elle ne contient plus de cyclohexane, et qu'elle est parfaitement homogène.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour mélanger à basse température au moins un additif liquide ou solide dans un produit liquide ou pâteux caractérisé en ce que dans une première étape on prépare un mélange homogène contenant le produit, l'additif et un liquide de dispersion plus volatil que l'additif et que le produit et qui est d'une part miscible avec le produit et d'autre part soit un solvant de l'additif si celui-ci est solide soit miscible avec l'additif si celui-ci est liquide, et en ce que dans une deuxième étape on évapore uniquement le liquide de dispersion du mélange préparé lors de la première étape.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange est préparé en mélangeant le produit à un prémélange contenant l'additif et le liquide de dispersion.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange est préparé en mélangeant l'additif à un prémélange contenant le produit et le liquide de dispersion.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le liquide est choisi parmi les solvants hydrocarbonés, ou les solvants oxygénés.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le produit est un polybutène.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le produit est une huile.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'additif est choisi parmi les agents antioxydants, les agents améliorant l'indice de viscosité, les agents épaississant ou gélifiant, les agents retardant la combustion ou l'inflammation.

8. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le produit est un polybutène éventuellement contenant une huile et l'additif est un polymère solide.

9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que le mélange est préparé en mélangeant le polybutène avec un prémélange contenant le polymère solide et le liquide de dispersion.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2673384

N° d'enregistrement national

INSTITUT NATIONAL de la PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FR 9102775
FA 454837
Page 1

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
X	GB-A-971 634 (POLYPLASTIC) * page 1, ligne 8 - ligne 11 * * page 2, ligne 1 - ligne 8 * * page 2, ligne 34 - ligne 41; revendications 1,2,4 *	1-4
A		5-9

X	US-A-4 585 816 (VITKUSKE J.L. ET AL) * colonne 1, ligne 5 - ligne 15 * * colonne 1, ligne 41 - ligne 49 * * colonne 1, ligne 60 - colonne 2, ligne 4 * * colonne 2, ligne 52 - ligne 59 * * colonne 2, ligne 65 - colonne 3, ligne 12; revendications 1-7 *	1-4
A		5-9

X	US-A-3 839 503 (KAHLE G.R. ET AL) * colonne 2, ligne 20 - ligne 33 * * colonne 2, ligne 68 - colonne 3, ligne 18; revendications 1,6 *	1-4
A		5-9

X	DE-A-3 612 926 (TEPLOTECHNA) * revendications 1,3 *	1-4

X	GB-A-1 455 495 (ICI LTD) * page 1, ligne 18 - ligne 57 * * page 1, ligne 63 - ligne 67; revendication 1 *	1,2,4

X	EP-A-0 199 846 (RENSSELAER POLYTECHNIC INSTITUTE) * page 3, ligne 15 - ligne 28; revendications 1,5,7,8 *	1,4

A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 254 (C-724)(4197) 31 Mai 1990 & JP-A-2 071 831 (KONICA CORPORATION) 12 Mars 1990 * abrégé *	1,2,3,4, 6

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)

B01F
B29B
C08J

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
21 NOVEMBRE 1991	VAN NIEUWENHUIZE O.

1

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

2673384

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

N° d'enregistrement national

FR 9102775
FA 454837

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
A	EP-A-0 071 093 (BASF AG) * page 1, ligne 30 - page 2, ligne 5 * * page 6, ligne 6 - ligne 31; revendications 1,2,4 *	1,3,4
D,A	GB-A-2 092 176 (BICC LTD) * page 1, ligne 42 - page 2, ligne 16; revendications 1-7 *	1,5,6,8, 9
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, no. 7 (C-144)(1152) 12 Janvier 1983 & JP-A-57 165 435 (HITACHI DENSEN KK) 12 Octobre 1982 * abrégé *	5-8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 6, no. 98 (C-106)(976) 8 Juin 1982 & JP-A-57 030 741 (FUJIKURA DENSEN KK) 19 Février 1982 * abrégé *	5-8

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
21 NOVEMBRE 1991	VAN NIEUWENHUIZE O.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)