

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 895 411**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **05 13301**

⑤1 Int Cl⁸ : C 08 J 3/14 (2006.01), C 08 L 27/06, 31/04, C 08 K 5/
23, 5/06 // C 08 J 11/08

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 23.12.05.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 29.06.07 Bulletin 07/26.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SOLVAY — BE.

⑦2 Inventeur(s) :

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : SOLVAY SA.

⑤4 **PROCEDE DE FABRICATION D'UN MELANGE A BASE D'UNE MATIERE PLASTIQUE.**

⑤7 Procédé de fabrication d'un mélange à base d'une
matière plastique et d'au moins un additif, selon lequel:

1. la matière plastique est dissoute dans un solvant or-
ganique;
2. le ou les additifs sont introduits dans la solution après
ou durant la dissolution;
3. la précipitation de la matière plastique en solution est
provoquée par injection d'eau, au moins un des additifs
étant introduit dans la solution sous la forme d'un gâteau hu-
mide.

FR 2 895 411 - A1



Procédé de fabrication d'un mélange à base d'une matière plastique

La présente invention concerne un procédé pour la fabrication d'un mélange à base d'une matière plastique et d'au moins un additif.

Les matières plastiques sont abondamment utilisées pour la fabrication d'articles variés, souples ou rigides, tels que par exemple des bâches, des tissus
5 enduits et autres éléments pour l'habillage intérieur de véhicules, des tuyaux, des châssis de fenêtres ou des câbles électriques à isolation polymérique.

A cette fin, les matières plastiques sont généralement utilisées sous forme de mélange avec des additifs divers tels que des stabilisants, plastifiants, pigments... Dans le jargon du métier, ces mélanges sont appelés "compounds" et l'opération de
10 fabrication de ces mélanges est généralement appelée "compoundage".

Lorsque la matière plastique se présente sous la forme d'une poudre, le compoundage peut se faire par simple mélange physique de cette poudre avec le ou les additifs, à condition que ces derniers soient également sous forme pulvérulente ou soient liquides. Dans certains cas, le mélange obtenu est ensuite
15 granulé par passage dans une extrudeuse. Dans le cas où la matière plastique et/ou les additifs ne sont pas sous forme pulvérulente (ou liquide dans le cas des additifs), le mélange a généralement lieu par gélification et/ou fusion en extrudeuse et est granulé à la sortie de celle-ci.

De tels procédés de compoundage présentent de nombreux inconvénients :

- 20 – ils nécessitent une bonne dispersibilité des additifs au sein de la matrice matière plastique ; ainsi, certains types de pigments et de plastifiants ne peuvent pas être dispersés de manière homogène par ces techniques ;
- le nettoyage des installations de compoundage est souvent laborieux ;
- dans le cas de la fabrication de master-batches (concentrés avec pigments ou
25 autres additifs, destinés à être dilués avec de la matière plastique vierge lors de la mise en œuvre finale), la résine utilisée comme liant de l'additif est souvent un grade spécial qui est susceptible de perturber la mise en œuvre de la résine utilisée pour l'application finale ;
- l'existence de sollicitations mécaniques lors de la fabrication des mélanges est
30 susceptible de dégrader ceux-ci.

Dans le brevet français 1488635 au nom de CHAS. PFIZER & CO, on décrit un procédé de préparation de compositions mères solides pour la coloration de

- 2 -

substances polymères selon lequel la substance polymère ou une solution organique de cette dernière est introduite dans une dispersion du colorant du type pigment dans un solvant polaire organique (choisi parmi les dialkylsulfoxydes, N-alkylformamides, N-alkylacétamides, N,N-dialkylformamides et
5 N,N-dialkylacétamides). La composition pigment-polymère est ensuite précipitée, par exemple par addition d'eau. Ce procédé implique la manipulation de grandes quantités du solvant polaire organique qui doit ensuite être récupéré.

Dans la demande de brevet publiée sous le numéro WO 03/054064 au nom de SOLVAY, on a décrit un procédé applicable à des résines se présentant sous
10 une forme commerciale classique (poudre ou granules) qui permet d'y mélanger des additifs de faible dispersibilité et qui mène à un compound finement divisé, présentant une granulométrie régulière.

Selon ce procédé :

1. on met la matière plastique en solution dans un solvant organique;
- 15 2. on introduit le ou les additifs dans la solution après ou durant la dissolution;
3. on provoque la précipitation de la matière plastique en solution par injection d'un non-solvant (eau).

On mentionne dans ce document que le ou les additifs peuvent être liquides ou solides et peuvent ou non être solubles dans la solution ; on veille de
20 préférence à obtenir une solution ou une dispersion homogène par des moyens adéquats.

Certains procédés de fabrication d'additifs, et en particulier de pigments, on lieu par réaction chimique et précipitation en phase aqueuse. Le précipité obtenu est généralement séparé du milieu aqueux par filtration et le gâteau
25 humide obtenu après cette filtration (et souvent appelé « press cake ») est généralement soumis à un traitement de finition incluant séchage, broyage... A l'issue de ce(s) traitement(s), on obtient un additif sec mais qui peut contenir des agglomérats.

Pour remédier à cela et en vue d'obtenir des additifs (pigments) exempts
30 d'agglomérats et aisément dispersables dans les polymères, il est connu de soumettre les gâteaux humides à un traitement dit de « flushing » au cours duquel l'eau est remplacée par un composé organique tel qu'une cire par exemple. De tels produits sont commercialisés par la société SPECTRAMIX sont l'appellation MOC (Master Organic Colors).

35 Or, on a découvert à présent, de manière inattendue, que l'on pouvait utiliser les gâteaux humides tels quels dans le procédé objet de la demande

WO 03/054064 susmentionnée, de manière efficace et homogène, et ce sans les traiter au préalable par « flushing ». Ceci est bien entendu avantageux d'un point de vue économique mais il est toutefois surprenant que :

- bien que le « press cake » puisse contenir une grande quantité d'eau (non solvant), le polymère en solution ne précipite pas (même localement) lors de son introduction dans la solution de polymère ;
- les particules d'additif passent aisément dans la phase organique (solution de polymère) et ne s'y agglomèrent pas ;
- il n'y ait pas davantage d'agglomération desdites particules lors de la précipitation du polymère.

La présente invention fournit dès lors un procédé simplifié, applicable tant à des résines se présentant sous une forme commerciale classique (poudre ou granules) qu'à des polymères usagés à recycler, qui permet d'y mélanger des additifs de faible dispersibilité et qui mène à un compound finement divisé, présentant une granulométrie régulière.

La présente invention concerne donc un procédé de fabrication d'un mélange à base d'une matière plastique et d'au moins un additif, selon lequel :

1. la matière plastique est dissoute dans un solvant organique;
2. le ou les additifs sont introduits dans la solution après ou durant la dissolution;
3. la précipitation de la matière plastique en solution est provoquée par injection d'eau, au moins un des additifs étant introduit dans la solution sous la forme d'un gâteau humide.

La matière plastique utilisée dans le procédé selon la présente invention peut être sous forme d'un article mis en forme et/ou usagé (découpé, si nécessaire, en fragments permettant de le dissoudre plus aisément). Elle peut également être une résine commerciale classique, qui se présente sous forme de poudre ou de granules, c'est-à-dire sous forme de particules aptes à la mise en œuvre. Il peut s'agir d'une résine vierge, n'ayant jamais subi de mise en œuvre par fusion. Alternativement, il peut s'agir d'une résine usagée, issue d'un procédé de recyclage adéquat fournissant des particules aptes à la mise en œuvre. Ainsi par exemple, la poudre utilisée dans la présente invention peut être une poudre "brute de polymérisation", c'est-à-dire une poudre de matière plastique qui résulte directement d'une réaction de polymérisation en suspension ou en émulsion. Alternativement, la poudre utilisée dans la présente invention peut être une poudre de résine usagée, issue d'un procédé de recyclage ayant conduit à un état divisé, apte à la mise en œuvre. Par "granules", on entend désigner des joncs de

matière plastique (vierge ou usagée) extrudés et découpés à la sortie de l'extrudeuse.

La matière plastique utilisée dans le procédé selon la présente invention peut être une matière plastique apolaire, tel qu'un polymère de l'éthylène (PE) ou du propylène (PP). Elle peut également être une matière plastique polaire tel qu'un polymère du chlorure de vinyle (PVC), un polymère du chlorure de vinylidène (PVDC) ou encore un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA). De bons résultats ont été obtenus avec le PVC et l'EVA. Par PVC, on entend désigner tout homo- ou copolymère contenant au moins 50 % en poids de chlorure de vinyle. Par EVA, on entend désigner tout copolymère contenant au moins 20 % en poids d'acétate de vinyle polymérisé.

Le solvant organique capable de dissoudre la matière plastique est de préférence choisi parmi les liquides ayant un paramètre de solubilité (dont une définition et des valeurs expérimentales figurent dans "Properties of Polymers", D.W. Van Krevelen, Edition de 1990, pp.200-202, ainsi que dans "Polymer Handbook", J. Brandrup and E.H. Immergut, Editors, Second Edition, p.IV-337 à IV-359) voisin du paramètre de solubilité de la matière plastique à dissoudre et/ou présentant des interactions fortes avec celui-ci. Le terme « voisin » équivaut généralement à « ne s'écartant pas de plus de 6 unités ». Il s'agit en général d'un solvant polaire tel que la cyclohexanone, la méthyl-éthyl-cétone (MEK), la di-éthyl-cétone (DEK), la méthyl-isobutyl-cétone (MIBK) et le tétrahydrofurane (THF). La MEK et la DEK donnent de bons résultats. Quant au non-solvant de la matière plastique, selon l'invention, il s'agit d'eau car celle-ci a un paramètre de solubilité fort différent de celui de la plupart des matières plastiques et elle ne présente pas – contrairement aux autres non solvants possibles - d'inconvénient d'un point de vue écologique. Elle présente également comme avantage de former un azéotrope avec les solvants polaires susmentionnés, ce qui facilite l'élimination de ces solvants par distillation azéotropique. Il est entendu que par solvant et non-solvant, on entend aussi bien des substances pures que des mélanges de substances.

La dissolution s'effectue généralement sous une pression au moins égale à la pression atmosphérique, voire au moins égale à 1.5 bars. Avantagusement, cette pression n'excède pas 10 bars, de préférence 5 bars.

La température de dissolution est généralement d'au moins 75°C, voire 100°C ; elle n'excède généralement pas 125°C, voire 110°C.

Il peut en outre s'avérer avantageux de travailler sous atmosphère inerte, par

exemple sous azote, pour éviter tout risque d'explosion et de dégradation du solvant et/ou du non-solvant.

La dissolution de la matière plastique dans le solvant a lieu dans un récipient ou cuve de dissolution généralement munie d'un dispositif de régulation de
5 température et de pression adéquat.

Après ou durant la dissolution de la matière plastique, mais avant la précipitation de celle-ci, on ajoute à la solution contenue dans la cuve de dissolution, le ou les additifs. Par "additif" selon la présente invention, on entend désigner tout composé organique ou inorganique non présent dans la matière
10 plastique d'origine ou présent dans une quantité inférieure à celle désirée.

A titre d'additifs utilisables selon la présente invention, on peut citer :

- les charges ;
- les pigments et colorants;
- les plastifiants ;
- 15 – les agents de nucléation ;
- les stabilisants ;
- les capteurs d'acides ;
- les ignifugeants et les retardateurs de flamme ;
- les agents anti-glissement ;
- 20 – les agents anti-blocking ;
- les agents antistatiques ;
- les processing-aids ;
- les agents de moulage ;
- les agents de nucléation
- 25 – les compatibilisants ;
- les agents de renforcement ;
- les agents gonflants ;
- les lubrifiants ;
- etc.

30 Des données complémentaires quant à ces différentes catégories d'additifs peuvent être trouvées par exemple dans « Plastics Additives – An A-Z reference », édité par Geoffrey Pritchard , Chapman & Hall 1998.

Selon l'invention, au moins l'un des additifs ajoutés à la solution de la matière plastique se présente sous la forme d'un gâteau humide. Dans la présente
35 description, on entend définir par l'expression « additif sous la forme d'un gâteau humide » tout additif ou précurseur d'additif se présentant sous la forme

physique d'une pâte (ou d'une masse compacte mais molle de particules ayant une certaine consistance, par opposition à une simple dispersion) contenant au moins 25 % en poids d'eau et de préférence au moins 40 % en poids d'eau. Le procédé selon l'invention peut même être avantageusement pratiqué avec des
5 « gâteaux humides » contenant, en % en poids, au moins autant d'eau que d'additif et même davantage d'eau (jusqu'à 60 %, voire 75 % en poids d'eau) que d'additif. Seule la nécessité, pour le gâteau humide, d'être constitué, de manière prépondérante, d'une phase physique d'aspect solide, même boueux, et non pas d'une suspension aqueuse (slurry), conditionne la quantité maximale
10 d'eau qu'il peut contenir.

Pareil gâteau peut résulter par exemple d'un procédé de préparation qui comprend une étape impliquant la présence conjointe d'eau et dudit additif et une séparation subséquente au moins partielle de l'eau et de l'additif. L'eau peut être présente à n'importe quel titre et exercer n'importe quelle fonction chimique ou
15 physique. Elle peut par exemple exercer la fonction de réactif ; elle peut être présente sous la forme de milieu liquide de réaction ou sous la forme de véhicule liquide pour la ou les réactions conduisant à l'additif. L'additif peut être chimiquement combiné ou physiquement associé avec l'eau ; l'additif peut se trouver en solution ou en suspension dans l'eau. De préférence, l'additif est en
20 en suspension dans l'eau. La séparation de l'additif et de l'eau pour conduire au gâteau humide peut se faire selon n'importe quel moyen connu. Lorsque l'eau est associée physiquement à l'additif, on peut mettre en oeuvre n'importe quel moyen connu pour la séparation d'un solide et d'un liquide, tels que par exemple la décantation, la filtration, la centrifugation, l'évaporation, etc. On préfère
25 séparer l'eau et l'additif par filtration.

A titre d'additifs pouvant revêtir, à un moment de leur préparation, la forme de gâteaux humides et utilisables dès lors, sous cette forme, dans le procédé selon la présente invention, on peut citer :

- des charges minérales, telles que le carbonate de calcium précipité, le sulfate de
30 calcium, le mica, l'hydroxyde de magnésium par exemple ;
- des pigments inorganiques, tels que les oxydes, oxydes mixtes, sulfures, chromates, silicates, phosphates et sulfates de métaux choisis parmi le titane, le fer, le zinc, le cadmium, le chrome, le cobalt et le manganèse par exemple ;
- des pigments organiques, tels que les pigments contenant des groupements azo
35 et les pigments dérivés de la porphyrine par exemple ;
- le noir de carbone ;

- 7 -

- des capteurs d'acides, tels que le stéarate et le lactate de calcium par exemple ;
- des ignifugeants et retardateurs de flamme, tels que l'hydroxyde d'aluminium, l'acide borique, les borates d'ammonium, de sodium, de calcium, de baryum et l'hydroxystannate de zinc par exemple ;
- 5 - des agents anti-blocking, tels que le silicagel par exemple ;
- des agents gonflants, tels que le bicarbonate de soude et l'acide citrique par exemple.

Parmi tous les additifs pouvant revêtir, à un moment de leur préparation, la forme de gâteaux humides, mentionnés ci-dessus, de bons résultats ont été obtenus
10 avec les pigments ; la synthèse de bon nombre d'entre eux comprend en effet une étape intermédiaire de filtration dans un filtre presse et l'obtention d'un gâteau humide de filtration. Ces pigments peuvent être inorganiques et organiques ; il s'agit plus particulièrement de pigments organiques et de préférence, choisis parmi les composés azoïques de chrome, de cuivre et de cobalt et parmi les
15 phtalocyanines du cuivre, du plomb et du fer. Ces derniers, et notamment la phtalocyanine du cuivre, sont tout particulièrement préférés lorsque la matière plastique dissoute est le PVC ou l'EVA.

Les additifs utilisables dans le procédé selon l'invention peuvent ou non être solubles dans la solution mais on veillera de préférence à obtenir une
20 solution ou une dispersion homogène par des moyens adéquats et principalement, par une agitation adéquate. Celle-ci peut être assurée par tout dispositif connu, par exemple par un agitateur mécanique, par insufflation d'un gaz. La mise en solution et/ou suspension fine dans le solvant et les conditions de précipitation seront adaptées au cas par cas de manière à garantir
25 l'homogénéité du produit final. De préférence, la solution de polymère à laquelle le gâteau humide a été rajouté est soumise durant au moins quelques minutes (5, voire 15, voire même une heure) à une agitation mécanique intense, par exemple à l'aide d'un agitateur mécanique. Un agitateur avec une hélice tournant à au moins 1000 tours/minute (voire même, plusieurs milliers de
30 tours/minute) donne de bons résultats.

La teneur en additif(s) du compound (ou mélange à base de polymère) obtenu par précipitation de la matière plastique et du (ou des) additif(s) dépend notamment de la nature de cet (ces) additif(s). Ainsi, par exemple, dans le cas des précurseurs, sous forme de gâteaux humides, d'additifs tels que le noir de
35 carbone et les pigments, cette teneur (exprimée par rapport à l'additif sec) est généralement comprise entre 0.1 et 95 % (en poids par rapport au poids total du

compound polymère+additif), voire entre 0.5 et 75 %.

Dans le cas où l'additif est un pigment par exemple, en particulier un pigment organique, la demanderesse a constaté avec surprise que l'incorporation de son précurseur sous la forme d'un gâteau humide dans la solution de matière
5 plastique permettait l'obtention d'une dispersion optimale et stable dans le temps alors que ce type d'additif est réputé pour sa tendance à flocculer en milieu solvant organique. Le procédé selon la présente invention permet dès lors de fabriquer des dispersions pigmentaires concentrées de très grande qualité.

Une fois la matière plastique dissoute et la solution additivée, on provoque la
10 précipitation de la matière plastique dissoute et de l'additif en ajoutant à la cuve de dissolution, de l'eau (non-solvant) en une quantité suffisante pour provoquer la précipitation complète de la matière plastique dissoute. Cette précipitation peut être réalisée par l'injection conjointe d'eau sous forme liquide et sous forme gazeuse (c'est-à-dire qu'on injecte à la fois de la phase liquide et de la phase
15 gazeuse et ce de manière simultanée ou séquencée), ce qui accélère la précipitation de la matière plastique. Il n'est pas nuisible que le non-solvant injecté (eau) contienne éventuellement une faible concentration de solvant ; ceci est intéressant dans la mesure où, comme exposé ci-après, une éventuelle étape ultérieure du procédé peut précisément fournir une telle source de non-solvant, que l'on peut
20 ainsi réutiliser sans épuration particulière.

Dans le procédé selon la présente invention, la matière plastique précipitée est séparée du mélange solvant organique/eau par tout moyen connu (évaporation, centrifugation, filtration...).

Comme expliqué précédemment, il peut être avantageux, dans le contexte
25 du procédé selon l'invention, que le solvant utilisé soit miscible avec l'eau (du moins en certaines proportions, ce qui n'exclut pas la formation de mélanges biphasiques dans d'autres proportions), et forme avec lui un mélange azéotropique. Dans ce cas, une grande partie du solvant peut être éliminé par évaporation du milieu de précipitation sous forme de vapeur de composition
30 azéotropique. Le couple MEK/eau, qui forme un azéotrope comprenant (sous pression atmosphérique) 11 % d'eau et 89 % de MEK (en poids) donne de bons résultats. Il convient en outre particulièrement bien lorsque la matière plastique est le PVC. La DEK est un solvant avantageux également, dans la mesure où la quantité d'eau capable de s'y solubiliser est suffisamment faible pour ne pas
35 entraîner la précipitation prématurée de la matière plastique. Le couple DEK/eau convient par exemple particulièrement bien lorsque la matière plastique est

l'EVA, et également pour le PVC.

Selon une variante du procédé selon la présente invention, un agent de séparation de phases compatible avec le solvant et incompatible avec le non-solvant peut être également présent lors de la dissolution de la matière plastique dans le solvant et favorise cette dernière. En effet, étant donné le coût des réactifs et les inconvénients que leur rejet dans l'environnement pourraient présenter, il est souhaitable de traiter le mélange solvant/non-solvant afin d'en récupérer chaque constituant séparément. L'addition de certains agents de séparation de phases au mélange solvant/non-solvant permet non seulement de faciliter la décantation de ce mélange, mais aussi, d'augmenter le pouvoir de dissolution de la phase riche en solvant vis-à-vis de la matière plastique en question. En conséquence, le procédé devient plus souple, moins consommateur d'énergie et moins coûteux.

Un autre avantage de cet agent de séparation de phases est que moyennant un choix judicieux de sa nature, il permet à la fois :

- de rendre le solvant plus hydrophobe et ce faisant, lui permettre de tolérer une plus grande quantité d'eau tout en restant monophasique ;
- de faciliter la dissolution du polymère dans le solvant, à condition de choisir un agent de séparation de phases ayant un paramètre de solubilité :
 - inférieur au paramètre de solubilité de la matière plastique si le paramètre de solubilité du non-solvant est supérieur à celui de la matière plastique
 - supérieur au paramètre de solubilité de la matière plastique si le paramètre de solubilité du non-solvant est inférieur à celui de la matière plastique.

De tels agents sont décrits dans le brevet EP 1268628 au nom de la demanderesse, et dont le contenu à cet effet est incorporé par référence dans la présente demande.

La quantité de solvant (ou du mélange solvant / agent de séparation de phases) à utiliser doit être choisie de façon à éviter que l'augmentation de viscosité provoquée par la dissolution de la matière plastique ne perturbe le bon déroulement du procédé (filtration, ...). Dans certains cas (et en particulier, en l'absence d'agents dispersants tels que décrits plus loin et/ou en la présence de plastifiants), on préfère que, lors de l'étape de dissolution, la quantité de matière plastique n'excède pas 250 g par litre de solvant et de l'agent de séparation de phases éventuel, et en particulier 200 g/l, de préférence 100 g/l. Dans d'autres cas (et notamment en présence d'agents dispersants adéquats et/ou en l'absence de plastifiants), cette teneur peut être supérieure ou égale à 250 g/l, voire à 350 g/l.

Lorsque dans le procédé selon l'invention, on choisit comme solvant, la MEK, des agents de séparations de phases qui conviennent bien sont les hydrocarbures aliphatiques ayant de 5 à 7 atomes de carbone. D'excellents résultats ont été obtenus en choisissant le n-hexane comme agent de séparation de phases. Ces conditions (choix) conviennent particulièrement bien dans le cas où la matière plastique est le PVC.

Lorsque le procédé selon l'invention est appliqué au compoundage de l'EVA, on choisit de préférence comme solvant, la DEK et comme non-solvant, l'eau, en l'absence d'un agent de séparation de phases. A noter que ces conditions conviennent bien pour le PVC également.

En vue de réduire la taille des particules obtenues par précipitation, il peut être avantageux d'opérer cette précipitation en présence d'au moins un agent dispersant. A noter également que le procédé selon l'invention peut utiliser 2 agents dispersants différents, comme que décrit dans la demande WO 2005/017010 au nom de la demanderesse, dont le contenu à cet effet est incorporé par référence dans la présente demande.

Un autre moyen permettant de réduire la granulométrie du produit obtenu est d'ajouter le non-solvant (eau) de manière progressive dans le solvant contenant la matière plastique dissoute et de réduire la pression de manière progressive en dessous de la pression atmosphérique au cours de l'ajout de non-solvant. On observe ainsi généralement une inversion de phases, c'est-à-dire que le milieu de précipitation passe d'une dispersion du non-solvant dans le solvant, à une dispersion du solvant dans le non-solvant. Ce phénomène s'accompagne d'une chute brusque de la viscosité et c'est à partir de ce moment là que la matière plastique, qui était dissoute, précipite sous forme de grains de plus en plus denses. Il est particulièrement avantageux que la réduction de pression recommandée ci-dessus (et qui s'accompagne généralement d'une réduction de la température) ait lieu avant l'inversion de phase, de manière à ce que celle-ci ait lieu à pression réduite.

Selon cette variante du procédé de la présente invention, la pression est généralement inférieure ou égale à 0.9 bar, voire 0.8 bar et de préférence, 0.7 bar lors de l'inversion de phases. Cette pression est généralement supérieure à 0.2 bar, voire à 0.4 bar. Un autre avantage d'une diminution de la pression lors de l'ajout progressif de non-solvant est qu'elle permet de reculer le seuil de concentration critique en matière plastique à partir duquel on assiste à une prise en masse du milieu. Elle permet donc en quelque sorte de traiter plus de matière plastique avec

une même quantité de solvant.

Enfin, pour réduire la granulométrie au maximum et obtenir un produit exempt d'agglomérats, il est avantageux d'à la fois utiliser un agent dispersant, et de réduire la pression en dessous de la pression atmosphérique au cours de l'ajout progressif de non-solvant.

Selon une variante préférée du procédé selon l'invention, l'agent de séparation de phases, lorsqu'il est utilisé, et le solvant sont substantiellement éliminés du milieu de précipitation par évaporation à une température inférieure à la température d'ébullition du non-solvant. Cette élimination est possible notamment par le choix de substances ayant un point d'ébullition inférieur à celui du non-solvant et/ou présentant un azéotrope avec ce dernier.

Dans certains cas, les vapeurs contenant le solvant et l'agent de séparation de phases contiennent également une fraction substantielle de non-solvant. Ces vapeurs sont alors avantageusement condensées et soumises à une décantation et à une élimination subséquente de la phase riche en non-solvant avant réutilisation pour la dissolution de la matière plastique. Cette réutilisation peut avoir lieu lors d'un procédé ultérieur, s'il s'agit d'un procédé discontinu (ou batch) de recyclage de la matière plastique, ou faire partie intégrante du procédé lui-même dans le cas d'un procédé continu. La phase riche en non-solvant résultant de la décantation peut également être réutilisée lors de la précipitation de la matière plastique, ainsi que déjà évoqué précédemment.

Un avantage important du procédé selon la présente invention est donc qu'il peut fonctionner en boucle fermée, sans générer de rejets, étant donné qu'aussi bien la phase contenant le solvant et l'éventuel agent de séparation de phases que celle contenant le non-solvant peuvent être recyclées et réutilisées dans le procédé.

La présente invention fournit un procédé économique et simplifié pour la fabrication de concentrés pigmentaires compte tenu du niveau de dispersion particulièrement élevé que l'on est capable d'obtenir par l'incorporation de précurseurs de pigments sous la forme de gâteaux humides. Ainsi, dans le cas du PVC et de l'EVA, il est possible d'augmenter la teneur en pigments de plus d'un facteur deux par rapport à la teneur maximale obtenue par un compoundage classique, en extrudeuse, ce qui permet de réduire de manière significative le coût des formules colorées par l'utilisation de plus faibles quantités de concentrés pigmentaires. En outre, le procédé selon l'invention permet d'obtenir un concentré pigmentaire très homogène sans faire subir au produit et aux pigments de

traitements thermiques souvent responsables de fluctuation de la stabilité thermique du produit final et de sa couleur. Enfin, l'utilisation d'un produit semi-fini (gâteau humide sortie de filtre, non séché) présente un avantage économique non négligeable lié à l'élimination de l'étape de finition, souvent consommatrice d'énergie.

La présente invention convient également bien pour la fabrication de compounds pour isolation primaire, présentant des performances diélectriques améliorées. Celles-ci sont obtenues grâce à la dispersion exceptionnellement homogène d'un précurseur du noir de carbone converti en granules en présence d'eau dans la matière plastique, qui permet, à teneur égale en noir de carbone, de multiplier la résistivité transversale d'un compound de PVC par 10 par rapport à un compoundage classique en extrudeuse.

Un autre avantage important du procédé selon la présente invention est qu'il permet la dispersion homogène d'additifs dans la matière plastique sous la forme de particules de dimensions submicroniques, voire nanométriques. L'incorporation d'additifs sous la forme d'un gâteau humide selon le procédé de l'invention évite en effet avantageusement la réagglomération des particules dudit additif. Selon la nature de l'additif, sa dispersion homogène dans la matière plastique sous la forme de particules submicroniques, améliore, pour des quantités incorporées nettement plus faibles, les propriétés conférées à la matière plastique (propriétés mécaniques, propriétés d'écoulement, propriétés barrière, aspect de surface, coloration, etc.) par cette incorporation.

La présente invention est illustrée de manière non limitative par les exemples suivants.

Exemple 1

201 g de compound à base de PVC SOLVIN S 264 PC ont été introduits dans un mélange contenant 3200 g de MEK et 600 g d'hexane à 100°C sous agitation (agitateur hélicoïdal tournant à 250 tours/min) dans un réacteur à double enveloppe d'une capacité utile d'environ 5 litres. La formulation utilisée était à base de stabilisant Ca/Zn (1 % en poids de stéarate de Ca et 0.5 % en poids de stéarate de Zn) et d'un plastifiant polymérique à base d'un polyester de l'acide adipique commercialisé par BASF sous la dénomination Pallamol (66 % en poids par rapport au poids de PVC).

120 g en poids de pigment bleu de phtalocyanine K 7090 de BASF ont été ajoutés à la solution sous forme de 300g de gâteau humide contenant 60 % d'eau

et 40 % de pigment. Le liquide a été maintenu à 100°C sous agitation (mêmes conditions que ci-dessus) pendant 30 minutes.

Après dissolution complète des composés solubles, l'agitation a été augmentée à 10 000 tours/min et 1500 g d'eau ont été introduits à un débit de 5 15 l/h en présence de 0,3 % en poids d'alcool polyvinylique de viscosité de 6 mPa/s et de degré d'hydrolyse de 72 % environ, de manière à évaporer le solvant et provoquer la précipitation du compound de PVC sous pression de 0.6 bara. Le solvant a été récupéré par condensation pour réutilisation. Le 10 compound pigmenté de PVC recueilli était en suspension dans de l'eau. Il a été filtré sur un filtre métallique de 125 µm (les eaux-mères de filtration étaient quasi – limpides et il n'y avait que très peu de croûtage) et ensuite séché en étuve sous vide (0.2 bara) à 80°C pendant 5 heures. La poudre de compound de PVC précipité a alors été tamisée sur un tamis de 1 mm avant utilisation. La 15 dimension moyenne des particules de cette poudre était 600 µm.

15 Exemple 2

Dans un réacteur à double enveloppe d'une capacité utile d'environ 5 litres, on dissout 300 g d'un copolymère contenant 72 % en poids d'éthylène et 28 % en poids d'acétate de vinyle polymérisés (commercialisé par Du Pont sous la dénomination commerciale Elvax 265) dans 2000 g de DEK recyclée, en 20 chauffant sous agitation pendant 45 minutes à 80°C.

250 g d'un gâteau humide contenant 40 % en poids de pigment bleu de phtalocyanine K 7090 de BASF (et 60 % en poids d'eau) ont été ajoutés à la solution. Le liquide a été maintenu à 75°C sous agitation pendant 15 minutes.

Après dissolution complète des composés solubles, l'agitation a été 25 augmentée à 10 000 tours/min et la solution (a) a été récupérée dans un bidon de 5 l.

Dans un précipiteur, on a introduit 2000 g d'eau et 100 g de DEK à 55°C sous agitation à 650 tours/min en présence de 200 ml d'un mélange contenant des volumes égaux de solutions aqueuses à 20 g/l d'un alcool polyvinylique de 30 viscosité de 6 mPa/s et de degré d'hydrolyse de 72 % environ et d'un alcool polyvinylique de viscosité de 40 mPa/s et de degré d'hydrolyse de 80 % environ. On a ensuite introduit la solution pigmentée (a) à 65°C environ et on a réglé la pression à 275 mbara, en prenant soin d'éviter toute surébullition.

On a distillé l'azéotrope formé à 52°C et on a opéré un stripping à la 35 vapeur à 68°C pendant 5 minutes en réglant le débit de vapeur pour éviter un moussage excessif. Après avoir laissé le milieu revenir sous la température de

50°C, on a filtré la suspension aqueuse sur un filtre de 75 µm (les eaux-mères de filtration étaient quasi – limpides et il n'y avait que très peu de croûtage). On a ainsi récupéré 300 g d'un produit de bonne morphologie (billes de diamètre inférieur à 1 mm).

5 Exemple 3

201 g de compound à base de PVC SOLVIN S 264 PC ont été introduits dans un mélange contenant 4000 g de DEK à 80°C sous agitation (agitateur hélicoïdal tournant à 250 tours/min) dans un réacteur à double enveloppe d'une capacité utile d'environ 5 litres. La formulation utilisée était à base de stabilisant
10 Ca/Zn (1 % en poids de stéarate de Ca et 0.5 % en poids de stéarate de Zn) et d'un plastifiant polymérique à base d'un polyester de l'acide adipique commercialisé par BASF sous la dénomination Pallamol (66 % en poids par rapport au poids de PVC).

300 g d'un gâteau humide contenant 40 % en poids de pigment bleu de
15 phtalocyanine K 7090 de BASF (et 60 % d'eau) ont été ajoutés à la solution. Le liquide a été maintenu à 75°C sous forte agitation pendant 5 minutes.

La solution obtenue a été introduite dans un précipiteur dans lequel on a ajouté sous agitation permanente 3,6 g d'un alcool polyvinylique de viscosité de 6 mPa/s et de degré d'hydrolyse de 72 % environ (sous la forme d'une solution
20 aqueuse à 4 % en poids) et 3,4 g d'un alcool polyvinylique de viscosité de 40 mPa/s et de degré d'hydrolyse de 80 % environ (également sous la forme d'une solution aqueuse à 4 % en poids). La précipitation a été démarrée par ajout de vapeur à 0.6 bara et 2 l d'eau ont été ajoutés progressivement au fur et à mesure que le précipiteur se vidait du solvant, en réglant la pression et le débit de
25 vapeur de manière à éviter un moussage excessif. Le solvant a été récupéré par condensation pour réutilisation. Le compound pigmenté de PVC recueilli était en suspension dans de l'eau. Il a été filtré sur un filtre métallique de 125 µm (les eaux-mères de filtration étaient quasi – limpides et il n'y avait que très peu de croûtage) et ensuite séché en étuve sous vide (0.2 bara) à 80°C pendant 5 heures.
30 La poudre de compound de PVC précipité, tamisée sur un tamis de 1 mm, se présentait sous la forme de grains circulaires ou ovoïdes de dimension moyenne de 500 µm.

Exemple 4 R

Cet exemple est donné à titre de comparaison.

35 On a reproduit l'essai de l'exemple 3 dans les mêmes conditions opératoires que celles mentionnées à cet exemple sauf que l'on a remplacé les

- 15 -

300 g de gâteau humide contenant le pigment bleu de phtalocyanine par 120 g de ce pigment sous forme d'une poudre sèche.

5 Le compound de PVC recueilli avait le même aspect et la même granulométrie que celui de l'exemple 3. Cette comparaison montre l'intérêt du procédé selon l'invention qui permet d'obtenir plus simplement et plus économiquement un compound de PVC de granulométrie aussi régulière et dans lequel le pigment est dispersé de manière tout aussi homogène.

10 La planche photographique jointe à la présente description, dans laquelle la photographie 1 représente des grains du compound pigmenté selon l'exemple 4R (comparaison) et la photographie 2 représente des grains du compound pigmenté selon l'exemple 3, illustre cette conclusion.

Exemple 5 R

Cet exemple est également donné à titre de comparaison.

15 On a reproduit l'essai de l'exemple 2 dans les mêmes conditions opératoires que celles mentionnées à cet exemple sauf que l'on a remplacé les 300 g de gâteau humide contenant le pigment bleu de phtalocyanine par 120 g de ce pigment sous forme d'une poudre sèche.

Le compound d'EVA recueilli avait le même aspect et la même granulométrie que celui de l'exemple 2.

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

1 - Procédé de fabrication d'un mélange à base d'une matière plastique et d'au moins un additif, selon lequel :

1. la matière plastique s est dissoute dans un solvant organique;
- 5 2. le ou les additifs sont introduits dans la solution après ou durant la dissolution;
3. la précipitation de la matière plastique en solution est provoquée par injection d'eau, caractérisé en ce qu'au moins un des additifs est introduit dans la solution sous la forme d'un gâteau humide.

2 - Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la
10 matière plastique est choisie parmi les polymères du chlorure de vinyle et les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle.

3 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que au moins un des additifs introduit dans la solution sous la forme d'un gâteau humide est un pigment.

15 4 - Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le pigment est un pigment organique choisi parmi les composés azoïques de chrome, de cuivre et de cobalt et parmi les phtalocyanines du cuivre, du plomb et du fer.

20 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'avant la précipitation de la matière plastique, la solution à laquelle le gâteau humide a été ajouté est soumise à l'action d'un agitateur mécanique muni d'une hélice tournant à au moins à 1000 tours/minute.

25 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi la méthyl-éthyl-cétone, la diéthylcétone, la méthyl-isobutyl-cétone et le tétrahydrofurane.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un agent de séparation de phases compatible avec le solvant et incompatible avec le non-solvant est présent lors de la dissolution de la matière plastique dans le solvant.

- 17 -

8 - Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le solvant est la MEK et l'agent de séparation de phases est un hydrocarbure aliphatique ayant de 5 à 7 atomes de carbone.

5 9 - Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la matière plastique est le PVC et l'agent de séparation de phases est le n-hexane.

10 - Procédé selon l'une quelconques des revendications précédentes, caractérisé en ce que la dimension particulaire du ou des additifs introduits dans la solution sous la forme d'un gâteau humide est submicronique.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 674433
FR 0513301

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	GB 1 564 189 A (BAYER AG) 2 avril 1980 (1980-04-02) * page 1, ligne 11-56 * * page 1, ligne 86 - page 2, ligne 19 * * page 2, ligne 39-56; revendications * -----	1-10	C08J3/14 C08L27/06 C08L31/04 C08K5/23 C08K5/06 C08J11/08
X	GB 1 567 782 A (CIBA-GEIGY AG) 21 mai 1980 (1980-05-21) * page 2, ligne 10 - page 4, ligne 95; revendications; exemples * -----	1-10	
X	US 3 700 619 A (OLIVER W. BURKE JR) 24 octobre 1972 (1972-10-24) * colonne 1, ligne 20-42 * * colonne 1, ligne 70 - colonne 5, ligne 2 * * colonne 5, ligne 68 - colonne 8, ligne 55 * * colonne 11, ligne 24-45; revendications; exemples 10-18,26-44; tableaux V,VI,IX-XIII * -----	1-10	
A	US 3 215 663 A (WEISBERG HAROLD E) 2 novembre 1965 (1965-11-02) * colonne 1, ligne 12 - colonne 3, ligne 50; revendications; exemples * -----	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
31 août 2006		Otegui Rebollo, J	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0513301 FA 674433**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 31-08-2006

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1564189	A	02-04-1980	DE 2712656 A1 28-09-1978
			FR 2384828 A1 20-10-1978
			JP 53117021 A 13-10-1978

GB 1567782	A	21-05-1980	BE 848721 A1 25-05-1977
			CH 618560 A 15-08-1980
			DE 2653434 A1 08-06-1977
			FR 2333030 A1 24-06-1977

US 3700619	A	24-10-1972	AUCUN

US 3215663	A	02-11-1965	AUCUN
