

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
3 juillet 2008 (03.07.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/077948 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C01B 33/187 (2006.01)

(74) Mandataires : **DELENNE, Marc** etc.; Rhodia Services,
Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue de la Haie Coq,
F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2007/064473

(22) Date de dépôt international :
21 décembre 2007 (21.12.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
06 11289 22 décembre 2006 (22.12.2006) FR

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-DIA OPERATIONS** [FR/FR]; 40 rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **FOURNIER, Elise** [FR/FR]; 25 rue du Château, F-92500 Rueil Malmaison (FR). **MAGNE, Jean-Claude** [FR/FR]; 18bis rue Pasteur, F-75014 Butry/Oise (FR). **NICOL, François** [FR/FR]; 9 rue Emile Dubois, F-75014 Paris (FR).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(54) Title: NEW METHOD FOR PREPARING PRECIPITATED SILICA USING A FAST BLENDER

(54) Titre : NOUVEAU PROCEDE DE PREPARATION DE SILICES PRECIPITEES PAR MISE EN OEUVRE D'UN MELAN-GEUR RAPIDE

(57) Abstract: The invention relates to a new method for preparing precipitated silica, of the type that comprises reacting a silicate with an acidifying agent for obtaining a suspension of precipitated silica, and separating and drying the suspension, characterised in that the precipitation includes contacting a silicate with an acidifying agent in an acidic medium in a fast blender.

(57) Abrégé : L'invention concerne un nouveau procédé de préparation de silices précipitées du type comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage de cette suspension, caractérisé en ce que la précipitation comprend la mise en contact d'un silicate et d'un agent acidifiant en milieu acide dans un mélangeur rapide.



WO 2008/077948 A1

NOUVEAU PROCEDE DE PREPARATION DE SILICES PRECIPITEES
PAR MISE EN ŒUVRE D'UN MELANGEUR RAPIDE

5 La présente invention concerne un nouveau procédé de préparation de silices précipitées, notamment mettant en œuvre un mélangeur rapide.

 Il est connu d'employer des silices précipitées comme support de catalyseur, comme absorbant de matières actives, (en particulier supports de liquides, par exemple utilisés dans l'alimentation, tels que les vitamines (vitamine
10 E notamment), le chlorure de choline), comme agent viscosant, texturant ou anti-mottant, comme élément pour séparateurs de batteries, comme additif pour dentifrice, pour papier.

 On peut également employer des silices précipitées comme charge renforçante dans des matrices silicones (par exemple pour l'enrobage des câbles
15 électriques) ou dans des compositions à base de polymère(s), notamment d'élastomère(s).

 Les procédés d'obtention de silices précipitées sont classiquement réalisés par addition des réactifs dans un(e) réacteur (cuve) agité(e). Ils peuvent présenter des inconvénients, notamment lorsque leur opération de précipitation
20 comprend une addition simultanée de silicate et d'agent acidifiant en milieu acide.

 En effet, cette étape d'addition simultanée est souvent délicate à maîtriser, ce qui diminue sensiblement la fiabilité du procédé, voire qui le rend vraiment peu fiable et donc peu robuste.

25 Plus généralement, la précipitation de la silice dans ces procédés comporte des étapes réactionnelles plutôt rapides, dont le contrôle peut dépendre notamment de la qualité de mélange des réactifs et donc des performances de mélange du réacteur. Du fait de la vitesse des réactions, le réacteur agité peut présenter de fortes hétérogénéités de concentration des réactifs et des produits.

30 En outre, la productivité de ces procédés n'est pas toujours satisfaisante, en particulier du fait de la sensibilité des caractéristiques du produit à la vitesse d'introduction des réactifs.

 L'invention propose un nouveau procédé de préparation de silice précipitée qui constitue une alternative aux procédés connus de préparation de silice
35 précipitée et qui, de manière avantageuse, peut permettre de remédier aux inconvénients mentionnés ci-dessus.

 Ainsi, la présente invention propose un procédé de préparation de silice précipitée du type comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce

par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage de cette suspension, ledit procédé étant caractérisé en ce que la précipitation comprend la mise en contact (le mélange) d'un silicate et d'un agent acidifiant, en milieu acide (le milieu réactionnel présente un pH acide), dans un
5 mélangeur rapide.

L'invention propose également un procédé de préparation de silice précipitée du type comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage de cette suspension, ledit procédé étant caractérisé en ce que la
10 précipitation comprend la mise en contact (le mélange) d'un silicate et d'un agent acidifiant, en milieu acide (le milieu réactionnel présente un pH acide), dans une zone d'écoulement turbulent.

De manière préférée, ladite mise en contact (le mélange) du silicate et de l'agent acidifiant est réalisée à un pH (pH du milieu réactionnel) compris entre 2 et 5,5, par exemple entre 2 et 5.
15

Cette introduction du silicate dans le mélangeur rapide (ou dans la zone d'écoulement turbulent) est généralement effectuée en mode continu.

De manière avantageuse, le milieu réactionnel résultant de la mise en contact du silicate et de l'agent acidifiant alimente un réacteur, de préférence soumis à une agitation, ce réacteur fonctionnant en général en mode semi-continu. Dans ce réacteur, au moins une agrégation/croissance des particules de silice formées a alors généralement lieu.
20

Ainsi, de manière avantageuse, dans le procédé selon l'invention, un(e) réacteur (cuve), de préférence agité(e), est placé(e) en série après le mélangeur rapide.
25

Le mélangeur rapide peut être en particulier choisi parmi les mélangeurs (ou tubes) en T ou en Y symétriques, les mélangeurs (ou tubes) en T ou en Y asymétriques, les mélangeurs à jets tangentiels, les mélangeurs Hartridge-Roughton, les mélangeurs vortex, les mélangeurs rotor-stators.

Les mélangeurs (ou tubes) en T ou en Y symétriques sont généralement constitués de deux tubes opposés (tubes en T) ou formant un angle inférieur à 180° (tubes en Y), de même diamètre, déchargeant dans un tube central dont le diamètre est identique ou supérieur à celui des deux tubes précédents. Ils sont dits « symétriques » car les deux tubes d'injection des réactifs présentent le même diamètre et le même angle par rapport au tube central, le dispositif étant
30 caractérisé par un axe de symétrie. De préférence, le tube central présente un diamètre deux fois plus élevés environ que le diamètre des tubes opposés ; de
35

même la vitesse de fluide dans le tube central est de préférence égale à la moitié de celle dans les tubes opposés.

On préfère cependant employer, en particulier lorsque les deux fluides à introduire ne présentent pas le même débit, un mélangeur (ou tube) en T ou en Y asymétriques plutôt qu'un mélangeur (ou tube) en T ou en Y symétrique. Dans les dispositifs asymétriques, un des fluides (le fluide de plus faible débit en général) est injecté dans le tube central au moyen d'un tube latéral de diamètre plus faible. Ce dernier forme avec le tube central un angle de 90° en général (tube en T) ; cet angle peut être différent de 90° (tube en Y), donnant des systèmes à co-courant (par exemple angle de 45°) ou à contre-courant (par exemple angle de 135°) par rapport à l'autre courant.

De manière très avantageuse, on utilise dans le procédé selon la présente invention un mélangeur à jets tangentiels, un mélangeur Hartridge-Roughton ou un mélangeur (ou précipiteur) vortex, qui dérivent des dispositifs en T symétriques.

Plus particulièrement, dans le procédé conforme à l'invention, la mise en contact du silicate et de l'agent acidifiant est réalisée dans un mélangeur rapide à jets tangentiels, Hartridge-Roughton ou vortex, comprenant une chambre ayant au moins deux admissions tangentielles par lesquelles entrent séparément (mais en même temps) le silicate et l'agent acidifiant et une sortie axiale par laquelle sort le milieu réactionnel et ce, de préférence, vers un(e) réacteur (cuve) disposé(e) en série après ledit mélangeur. Les deux admissions tangentielles sont de préférence situées symétriquement, et de manière opposée, par rapport à l'axe central de ladite chambre.

La chambre du mélangeur à jets tangentiels, Hartridge-Roughton ou vortex utilisé présente généralement une section circulaire et est de préférence de forme cylindrique.

Chaque tube d'admission tangentielle peut présenter un diamètre interne d de 0,5 à 80 mm.

Ce diamètre interne d peut être compris entre 0,5 et 10 mm, en particulier entre 1 et 9 mm, par exemple entre 2 et 7 mm. Cependant, notamment à l'échelle industrielle, il est de préférence compris entre 10 et 80 mm, en particulier entre 20 et 60 mm, par exemple entre 30 et 50 mm.

Le diamètre interne de la chambre du mélangeur à jets tangentiels, Hartridge-Roughton ou vortex employé peut être compris entre $3d$ et $6d$, en particulier entre $3d$ et $5d$, par exemple égal à $4d$; le diamètre interne du tube de sortie axiale peut être compris entre $1d$ et $3d$, en particulier entre $1,5d$ et $2,5d$, par exemple égal à $2d$.

Les débits du silicate et de l'agent acidifiant sont par exemple déterminés de façon à ce qu'au point de confluence les deux courants de réactifs entrent en contact l'un avec l'autre dans une zone d'écoulement suffisamment turbulent.

Le procédé selon la présente invention ne comprend généralement pas de
5 (formation de) pied de cuve initial.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux et préféré de l'invention, la précipitation est réalisée de la manière suivante :

10 (i) on ajoute simultanément du silicate et de l'agent acidifiant dans ledit mélangeur rapide, de préférence en mode continu, le pH du milieu réactionnel (pH_1) étant compris entre 2 et 5,5, en particulier entre 2 et 5,

15 (ii) on introduit le milieu réactionnel issu de l'étape (i) dans au moins un réacteur agité, en particulier en mode semi-continu, le pH du milieu réactionnel (pH_2) dans le réacteur étant régulé entre 2 et 5,5, en particulier entre 2 et 5, de préférence avec $\text{pH}_2 \geq \text{pH}_1$,

20 (iii) on ajoute au milieu réactionnel obtenu à l'issue de l'étape (ii), dans le réacteur agité, du silicate jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 7 et 10, en particulier entre 7,5 et 9,5,

25 (iv) on ajoute au milieu réactionnel obtenu à l'issue de l'étape (iii), dans le réacteur agité, simultanément, du silicate et de l'agent acidifiant, de telle manière que le pH du milieu réactionnel soit maintenu entre 7 et 10, en particulier entre 7,5 et 9,5,

30 (v) on arrête l'addition du silicate tout en continuant l'addition de l'agent acidifiant dans le milieu réactionnel du réacteur agité jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel dans le réacteur agité inférieure à 6, de préférence comprise entre 3 et 5,5, par exemple comprise entre 3 et 5.

35 Il a été ainsi trouvé que la succession d'étapes particulières, et en particulier la présence d'une première addition simultanée d'agent acidifiant et de silicate en milieu acide à pH entre 2 et 5,5 dans un mélangeur rapide, notamment du type à jets tangentiels, Hartridge-Roughton ou vortex, l'alimentation d'un réacteur agité par le milieu réactionnel issu de ce mélangeur rapide et la présence d'une seconde addition simultanée d'agent acidifiant et de silicate en

milieu basique à pH compris entre 7 et 10, constituaient des conditions importantes pour obtenir un procédé performant et avantageux et un meilleur contrôle des caractéristiques des silices précipitées obtenues.

5 L'agent acidifiant et le silicate employés dans l'étape (i) sont de préférence dilués, et par exemple préparés par dilution et chauffage en ligne de l'agent acidifiant et du silicate généralement plus concentrés utilisés dans les autres étapes du procédé de l'invention.

On utilise généralement comme agent acidifiant un acide minéral fort tel que
10 l'acide sulfurique, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique, ou un acide organique tel que l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide carbonique.

La normalité de l'agent acidifiant peut être comprise entre 0,1 et 36 N, par exemple entre 0,2 et 1,5 N.

En particulier, dans le cas où l'agent acidifiant est l'acide sulfurique, sa
15 concentration, dans l'étape (i), peut être comprise entre 5 et 50 g/l, par exemple entre 10 et 35 g/l, et sa concentration, dans les autres étapes, peut être comprise entre 40 et 180 g/l, par exemple entre 60 et 130 g/l.

On peut par ailleurs utiliser en tant que silicate toute forme courante de silicates tels que métasilicates, disilicates et avantageusement un silicate de
20 métal alcalin, notamment le silicate de sodium ou de potassium.

Le silicate, dans l'étape (i), peut présenter une concentration (exprimée en SiO_2) comprise entre 5 et 100 g/l, par exemple entre 20 et 90 g/l, en particulier entre 25 et 80 g/l ; sa concentration (exprimée en SiO_2), dans les autres étapes, peut être comprise entre 40 et 330 g/l, par exemple entre 60 et 300 g/l, en
25 particulier entre 60 et 260 g/l.

De manière générale, on emploie, comme agent acidifiant, l'acide sulfurique, et, comme silicate, le silicate de sodium.

Dans le cas où l'on utilise le silicate de sodium, celui-ci présente, en général, un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 2,5 et 4, en particulier
30 entre 3,2 et 3,8, par exemple entre 3,4 et 3,7.

La réaction du silicate avec l'agent acidifiant se fait d'une manière très spécifique selon les étapes suivantes.

La première étape (étape (i)) consiste en une addition simultanée de silicate et d'agent acidifiant dans un mélangeur rapide, de préférence en mode continu, à
35 un pH (pH_1) compris entre 2 et 5,5, en particulier entre 2 et 5.

De préférence, cette addition simultanée est effectuée de telle manière (en particulier à des débits tels) que le milieu réactionnel dans le mélangeur interne

présente un pH (pH_1) compris entre 2,5 et 5, notamment entre 3 et 4,5 ; ce pH est par exemple compris entre 3,5 et 4,5 ($\text{pH}_1 = 4,0 \pm 0,5$).

De même, de manière très avantageuse, on utilise dans ce mode de réalisation de la présente invention un mélangeur à jets tangentiels, de manière encore plus préférée un mélangeur Hartridge-Roughton ou un mélangeur (ou
5 précipiteur) vortex.

Plus particulièrement, dans ce mode de réalisation du procédé de l'invention, la mise en contact du silicate et de l'agent acidifiant est réalisée dans un mélangeur rapide à jets tangentiels, Hartridge-Roughton ou vortex,
10 comprenant une chambre ayant au moins deux admissions tangentielles par lesquelles entrent séparément (mais en même temps) le silicate et l'agent acidifiant et une sortie axiale par laquelle sort le milieu réactionnel et ce, de préférence, vers un(e) réacteur (cuve) disposé(e) en série après ledit mélangeur. Les deux admissions tangentielles sont de préférence situées symétriquement, et
15 de manière opposée, par rapport à l'axe central de ladite chambre.

La chambre du mélangeur à jets tangentiels, Hartridge-Roughton ou vortex utilisé présente généralement une section circulaire et est de préférence de forme cylindrique.

Chaque tube d'admission tangentielle peut présenter un diamètre interne d
20 de 0,5 à 80 mm.

Ce diamètre interne d peut être compris entre 0,5 et 10 mm, en particulier entre 1 et 9 mm, par exemple entre 2 et 7 mm. Cependant, notamment à l'échelle industrielle, il est de préférence compris entre 10 et 80 mm, en particulier entre 20 et 60 mm, par exemple entre 30 et 50 mm.

Le diamètre interne de la chambre du mélangeur à jets tangentiels, Hartridge-Roughton ou vortex employé peut être compris entre 3d et 6d, en particulier entre 3d et 5d, par exemple égal à 4d ; le diamètre interne du tube de sortie axiale peut être compris entre 1d et 3d, en particulier entre 1,5d et 2,5d, par exemple égal à 2d.
25

Un électrolyte peut éventuellement être utilisé dans l'étape (i). Néanmoins, de préférence, aucun électrolyte n'est ajouté au cours du procédé de préparation, en particulier dans l'étape (i).
30

Le terme d'électrolyte s'entend ici dans son acception normale, c'est-à-dire qu'il signifie toute substance ionique ou moléculaire qui, lorsqu'elle est en solution, se décompose ou se dissocie pour former des ions ou des particules
35 chargées. On peut citer comme électrolyte un sel du groupe des sels des métaux alcalins et alcalino-terreux, notamment le sel du métal de silicate de départ et de l'agent acidifiant, par exemple le chlorure de sodium dans le cas de la réaction

d'un silicate de sodium avec l'acide chlorhydrique ou, de préférence, le sulfate de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide sulfurique.

Même s'il peut être éventuellement envisagé, un traitement aux ultra-sons, en particulier au niveau de la mise en contact des réactifs dans le mélangeur rapide, n'est pas nécessaire et n'est de préférence pas mis en œuvre.

De manière avantageuse, dans une deuxième étape (étape (ii)), le milieu réactionnel résultant de la mise en contact du silicate et de l'agent acidifiant alimente un réacteur (cuve), soumis(e) à une agitation, ce(tte) réacteur (cuve) fonctionnant en général en mode semi-continu.

Ainsi, de manière avantageuse, dans le procédé selon l'invention, un(e) réacteur (cuve), agité(e), est placé(e) en série après le mélangeur rapide.

Le pH du milieu réactionnel (pH_2) dans le réacteur (cuve) soumis(e) à une agitation est régulé entre 2 et 5,5, en particulier entre 2 et 5, notamment entre 2,5 et 5, par exemple entre 3 et 4,5, voire entre 4 et 4,5 ; ce pH (pH_2) peut être égal à $4,4 \pm 0,1$.

On peut avoir $pH_2 < pH_1$; mais, de manière préférée, $pH_2 \geq pH_1$.

Notamment dans ce mode de réalisation, le procédé selon l'invention ne comprend généralement pas de (formation de) pied de cuve initial ; mais ce n'est pas toujours le cas : ainsi, même si ce n'est pas une variante très préférée, le réacteur agité peut éventuellement comprendre préalablement à l'addition du milieu réactionnel issu de l'étape (i) un pied de cuve aqueux présentant un pH compris entre 2 et 5,5, en particulier entre 2 et 5.

Dans l'étape (ii), afin de réguler le pH du milieu réactionnel (pH_2) dans le réacteur agité à la valeur désirée, entre 2 et 5,5, en particulier entre 2 et 5, notamment entre 2,5 et 5, on peut ajouter, simultanément au milieu réactionnel provenant du mélangeur rapide, de l'agent acidifiant ou plutôt, de préférence, du silicate ou un agent basifiant (tel que l'hydroxyde de sodium).

La mesure de pH, aussi bien dans le et/ou à la sortie du mélangeur rapide que dans le réacteur agité, doit être particulièrement fiable et donc mettre en œuvre des sondes/électrodes de pH adaptées. On peut par exemple employer, pour la mesure du pH en sortie de mélangeur rapide, une sonde ou électrode de type Mettler Ingold 3200, et, pour la mesure du pH dans le réacteur agité, une sonde ou électrode de type Mettler Ingold 4800.

Puis, dans une étape (iii), on ajoute du silicate dans le milieu réactionnel se trouvant dans le réacteur, sous agitation, de manière à obtenir une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 7 et 10, de préférence entre 7,5 et 9,5.

Même si, de préférence, cela n'est pas nécessaire, il peut être éventuellement effectué juste après cette étape (iii) et donc juste après l'arrêt de

l'addition de silicate, un mûrissement du milieu réactionnel, notamment au pH obtenu à l'issue de l'étape (iii), et en général sous agitation ; ce mûrissement peut par exemple durer de 2 à 45 minutes, en particulier de 5 à 25 minutes et ne comporte préférentiellement ni addition d'agent acidifiant, ni addition de silicate.

- 5 Après l'étape (iii), et l'éventuel mûrissement, on procède à une nouvelle addition simultanée d'agent acidifiant et de silicate, de telle manière (en particulier à des débits tels) que le pH du milieu réactionnel soit maintenu entre 7 et 10, de préférence entre 7,5 et 9,5.

- 10 Cette seconde addition simultanée (étape (iv)) est avantageusement réalisée de manière telle que la valeur du pH du milieu réactionnel soit constamment égale (à $\pm 0,2$ près) à celle atteinte à l'issue de l'étape précédente.

- 15 Enfin, dans une étape (v), on arrête l'addition du silicate tout en continuant l'addition d'agent acidifiant dans le milieu réactionnel de manière à obtenir une valeur du pH du milieu réactionnel inférieure à 6, de préférence comprise entre 3 et 5,5, en particulier entre 3 et 5, par exemple entre 3,5 et 5.

- 20 Il peut être éventuellement réalisé, même si, de préférence, cela n'est pas nécessaire, après cette étape (v) et donc juste après l'arrêt de l'addition d'agent acidifiant, un mûrissement du milieu réactionnel, notamment au pH obtenu à l'issue de l'étape (v), et en général sous agitation ; ce mûrissement peut par exemple durer de 2 à 45 minutes, en particulier de 5 à 20 minutes et ne comporte préférentiellement ni addition d'agent acidifiant, ni addition de silicate.

L'enceinte réactionnelle dans laquelle est mis en œuvre l'ensemble des étapes (ii) à (v) est munie d'un équipement d'agitation et, généralement, d'un équipement de chauffage adéquats.

- 25 L'ensemble de la précipitation est de préférence réalisé entre 70 et 95 °C, en particulier entre 75 et 95 °C.

Selon une variante de l'invention, l'ensemble de la réaction du silicate avec l'agent acidifiant est effectué à une température constante, habituellement comprise entre 70 et 95 °C, en particulier entre 75 et 95 °C.

- 30 Selon une variante préférée de l'invention, la température de fin de réaction est plus élevée que la température de début de réaction : ainsi, on maintient la température au début de la réaction (par exemple au cours des étapes (i) et (ii), la température dans l'étape (ii) étant généralement égale ou supérieure à celle de l'étape (i)) de préférence entre 70 et 86 °C, par exemple entre 70 et 85 °C ou 35 entre 76 et 86 °C, puis on augmente la température (par exemple au cours de l'étape (iii)), de préférence jusqu'à une valeur comprise entre 85 (ou 86) et 95 °C, valeur à laquelle elle est maintenue (par exemple au cours des étapes (iv) et (v)) jusqu'à la fin de la réaction.

Dans le procédé selon l'invention, en particulier selon le mode de réalisation préféré, la mise en contact des réactifs de départ (agent acidifiant et silicate) est très homogène et très rapide ; tous les réactifs réagissent préférentiellement de la même façon. Le temps de passage dans la zone
5 d'écoulement turbulent ou dans le mélangeur rapide (volume interne du mélangeur / débit total des réactifs de départ) est, de manière avantageuse, inférieur à 1 seconde, en particulier inférieur à 0,5 seconde, par exemple d'au plus 0,3 seconde, voire d'au plus 0,1 seconde ; il est généralement supérieur à 0,001 seconde, notamment supérieur à 0,01 seconde, par exemple supérieur à
10 0,03 seconde. Plus particulièrement lors d'une mise en œuvre industrielle, ce temps de passage dans le mélangeur rapide peut être compris notamment entre 0,04 et 0,3 seconde, par exemple entre 0,05 et 0,25 seconde. De manière avantageuse, à l'issue de ce temps de passage, au moins 95 %, de préférence au moins 99 %, en volume du mélange est homogène.

15 La vitesse d'agitation dans le réacteur (cuve), notamment dans le mode de réalisation préférée de l'invention, peut être par exemple comprise entre 60 et 700 tours/min, en particulier entre 75 et 300 tours/min.

Le procédé selon l'invention permet une maîtrise de l'étape d'addition simultanée des réactifs de départ et permet ainsi d'alimenter le réacteur agité par
20 un milieu réactionnel homogène, ce qui rend possible la suppression des difficultés d'un procédé dont l'opération de précipitation est totalement mise en œuvre en cuve agitée.

L'un des avantages du procédé selon l'invention, notamment selon le mode de réalisation préféré de l'invention (dans lequel l'étape d'addition simultanée des réactifs de départ est en général plutôt relativement courte), est qu'il peut
25 permettre, par la mise en œuvre, combinée à d'autres étapes spécifiques, d'un mélangeur rapide, en particulier à jets tangentiels, Hartridge-Roughton ou vortex, placé en série avant le réacteur, de supprimer notamment les hétérogénéités constatées dans un procédé dont l'opération de précipitation est entièrement
30 mise en œuvre en cuve agitée ; on peut constater une diminution de la durée d'introduction des réactifs de départ, un meilleur contrôle du procédé et des caractéristiques de la silice.

En particulier, le procédé selon le mode de réalisation préféré de l'invention est un procédé fiable, robuste, permettant une maîtrise de la qualité de la silice
35 préparée, et présente avantageusement une productivité très satisfaisante.

On obtient, à l'issue des étapes qui viennent d'être décrites, une bouillie de silice qui est ensuite séparée (séparation liquide-solide).

La séparation mise en œuvre dans le procédé de préparation selon l'invention comprend habituellement une filtration, suivie d'un lavage si nécessaire. La filtration s'effectue selon toute méthode convenable, par exemple au moyen d'un filtre presse, d'un filtre à bande, d'un filtre sous vide.

5 La suspension de silice ainsi récupérée (gâteau de filtration) est ensuite séchée.

Ce séchage peut se faire selon tout moyen connu en soi.

De préférence, le séchage se fait par atomisation. A cet effet, on peut utiliser tout type d'atomiseur convenable, notamment un atomiseur à turbines, à
10 buses, à pression liquide ou à deux fluides.

En général, lorsque la filtration est effectuée à l'aide d'un filtre presse, on utilise un atomiseur à turbines ou un atomiseur à buses, et, lorsque la filtration est effectuée à l'aide d'un filtre sous-vide, on utilise un atomiseur à turbines.

Il y a lieu de noter que le gâteau de filtration n'est pas toujours dans des
15 conditions permettant une atomisation notamment à cause de sa viscosité élevée. D'une manière connue en soi, on soumet alors le gâteau à une opération de délitage. Cette opération peut être réalisée mécaniquement, par passage du gâteau dans un broyeur de type colloïdal ou à billes. Le délitage est généralement effectué en présence d'un composé de l'aluminium, en particulier
20 d'aluminate de sodium et, éventuellement, en présence d'un agent acidifiant tel que décrit précédemment (dans ce dernier cas, le composé de l'aluminium et l'agent acidifiant sont généralement ajoutés de manière simultanée). L'opération de délitage permet notamment d'abaisser la viscosité de la suspension à sécher ultérieurement.

25 Lorsque le séchage est effectué à l'aide d'un atomiseur à buses, la silice susceptible d'être alors obtenue se présente habituellement sous forme de billes sensiblement sphériques.

A l'issue du séchage, on peut alors procéder à une étape de broyage sur le produit récupéré. La silice qui est alors susceptible d'être obtenue se présente
30 généralement sous forme d'une poudre.

Lorsque le séchage est effectué à l'aide d'un atomiseur à turbines, la silice susceptible d'être alors obtenue peut se présenter sous la forme d'une poudre.

Enfin, le produit séché (notamment par un atomiseur à turbines) ou broyé tel qu'indiqué précédemment peut éventuellement être soumis à une étape
35 d'agglomération, qui consiste par exemple en une compression directe, une granulation voie humide (c'est-à-dire avec utilisation d'un liant tel que eau, suspension de silice ...), une extrusion ou, de préférence, un compactage à sec. Lorsque l'on met en œuvre cette dernière technique, il peut s'avérer opportun,

avant de procéder au compactage, de désaérer (opération appelée également pré-densification ou dégazage) les produits pulvérulents de manière à éliminer l'air inclus dans ceux-ci et assurer un compactage plus régulier.

La silice susceptible d'être alors obtenue par cette étape d'agglomération se
5 présente généralement sous la forme de granulés.

Les poudres, de même que les billes, de silice obtenues par le procédé selon l'invention offrent ainsi l'avantage, entre autre, d'accéder de manière simple, efficace et économique, à des granulés, notamment par des opérations classiques de mise en forme, telles que par exemple une granulation ou un
10 compactage, sans que ces dernières n'entraînent de dégradations susceptibles de masquer, voire annihiler, les bonnes propriétés intrinsèques attachées à ces poudres ou ces billes, comme cela peut être le cas dans l'art antérieur en mettant en œuvre des poudres classiques.

Le procédé de préparation selon l'invention permet notamment d'obtenir des
15 silices précipitées, qui, d'une part, sont hautement structurées et non friables, et, d'autre part, présentent de préférence une distribution granulométrique et/ou une répartition poreuse particulières.

Dans l'exposé qui suit, la surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER - EMMETT - TELLER décrite dans "The journal of the
20 American Chemical Society", Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme internationale ISO 5794/1 (annexe D).

La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme NF T 45007 (novembre 1987) (5.12).

La prise d'huile DOP est déterminée selon la norme NF T 30-022 (mars
25 1953) en mettant en œuvre le dioctylphthalate.

Le pH est mesuré selon la norme ISO 787/9 (pH d'une suspension à 5 % dans l'eau).

La méthode d'analyse granulométrique XDC par sédimentation centrifuge, à l'aide de laquelle est mesuré, d'une part, les largeurs de distribution de taille
30 d'objets de la silice, et, d'autre part, le mode XDC illustrant sa taille d'objets, est décrite ci-après :

Matériel nécessaire

- granulomètre à sédimentation centrifuge BI-XDC (BROOKHAVEN-INSTRUMENT X DISC CENTRIFUGE) commercialisé par la société Brookhaven
35 Instrument Corporation)

- bécher forme haute de 50 ml
- éprouvette graduée de 50 ml

- sonde à ultra-sons BRANSON 1500 watts, sans embout, de diamètre de 13 mm,

- eau permutée
- cristalliseur rempli de glace

5 - agitateur magnétique

Conditions de mesure

- version DOS 1.35 du logiciel (fournie par le constructeur du granulomètre)
- mode fixe
- vitesse de rotation

10 - durée de l'analyse : 120 minutes

- densité (silice) : 2,1

- volume de la suspension à prélever : 15 ml

Préparation de l'échantillon

Ajouter dans le bécher forme haute 3,2 g de silice et 40 ml d'eau permutée.

15 Mettre le bécher contenant la suspension dans le cristalliseur rempli de glace.

Plonger la sonde à ultra-sons dans le bécher.

Désagglomérer la suspension pendant 16 minutes à l'aide de la sonde BRANSON de 1500 watts (utilisée à 60 % de la puissance maximale).

20 Lorsque la désagglomération est terminée, mettre le bécher sur un agitateur magnétique.

Préparation du granulomètre

Allumer l'appareil et laisser chauffer pendant 30 minutes.

Rincer 2 fois le disque à l'eau permutée.

25 Introduire dans le disque 15 ml de l'échantillon à analyser et mettre en agitation.

Entrer dans le logiciel les conditions de mesure mentionnées ci-dessus.

Faire les mesures.

Lorsque les mesures ont été effectuées :

30 Arrêter la rotation du disque.

Rincer plusieurs fois le disque à l'eau permutée.

Arrêter l'appareil.

Résultats

35 Dans le registre d'appareil, relever les valeurs des diamètres passant à 16 %, 50 % (ou médiane) et 84 % (% massique) ainsi que la valeur du Mode (la dérivée de la courbe granulométrique cumulée donne une courbe de fréquence dont l'abscisse du maximum (abscisse de la population principale) est appelé le Mode).

La largeur L_d de distribution de taille d'objets, mesurée par granulométrie XDC, après désagglomération aux ultra-sons (dans l'eau), correspond au rapport $(d_{84} - d_{16})/d_{50}$ dans lequel d_n est la taille pour laquelle on a $n\%$ de particules (en masse) de taille inférieure à cette taille (la largeur L_d de distribution est donc
 5 calculée sur la courbe granulométrique cumulée, prise dans sa totalité).

La largeur L'_d de distribution de taille d'objets inférieure à 500 nm, mesurée par granulométrie XDC, après désagglomération aux ultra-sons (dans l'eau), correspond au rapport $(d_{84} - d_{16})/d_{50}$ dans lequel d_n est la taille pour laquelle on a $n\%$ de particules (en masse), par rapport aux particules de taille inférieure
 10 à 500 nm, de taille inférieure à cette taille (la largeur L'_d de distribution est donc calculée sur la courbe granulométrique cumulée, tronquée au-dessus de 500 nm).

De plus, on peut mesurer, à l'aide de cette méthode d'analyse granulométrique XDC par sédimentation centrifuge, une taille moyenne (en
 15 masse) des particules (c'est-à-dire des particules secondaires ou agrégats), notée d_w , après dispersion, par désagglomération aux ultra-sons, de la silice dans l'eau. La méthode diffère de celle précédemment décrite sur le fait que la suspension formée (silice + eau permutée) est désagglomérée, d'une part, pendant 8 minutes, et, d'autre part, à l'aide d'une sonde à ultra-sons VIBRACELL
 20 1,9 cm (commercialisée par la société Bioblock) de 1500 watts (utilisée à 60 % de la puissance maximale). Après analyse (sédimentation pendant 120 minutes) la distribution en masse des tailles de particules est calculée par le logiciel du granulomètre. La moyenne géométrique en masse des tailles de particules («geometric mean (Xg)» selon l'appellation du logiciel), notée d_w , est calculée par
 25 le logiciel à partir de l'équation suivante :

$$\log d_w = (\sum_{i=1}^n m_i \log d_i) / \sum_{i=1}^n m_i, \quad m_i \text{ étant la masse de l'ensemble des objets dans la classe de taille } d_i.$$

Les volumes poreux donnés sont mesurés par porosimétrie au mercure ; la préparation de chaque échantillon se fait comme suit : chaque échantillon est
 30 préalablement séché pendant 2 heures en étuve à 200 °C, puis placé dans un récipient à essai dans les 5 minutes suivant sa sortie de l'étuve et dégazé sous vide, par exemple à l'aide d'une pompe à tiroirs rotatifs ; les diamètres de pores (porosimètre MICROMERITICS Autopore III 9420) sont calculés par la relation de WASHBURN avec un angle de contact θ égal à 140° et une tension
 35 superficielle γ égale à 484 Dynes/cm (ou N/m).

$V_{(d5 - d50)}$ représente le volume poreux constitué par les pores de diamètres compris entre d_5 et d_{50} , et $V_{(d5 - d100)}$ représente le volume poreux constitué par les pores de diamètres compris entre d_5 et d_{100} , d_n étant ici le diamètre de

pores pour lequel n% de la surface totale de tous les pores est apporté par les pores de diamètre supérieur à ce diamètre (la surface totale des pores (S_0) peut être déterminée à partir de la courbe d'intrusion de mercure).

La largeur de distribution poreuse ldp s'obtient à partir de la courbe de
5 répartition poreuse, volume de pores (ml/g) en fonction du diamètre de pores (nm) : on relève les coordonnées du point S correspondant à la population principale, à savoir les valeurs du diamètre (nm) X_S et du volume poreux (ml/g) Y_S . ; on trace une droite d'équation $Y = Y_S/2$. ; cette droite coupe la courbe de répartition poreuse en deux points A et B ayant pour abscisse (nm)
10 respectivement X_A et X_B de part et d'autre de X_S ; la largeur de distribution poreuse ldp est égale au rapport $(X_A - X_B) / X_S$.

Dans certains cas, l'aptitude à la dispersion (et à la désagglomération) des silices obtenues par le procédé selon l'invention peut être quantifiée au moyen de tests spécifiques de désagglomération.

15 L'un des tests de désagglomération est réalisé selon le protocole suivant :
la cohésion des agglomérats est appréciée par une mesure granulométrique (par diffraction laser), effectuée sur une suspension de silice préalablement désagglomérée par ultra-sonification ; on mesure ainsi l'aptitude à la désagglomération de la silice (rupture des objets de 0,1 à quelques dizaines de
20 microns). La désagglomération sous ultra-sons est effectuée à l'aide d'un sonificateur VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), équipé d'une sonde de diamètre 19 mm. La mesure granulométrique est effectuée par diffraction laser sur un granulomètre SYMPATEC.

On pèse dans un pilulier (hauteur : 6 cm et diamètre : 4 cm) 2 grammes de
25 silice et l'on complète à 50 grammes par ajout d'eau permutée : on réalise ainsi une suspension aqueuse à 4 % de silice qui est homogénéisée pendant 2 minutes par agitation magnétique. On procède ensuite à la désagglomération sous ultra-sons comme suit : la sonde étant immergée sur une longueur de 4 cm, on règle la puissance de sortie de manière à obtenir une déviation de l'aiguille du
30 cadran de puissance indiquant 20 %. La désagglomération est effectuée pendant 420 secondes. On réalise ensuite la mesure granulométrique après avoir introduit dans la cuve du granulomètre un volume (exprimé en ml) connu de la suspension homogénéisée.

La valeur du diamètre médian $\varnothing_{50S}$ (ou diamètre médian Sympatec) que l'on
35 obtient est d'autant plus faible que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée. On peut déterminer également le rapport $(10 \times \text{volume de suspension introduite (en ml)}) / \text{densité optique de la suspension détectée par le granulomètre}$ (cette densité optique est de l'ordre de 20). Ce rapport est

indicatif du taux de particules de taille inférieure à 0,1 μm qui ne sont pas détectées par le granulomètre. Ce rapport est appelé facteur de désagglomération (Sympatec) aux ultra-sons (F_{DS}).

Un autre test de désagglomération est réalisé selon le protocole suivant :

- 5 la cohésion des agglomérats est appréciée par une mesure granulométrique (par diffraction laser), effectuée sur une suspension de silice préalablement désagglomérée par ultra-sonification ; on mesure ainsi l'aptitude à la désagglomération de la silice (rupture des objets de 0,1 à quelques dizaines de microns). La désagglomération sous ultra-sons est effectuée à l'aide d'un
10 sonificateur VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), utilisé à 80 % de la puissance maximale, équipé d'une sonde de diamètre 19 mm. La mesure granulométrique est effectuée par diffraction laser sur un granulomètre MALVERN (Mastersizer 2000).

- On pèse dans un pilulier (hauteur : 6 cm et diamètre : 4 cm) 1 gramme de
15 silice et l'on complète à 50 grammes par ajout d'eau permutée : on réalise ainsi une suspension aqueuse à 2 % de silice qui est homogénéisée pendant 2 minutes par agitation magnétique. On procède ensuite à la désagglomération sous ultra-sons pendant 420 secondes. On réalise ensuite la mesure granulométrique après avoir introduit dans la cuve du granulomètre la totalité de
20 la suspension homogénéisée.

- La valeur du diamètre médian $\varnothing_{50\text{M}}$ (ou diamètre médian Malvern) que l'on obtient est d'autant plus faible que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée. On peut déterminer également le rapport (10 x valeur de l'obscurité du laser bleu) / valeur de l'obscurité du laser rouge. Ce
25 rapport est indicatif du taux de particules de taille inférieure à 0,1 μm . Ce rapport est appelé facteur de désagglomération (Malvern) aux ultra-sons (F_{DM}).

- Le nombre de Sears est déterminé selon la méthode décrite par G. W. SEARS dans un article de « Analytical Chemistry, vol. 28, No. 12, décembre 1956 », intitulé « Determination of specific surface area of colloidal silica by
30 titration with sodium hydroxyde ».

Le nombre de Sears est le volume de solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M nécessaire pour élever le pH de 4 à 9 d'une suspension de silice à 10 g/l en milieu chlorure de sodium à 200 g/l.

- Pour cela, on prépare, à partir de 400 grammes de chlorure de sodium, une
35 solution de chlorure de sodium à 200 g/l acidifiée à pH 3 avec une solution d'acide chlorhydrique 1 M. Les pesées sont effectuées à l'aide d'une balance de précision METTLER. On ajoute délicatement 150 ml de cette solution de chlorure de sodium dans un bécher de 250 ml dans lequel a été préalablement introduit

une masse M (en g) de l'échantillon à analyser correspondant à 1,5 gramme de silice sèche. On applique à la dispersion obtenue des ultra-sons pendant 8 minutes (sonde à ultra-sons BRANSON de 1500 W, amplitude de 60 %, diamètre de 13 mm), le bécher étant dans un cristallisateur rempli de glace. Puis on

5 homogénéise la solution obtenue par agitation magnétique, à l'aide d'un barreau aimanté de dimensions 25 mm x 5 mm. On vérifie que le pH de la suspension est inférieur à 4, en l'ajustant si nécessaire avec une solution d'acide chlorhydrique 1 M. On ajoute ensuite, à l'aide d'un pHmètre titreur Metrohm (titroprocesseur 672, dosimat 655), préalablement étalonné à l'aide de solutions tampon pH 7 et

10 pH 4, une solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M à un débit de 2 ml/min. (Le pHmètre titreur a été programmé comme suit : 1) Appeler le programme «Get pH», 2) Introduire les paramètres suivants : pause (temps d'attente avant le début du titrage) : 3 s, débit de réactif : 2 ml/min, anticipation (adaptation de la vitesse de titrage à la pente de la courbe de pH) : 30, stop pH : 9,40, EP critique

15 (sensibilité de détection du point d'équivalence) : 3, report (paramètres d'impression du rapport de titrage) : 2,3,5 (c'est-à-dire création d'un rapport détaillé, liste de points de mesure, courbe de titrage)). On détermine par interpolation les volumes V_1 et V_2 exacts de la solution d'hydroxyde de sodium ajoutée pour obtenir respectivement un pH de 4 et un pH de 9. Le nombre de

20 Sears pour 1,5 gramme de silice sèche est égal à $((V_2 - V_1) \times 150) / (ES \times M)$, avec :

V_1 : volume de solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M à pH = 4

V_2 : volume de solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M à pH = 9

M : masse de l'échantillon (g)

25 ES : extrait sec en %

Le procédé selon l'invention, en particulier selon le mode de réalisation préférée de l'invention, permet de préparer une silice précipitée possédant :

- une surface spécifique CTAB (S_{CTAB}) comprise entre 40 et 525 m²/g,
- une surface spécifique BET (S_{BET}) comprise entre 45 et 550 m²/g,
- 30 - une largeur L_d $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$ de distribution de taille d'objets mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons d'au moins 0,91, en particulier d'au moins 0,94, et
- une répartition du volume poreux en fonction de la taille des pores telle que le rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ est d'au moins 0,66, en particulier d'au moins 0,68.

35 Cette silice possède par exemple :

- une largeur L_d $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$ de distribution de taille d'objets mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons d'au moins 1,04 et

- une répartition du volume poreux en fonction de la taille des pores telle que le rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ est d'au moins 0,71.

Cette silice peut présenter un rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ d'au moins 0,73, en particulier d'au moins 0,74. Ce rapport peut être d'au moins 0,78, notamment
5 d'au moins 0,80, voire d'au moins 0,84.

Le procédé selon l'invention, en particulier selon le mode de réalisation préférée de l'invention, permet de préparer aussi une silice précipitée possédant :

- une surface spécifique CTAB (S_{CTAB}) comprise entre 40 et 525 m²/g,
- 10 - une surface spécifique BET (S_{BET}) comprise entre 45 et 550 m²/g,
- une largeur de distribution poreuse ldp supérieure à 0,70, en particulier supérieure à 0,80, notamment supérieure à 0,85.

Cette silice peut présenter une largeur de distribution poreuse ldp supérieure à 1,05, par exemple à 1,25, voire à 1,40.

15 Cette silice selon possède de préférence une largeur Ld $((d84 - d16)/d50)$ de distribution de taille d'objets mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons d'au moins 0,91, en particulier d'au moins 0,94, par exemple d'au moins 1,0.

Le procédé selon l'invention, en particulier selon le mode de réalisation préférée de l'invention, permet également de préparer une silice précipitée possédant :

- une surface spécifique CTAB (S_{CTAB}) comprise entre 40 et 525 m²/g,
- une surface spécifique BET (S_{BET}) comprise entre 45 et 550 m²/g,
- une largeur $L'd$ $((d84 - d16)/d50)$ de distribution de taille d'objets inférieure à
25 500 nm, mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons, d'au moins 0,95 et
- une répartition du volume poreux en fonction de la taille des pores telle que le rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ est d'au moins 0,71.

Cette silice peut présenter un rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ d'au moins 0,73, en particulier d'au moins 0,74. Ce rapport peut être d'au moins 0,78, notamment
30 d'au moins 0,80, voire d'au moins 0,84.

Le procédé selon l'invention, en particulier selon le mode de réalisation préférée de l'invention, permet en outre de préparer une silice précipitée possédant :

- 35 - une surface spécifique CTAB (S_{CTAB}) comprise entre 40 et 525 m²/g,
- une surface spécifique BET (S_{BET}) comprise entre 45 et 550 m²/g,

- une largeur L_d $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$ de distribution de taille d'objets inférieure à 500 nm, mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons, d'au moins 0,90, en particulier d'au moins 0,92, et

- une répartition du volume poreux en fonction de la taille des pores telle que le rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ est d'au moins 0,74.

Cette silice peut présenter un rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ d'au moins 0,78, notamment d'au moins 0,80, voire d'au moins 0,84.

Dans ces silices pouvant être préparées par le procédé selon le mode de réalisation préférée de l'invention, le volume poreux apporté par les pores les plus gros représente habituellement la plus grande partie de la structure.

Elles peuvent présenter à la fois une largeur L_d de distribution de taille d'objets d'au moins 1,04 et une largeur L_d de distribution de taille d'objets (inférieure à 500 nm) d'au moins 0,95.

La largeur L_d de distribution de taille d'objets de ces silices peut dans certains cas être d'au moins 1,10, en particulier d'au moins 1,20 ; elle peut être d'au moins 1,30, par exemple d'au moins 1,50, voire d'au moins 1,60.

De même, leur largeur L_d de distribution de taille d'objets (inférieure à 500 nm) peut être par exemple d'au moins 1,0, en particulier d'au moins 1,10, notamment d'au moins 1,20.

En général, ces silices possèdent une chimie de surface particulière, telle qu'elles présentent un rapport (nombre de Sears x 1000) / (surface spécifique BET (S_{BET})) inférieur à 60, de préférence inférieur à 55, par exemple inférieur à 50.

Elles présentent généralement une taille d'objets élevée et donc atypique, qui peut être telle que le mode de leur distribution granulométrique mesuré par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons (dans l'eau) réponde à la condition :

Mode XDC (nm) $\geq (5320 / S_{CTAB} (m^2/g)) + 8$, voire à la condition : Mode XDC (nm) $\geq (5320 / S_{CTAB} (m^2/g)) + 10$.

Elles peuvent posséder par exemple un volume poreux (V_{80}) constitué par les pores de diamètres compris entre 3,7 et 80 nm d'au moins 1,35 cm³/g, en particulier d'au moins 1,40 cm³/g, voire d'au moins 1,50 cm³/g.

Leur diamètre médian ($\varnothing_{50S}$), après désagglomération aux ultra-sons, est en général inférieur à 8,5 μm ; il peut être inférieur à 6,0 μm , par exemple inférieur à 5,5 μm .

De même, leur diamètre médian ($\varnothing_{50M}$), après désagglomération aux ultra-sons, est en général inférieur à 8,5 μm ; il peut être inférieur à 6,0 μm , par exemple inférieur à 5,5 μm .

Ces silices peuvent présenter un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_{DS}) supérieur à 3 ml, en particulier supérieur à 3,5 ml, notamment supérieur à 4,5 ml.

Leur facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_{DM}) peut être supérieur à 6, en particulier supérieur à 7, notamment supérieur à 11.

Elles présentent par exemple une taille moyenne (en masse) de particules, mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons, d_w , comprise entre 20 et 300 nm, notamment entre 30 et 300 nm, en particulier entre 40 et 160 nm.

Elles peuvent présenter une distribution de taille de particules telle que $d_w \geq (16500 / S_{CTAB}) - 30$.

Selon un mode de réalisation, les silices préparées selon l'invention présentent en général :

- une surface spécifique CTAB comprise entre 60 et 330 m^2/g , en particulier entre 80 et 290 m^2/g ,

- une surface spécifique BET comprise entre 70 et 350 m^2/g , en particulier entre 90 et 320 m^2/g .

Leur surface spécifique CTAB peut être comprise entre 90 et 230 m^2/g ,

De même, leur surface spécifique BET peut être comprise entre 110 et 270 m^2/g , notamment entre 115 et 250 m^2/g , par exemple entre 135 et 235 m^2/g .

Selon un autre mode de réalisation, les silices préparées selon l'invention présentent en général :

- une surface spécifique CTAB comprise entre 40 et 380 m^2/g , en particulier entre 45 et 280 m^2/g ,

- une surface spécifique BET comprise entre 45 et 400 m^2/g , en particulier entre 50 et 300 m^2/g .

Leur surface spécifique CTAB peut être comprise entre 115 et 260 m^2/g , notamment entre 145 et 260 m^2/g .

De même, leur surface spécifique BET peut être comprise entre 120 et 280 m^2/g , notamment entre 150 et 280 m^2/g .

Les silices préparées selon la présente invention peuvent présenter une certaine microporosité ; ainsi, ces silices sont habituellement telles que $(S_{BET} - S_{CTAB}) \geq 5 m^2/g$, de préférence $\geq 15 m^2/g$, par exemple $\geq 25 m^2/g$.

Cette microporosité n'est pas en général trop importante ; ces silices sont généralement telles que $(S_{BET} - S_{CTAB}) < 50 m^2/g$, de préférence $< 40 m^2/g$.

Le pH des silices obtenues selon l'invention est habituellement compris entre 6,3 et 7,8, notamment entre 6,6 et 7,5.

Elles possèdent une prise d'huile DOP variant, le plus souvent, entre 220 et 330 ml/100g, par exemple entre 240 et 300 ml/100g.

Elles peuvent se présenter sous forme de billes sensiblement sphériques de taille moyenne d'au moins 80 μm .

5 Cette taille moyenne des billes peut être d'au moins 100 μm , par exemple d'au moins 150 μm ; elle est généralement d'au plus 300 μm et se situe de préférence entre 100 et 270 μm . Cette taille moyenne est déterminée selon la norme NF X 11507 (décembre 1970) par tamisage à sec et détermination du diamètre correspondant à un refus cumulé de 50 %.

10 Elles peuvent également se présenter sous forme de poudre de taille moyenne d'au moins 15 μm ; celle-ci est par exemple comprise entre 15 et 60 μm (notamment entre 20 et 45 μm) ou entre 30 et 150 μm (notamment entre 45 et 120 μm).

15 Elles peuvent aussi se présenter sous forme de granulés de taille d'au moins 1 mm, en particulier comprise entre 1 et 10 mm, selon l'axe de leur plus grande dimension (longueur).

Les silices préparées par le procédé selon l'invention, notamment selon le mode de réalisation préférée de l'invention, peuvent trouver une application intéressante dans le renforcement des polymères, naturels ou synthétiques.

20 Les compositions de polymère(s) dans lesquelles elles peuvent être utilisées, à titre de charge renforçante, sont en général à base d'un ou plusieurs polymères ou copolymères, en particulier d'un ou plusieurs élastomères, notamment les élastomères thermoplastiques, présentant, de préférence, au moins une température de transition vitreuse comprise entre -150 et +300 °C, par
25 exemple entre -150 et +20 °C.

A titre de polymères possibles, on peut citer les polymères diéniques, en particulier les élastomères diéniques. par exemple les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes (IR), les copolymères de styrène-butadiène (SBR, notamment ESRB (émulsion) ou SSRB (solution)). On peut également citer le caoutchouc
30 naturel (NR).

Les compositions de polymère(s) peuvent être vulcanisées au soufre ou réticulées notamment aux peroxydes.

En général, les compositions de polymère(s) comprennent en outre au moins un agent de couplage (silice/polymère).

35 On peut notamment utiliser comme agent de couplage, à titre d'exemple non limitatif, un silane polysulfuré, dits "symétrique" ou "asymétrique", comme le tétrasulfure de monoéthoxydiméthylsilylpropyle.

La proportion en poids de silice dans la composition de polymère(s) représente habituellement 20 à 80 %, par exemple 30 à 70 %, de la quantité du (des) polymère(s).

La silice préparée selon le procédé de l'invention peut constituer la totalité
5 de la charge renforçante de la composition de polymère(s).

A cette silice peut cependant être éventuellement associée une autre charge renforçante, comme en particulier une silice hautement dispersible commerciale telle que par exemple la silice Z1165MP, la silice Z1115MP, une
10 autre charge inorganique renforçante telle que par exemple l'alumine, voire même une charge organique renforçante, notamment du noir de carbone.

On peut citer, à titre d'exemples, non limitatifs, d'articles finis à base des compositions de polymère(s) décrites précédemment (notamment à base des vulcanisats correspondants) les semelles de chaussures, les pneumatiques, les revêtements de sols, les barrières aux gaz, les matériaux ignifugeants et
15 également les pièces techniques telles que les galets de téléphériques, les joints d'appareils électroménagers, les joints de conduite de liquides ou de gaz, les joints de système de freinage, les gaines, les câbles et les courroies de transmission.

Les silices préparées par le procédé selon l'invention peuvent être
20 également employées comme support de catalyseur, comme absorbant de matières actives (en particulier support de liquides, par exemple utilisés dans l'alimentation, tels que les vitamines (vitamine E), le chlorure de choline), comme agent viscosant, texturant ou anti-mottant, comme élément pour séparateurs de batteries, comme additif pour dentifrice, pour papier.

25 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE 1

30 On effectue un procédé comprenant les étapes suivantes :
une réaction de précipitation mettant en œuvre du silicate de sodium et de l'acide sulfurique,
une étape de filtration-lavage, au moyen d'un filtre-presse,
un séchage au moyen d'un atomiseur à turbines.

35

La réaction de précipitation de la silice est réalisée par l'enchaînement d'un mélangeur rapide en acier inoxydable de type Hartridge-Roughton, de diamètre

d'entrée d de 5 mm (figure), et d'une cuve agitée (160 tours/min) en acier inoxydable de volume égal à 170 L, selon les étapes suivantes.

On introduit simultanément dans le mélangeur rapide pendant 8 minutes et 30 secondes une solution de silicate de sodium (de rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,45), présentant une concentration de 50 g/L et une température de 77 °C, à un débit de 377 L/h, et de l'acide sulfurique, présentant une concentration de 21 g/L et une température de 77 °C, à un débit réglé de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de 4,0.

Ce milieu réactionnel est réceptionné dans la cuve agitée, dans laquelle on introduit simultanément une solution de silicate de sodium à un débit réglé de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de 4,2. La température est portée à 84 °C.

Au terme des 8 minutes et 30 secondes d'addition simultanée, on coupe les alimentations du mélangeur rapide et on introduit, dans la cuve agitée, une solution de silicate de sodium jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH égale à 8,0. La température est portée à 92 °C et maintenue à cette valeur jusqu'à la fin de la réaction.

Une nouvelle addition simultanée de silicate de sodium et d'acide sulfurique est réalisée pendant 40 minutes dans la cuve agitée, avec un débit de silicate de sodium de 35 L/h, à la concentration de 235 g/L, et un débit d'acide sulfurique, de concentration de 80 g/L, réglé de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de 8,0.

A l'issue de cette dernière addition simultanée, le milieu réactionnel est amené à un pH de 3,9 en 5 minutes par de l'acide sulfurique de concentration égale à 80 g/L.

La bouillie obtenue est filtrée et lavée sur filtre-pressé (extrait sec du gâteau de 20 %). Après dilution, le gâteau obtenu est délité mécaniquement, en ajoutant de l'aluminate de sodium (rapport pondéral $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,8), dans un rapport Al/SiO_2 de 0,3 % et de l'acide sulfurique jusqu'à atteindre un pH de 6,5. La bouillie résultante (ayant un extrait sec de 11 %) est atomisée au moyen d'un atomiseur à turbines.

EXEMPLE 2

On effectue un procédé comprenant les étapes suivantes :
une réaction de précipitation mettant en œuvre du silicate de sodium et de l'acide sulfurique,
une étape de filtration-lavage, au moyen d'un filtre-pressé,

un séchage au moyen d'un atomiseur à turbines.

La réaction de précipitation de la silice est réalisée par l'enchaînement d'un mélangeur rapide en acier inoxydable de type Hartridge-Roughton, de diamètre
5 d'entrée d de 5 mm (figure), et d'une cuve agitée (160 tours/min) en acier inoxydable de volume égal à 170 L, selon les étapes suivantes.

On introduit simultanément dans le mélangeur rapide pendant 7 minutes une solution de silicate de sodium (de rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,45), présentant une concentration de 50 g/L et une température de 79 °C, à un débit
10 de 458 L/h, et de l'acide sulfurique, présentant une concentration de 21 g/L et une température de 79 °C, à un débit régulé de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de 4,6.

Ce milieu réactionnel est réceptionné dans la cuve agitée, dans laquelle on introduit simultanément une solution d'acide sulfurique à un débit régulé de
15 manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de 4,3. La température est portée à 81 °C.

Au terme des 7 minutes d'addition simultanée, on coupe les alimentations du mélangeur rapide et on introduit, dans la cuve agitée, une solution de silicate de sodium jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH égale à 8,0. La température est
20 portée à 92 °C et maintenue à cette valeur jusqu'à la fin de la réaction.

Une nouvelle addition simultanée de silicate de sodium et d'acide sulfurique est réalisée pendant 40 minutes dans la cuve agitée, avec un débit de silicate de sodium de 34 L/h, à la concentration de 235 g/L, et un débit d'acide sulfurique, de concentration de 80 g/L, régulé de manière à maintenir le pH du milieu
25 réactionnel à une valeur de 8,0.

A l'issue de cette dernière addition simultanée, le milieu réactionnel est amené à un pH de 3,9 en 5 minutes par de l'acide sulfurique de concentration égale à 80 g/L.

La bouillie obtenue est filtrée et lavée sur filtre-presse (extrait sec du gâteau de 20 %). Après dilution, le gâteau obtenu est délité mécaniquement, en ajoutant
30 de l'aluminate de sodium (rapport pondéral $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,8), dans un rapport Al/SiO_2 de 0,3 % et de l'acide sulfurique jusqu'à atteindre un pH de 6,5. La bouillie résultante (ayant un extrait sec de 11 %) est atomisée au moyen d'un atomiseur à turbines.

35

EXEMPLE 3

On effectue un procédé comprenant les étapes suivantes :

une réaction de précipitation mettant en œuvre du silicate de sodium et de l'acide sulfurique,

une étape de filtration-lavage, au moyen d'un filtre-presse,

un séchage au moyen d'un atomiseur à turbines.

5

La réaction de précipitation de la silice est réalisée par l'enchaînement d'un mélangeur rapide en acier inoxydable de type Hartridge-Roughton, de diamètre d'entrée d de 5 mm (figure), et d'une cuve agitée (160 tours/min) en acier inoxydable de volume égal à 170 L, selon les étapes suivantes.

10 On introduit simultanément dans le mélangeur rapide pendant 8 minutes et 30 secondes une solution de silicate de sodium (de rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,45), présentant une concentration de 50 g/L et une température de 82 °C, à un débit de 382 L/h, et de l'acide sulfurique, présentant une concentration de 21 g/L et une température de 82 °C, à un débit régulé de
15 manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de 3,1.

Ce milieu réactionnel est réceptionné dans la cuve agitée, dans laquelle on introduit simultanément une solution d'acide sulfurique à un débit régulé de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de 4,3. La température est maintenue à 82 °C.

20 Au terme des 8 minutes et 30 secondes d'addition simultanée, on coupe les alimentations du mélangeur rapide et on introduit, dans la cuve agitée, une solution de silicate de sodium jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH égale à 8,0. La température est portée à 92 °C et maintenue à cette valeur jusqu'à la fin de la réaction.

25 Une nouvelle addition simultanée de silicate de sodium et d'acide sulfurique est réalisée pendant 40 minutes dans la cuve agitée, avec un débit de silicate de sodium de 34 L/h, à la concentration de 235 g/L, et un débit d'acide sulfurique, de concentration de 80 g/L, régulé de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de 8,0.

30 A l'issue de cette dernière addition simultanée, le milieu réactionnel est amené à un pH de 3,9 en 5 minutes par de l'acide sulfurique de concentration égale à 80 g/L.

La bouillie obtenue est filtrée et lavée sur filtre-presse (extrait sec du gâteau de 21 %). Après dilution, le gâteau obtenu est délité mécaniquement, en ajoutant
35 de l'aluminate de sodium (rapport pondéral $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,8), dans un rapport Al/SiO₂ de 0,3 % et de l'acide sulfurique jusqu'à atteindre un pH de 6,5. La bouillie résultante (ayant un extrait sec de 11 %) est atomisée au moyen d'un atomiseur à turbines.

EXEMPLE 4

On effectue un procédé comprenant les étapes suivantes :

- 5 une réaction de précipitation mettant en œuvre du silicate de sodium et de l'acide sulfurique,
 une étape de filtration-lavage, au moyen d'un filtre-presse,
 un séchage au moyen d'un atomiseur à turbines.

- 10 La réaction de précipitation de la silice est réalisée par l'enchaînement d'un mélangeur rapide en acier inoxydable de type Hartridge-Roughton, de diamètre d'entrée d de 5 mm (figure), et d'une cuve agitée (160 tours/min) en acier inoxydable de volume égal à 170 L, selon les étapes suivantes.

- On introduit simultanément dans le mélangeur rapide pendant 10 minutes
15 une solution de silicate de sodium (de rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,45), présentant une concentration de 50 g/L et une température de 79 °C, à un débit de 321 L/h, et de l'acide sulfurique, présentant une concentration de 21 g/L et une température de 79 °C, à un débit régulé de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de 4,6.

- 20 Ce milieu réactionnel est réceptionné dans la cuve agitée, dans laquelle on introduit simultanément une solution d'acide sulfurique à un débit régulé de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de 4,4. La température est portée à 81 °C.

- Au terme des 10 minutes d'addition simultanée, on coupe les alimentations
25 du mélangeur rapide et on introduit, dans la cuve agitée, une solution de silicate de sodium jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH égale à 8,0. La température est portée à 92 °C et maintenue à cette valeur jusqu'à la fin de la réaction.

- Une nouvelle addition simultanée de silicate de sodium et d'acide sulfurique est réalisée pendant 40 minutes dans la cuve agitée, avec un débit de silicate de
30 sodium de 34 L/h, à la concentration de 235 g/L, et un débit d'acide sulfurique, de concentration de 80 g/L, régulé de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de 8,0.

- A l'issue de cette dernière addition simultanée, le milieu réactionnel est amené à un pH de 3,9 en 5 minutes par de l'acide sulfurique de concentration
35 égale à 80 g/L.

 La bouillie obtenue est filtrée et lavée sur filtre-presse (extrait sec du gâteau de 20 %). Après dilution, le gâteau obtenu est délité mécaniquement, en ajoutant de l'aluminate de sodium (rapport pondéral $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,8), dans un rapport

Al/SiO₂ de 0,3 % et de l'acide sulfurique jusqu'à atteindre un pH de 6,5. La bouillie résultante (ayant un extrait sec de 11 %) est atomisée au moyen d'un atomiseur à turbines.

5 EXEMPLE 5

On effectue un procédé comprenant les étapes suivantes :

une réaction de précipitation mettant en œuvre du silicate de sodium et de l'acide sulfurique,

10 une étape de filtration-lavage, au moyen d'un filtre-presse,
un séchage au moyen d'un atomiseur à buses.

La réaction de précipitation de la silice est réalisée par l'enchaînement d'un mélangeur rapide en acier inoxydable de type Hartridge-Roughton, de diamètre
15 d'entrée d de 5 mm (figure), et d'une cuve agitée (160 tours/min) en acier inoxydable de volume égal à 170 L, selon les étapes suivantes.

On introduit simultanément dans le mélangeur rapide pendant 8 minutes et 30 secondes une solution de silicate de sodium (de rapport pondéral SiO₂/Na₂O égal à 3,45), présentant une concentration de 50 g/L et une température de
20 82 °C, à un débit de 384 L/h, et de l'acide sulfurique, présentant une concentration de 21 g/L et une température de 82 °C, à un débit régulé de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de 4,0.

Ce milieu réactionnel est réceptionné dans la cuve agitée, dans laquelle on introduit simultanément une solution de silicate de sodium à un débit régulé de
25 manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de 4,4. La température est maintenue à 82 °C.

Au terme des 8 minutes et 30 secondes d'addition simultanée, on coupe les alimentations du mélangeur rapide et on introduit, dans la cuve agitée, une solution de silicate de sodium jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH égale à 8,0.
30 La température est portée à 92 °C et maintenue à cette valeur jusqu'à la fin de la réaction.

Une nouvelle addition simultanée de silicate de sodium et d'acide sulfurique est réalisée pendant 40 minutes dans la cuve agitée, avec un débit de silicate de sodium de 35 L/h, à la concentration de 235 g/L, et un débit d'acide sulfurique,
35 de concentration de 80 g/L, régulé de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de 8,0.

A l'issue de cette dernière addition simultanée, le milieu réactionnel est amené à un pH de 4,0 en 5 minutes par de l'acide sulfurique de concentration égale à 80 g/L.

La bouillie obtenue est filtrée et lavée sur filtre-presse (extrait sec du gâteau de 20 %). Après dilution, le gâteau obtenu est délité mécaniquement, en ajoutant de l'aluminate de sodium (rapport pondéral $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,8), dans un rapport Al/SiO₂ de 0,3 % et de l'acide sulfurique jusqu'à atteindre un pH de 6,5. La bouillie résultante (ayant un extrait sec de 18,6 %) est atomisée au moyen d'un atomiseur à buses.

10

EXEMPLE 6

On effectue un procédé comprenant les étapes suivantes :
une réaction de précipitation mettant en œuvre du silicate de sodium et de l'acide sulfurique,
une étape de filtration-lavage, au moyen d'un filtre-presse,
un séchage au moyen d'un atomiseur à turbines.

La réaction de précipitation de la silice est réalisée par l'enchaînement d'un mélangeur rapide en acier inoxydable de type Hartridge-Roughton, de diamètre d'entrée d de 5 mm (figure), et d'une cuve agitée (160 tours/min) en acier inoxydable de volume égal à 170 L, selon les étapes suivantes.

On introduit simultanément dans le mélangeur rapide pendant 8 minutes et 30 secondes une solution de silicate de sodium (de rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,45), présentant une concentration de 50 g/L et une température de 78 °C, à un débit de 376 L/h, et de l'acide sulfurique, présentant une concentration de 21 g/L et une température de 78 °C, à un débit régulé de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de 3,9.

Ce milieu réactionnel est réceptionné dans la cuve agitée, dans laquelle on introduit simultanément une solution de silicate de sodium à un débit régulé de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de 4,1. La température est portée à 85 °C.

Au terme des 8 minutes et 30 secondes d'addition simultanée, on coupe les alimentations du mélangeur rapide et on introduit, dans la cuve agitée, une solution de silicate de sodium jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH égale à 8,0. La température est portée à 92 °C et maintenue à cette valeur jusqu'à la fin de la réaction.

Une nouvelle addition simultanée de silicate de sodium et d'acide sulfurique est réalisée pendant 40 minutes dans la cuve agitée, avec un débit de silicate de sodium de 33 L/h, à la concentration de 235 g/L, et un débit d'acide sulfurique, de concentration de 80 g/L, régulé de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de 8,0.

A l'issue de cette dernière addition simultanée, le milieu réactionnel est amené à un pH de 3,9 en 5 minutes par de l'acide sulfurique de concentration égale à 80 g/L.

La bouillie obtenue est filtrée et lavée sur filtre-presse (extrait sec du gâteau de 20 %). Après dilution, le gâteau obtenu est délité mécaniquement, en ajoutant de l'aluminate de sodium (rapport pondéral $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,8), dans un rapport Al/SiO_2 de 0,3 % et de l'acide sulfurique jusqu'à atteindre un pH de 6,5. La bouillie résultante (ayant un extrait sec de 11 %) est atomisée au moyen d'un atomiseur à turbines.

EXEMPLE 7

On effectue un procédé comprenant les étapes suivantes :
une réaction de précipitation mettant en œuvre du silicate de sodium et de l'acide sulfurique,
une étape de filtration-lavage, au moyen d'un filtre-presse,
un séchage au moyen d'un atomiseur à turbines.

La réaction de précipitation de la silice est réalisée par l'enchaînement d'un mélangeur rapide en acier inoxydable de type Hartridge-Roughton, de diamètre d'entrée d de 5 mm (figure), et d'une cuve agitée (160 tours/min) en acier inoxydable de volume égal à 170 L, selon les étapes suivantes.

On introduit simultanément dans le mélangeur rapide pendant 8 minutes et 30 secondes une solution de silicate de sodium (de rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,45), présentant une concentration de 50 g/L et une température de 86 °C, à un débit de 376 L/h, et de l'acide sulfurique, présentant une concentration de 21 g/L et une température de 86 °C, à un débit régulé de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de 3,9.

Ce milieu réactionnel est réceptionné dans la cuve agitée, dans laquelle on introduit simultanément une solution de silicate de sodium à un débit régulé de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de 4,1. La température est maintenue à 86 °C.

Au terme des 8 minutes et 30 secondes d'addition simultanée, on coupe les alimentations du mélangeur rapide et on introduit, dans la cuve agitée, une solution de silicate de sodium jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH égale à 8,0. La température est portée à 92 °C et maintenue à cette valeur jusqu'à la fin de la

5 réaction.

Une nouvelle addition simultanée de silicate de sodium et d'acide sulfurique est réalisée pendant 40 minutes dans la cuve agitée, avec un débit de silicate de sodium de 32 L/h, à la concentration de 235 g/L, et un débit d'acide sulfurique, de concentration de 80 g/L, réglé de manière à maintenir le pH du milieu

10 réactionnel à une valeur de 8,0.

A l'issue de cette dernière addition simultanée, le milieu réactionnel est amené à un pH de 4,0 en 5 minutes par de l'acide sulfurique de concentration égale à 80 g/L.

La bouillie obtenue est filtrée et lavée sur filtre-presse (extrait sec du gâteau de 20 %). Après dilution, le gâteau obtenu est délité mécaniquement, en ajoutant de l'aluminate de sodium (rapport pondéral $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,8), dans un rapport Al/SiO₂ de 0,3 % et de l'acide sulfurique jusqu'à atteindre un pH de 6,5. La bouillie résultante (ayant un extrait sec de 11 %) est atomisée au moyen d'un

20

Les procédés exemplifiés ci-dessus présentent une productivité très satisfaisante en silice.

REVENDICATIONS

- 1- Procédé de préparation de silice précipitée du type comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage de cette suspension, caractérisé en ce que la précipitation comprend la mise en contact d'un silicate et d'un agent acidifiant en milieu acide dans un mélangeur rapide.
- 2- Procédé de préparation de silice précipitée du type comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage de cette suspension, caractérisé en ce que la précipitation comprend la mise en contact d'un silicate et d'un agent acidifiant en milieu acide dans une zone d'écoulement turbulent.
- 3- Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ladite mise en contact d'un silicate et d'un agent acidifiant est réalisée à un pH compris entre 2 et 5,5, de préférence entre 2 et 5.
- 4- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en que ladite mise en contact d'un silicate et d'un agent acidifiant est effectuée en mode continu.
- 5- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le milieu réactionnel résultant de ladite mise en contact d'un silicate et d'un agent acidifiant est introduit dans au moins un réacteur, de préférence agité.
- 6- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit réacteur fonctionne en mode semi-continu.
- 7- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ladite mise en contact d'un silicate et d'un agent acidifiant est réalisée dans un mélangeur rapide choisi parmi les mélangeurs (ou tubes) en T ou en Y symétriques, les mélangeurs (ou tubes) en T ou en Y asymétriques, les mélangeurs à jets tangentiels, les mélangeurs Hartridge-Roughton, les mélangeurs vortex, les mélangeurs rotor-stators.
- 8- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce ladite mise en contact d'un silicate et d'un agent acidifiant est réalisée dans un mélangeur à jets

tangentiels, Hartridge-Roughton ou vortex, comprenant une chambre ayant au moins deux admissions tangentielles par lesquelles entrent séparément le silicate et l'agent acidifiant et une sortie axiale par laquelle sort le milieu réactionnel.

5 9- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que les deux admissions tangentielles sont situées symétriquement, et de manière opposée, par rapport à l'axe central de ladite chambre.

10 10- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la précipitation est réalisée de la manière suivante :

15 (i) on ajoute simultanément du silicate et de l'agent acidifiant dans ledit mélangeur rapide, de préférence en mode continu, le pH du milieu réactionnel (pH_1) étant compris entre 2 et 5,5, en particulier entre 2 et 5,

(ii) on introduit le milieu réactionnel issu de l'étape (i) dans au moins un réacteur agité, en particulier en mode semi-continu, le pH du milieu réactionnel (pH_2) dans le réacteur étant régulé entre 2 et 5,5, en particulier entre 2 et 5, de préférence avec $\text{pH}_2 \geq \text{pH}_1$,

20 (iii) on ajoute au milieu réactionnel, dans le réacteur agité, du silicate jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 7 et 10, en particulier entre 7,5 et 9,5,

25 (iv) on ajoute au milieu réactionnel, dans le réacteur agité, simultanément, du silicate et de l'agent acidifiant, de telle manière que le pH du milieu réactionnel soit maintenu entre 7 et 10, en particulier entre 7,5 et 9,5,

30 (v) on arrête l'addition du silicate tout en continuant l'addition de l'agent acidifiant dans le milieu réactionnel du réacteur agité jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel dans le réacteur agité inférieure à 6, de préférence comprise entre 3 et 5,5, par exemple comprise entre 3 et 5.

35 11- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que, dans l'étape (ii), afin de réguler le pH du milieu réactionnel (pH_2) dans le réacteur entre 2 et 5,5, en particulier entre 2 et 5, on ajoute, simultanément au milieu réactionnel issu de l'étape (i), de l'agent acidifiant ou, de préférence, du silicate ou un agent basifiant.

12- Procédé selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisé en ce que pH_1 et pH_2 sont compris entre 2,5 et 5, notamment entre 3 et 4,5, par exemple entre 3,5 et 4,5.

5

13- Procédé selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que $\text{pH}_2 \geq \text{pH}_1$.

14- Procédé selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que l'ensemble de la précipitation est réalisé entre 70 et 95 °C.

10

15- Procédé selon l'une des revendications 10 à 14, caractérisé en ce que la température du milieu réactionnel est comprise entre 70 et 86 °C lors des étapes (i) et (ii).

15

16- Procédé selon l'une des revendications 10 à 15, caractérisé en ce que la température du milieu réactionnel est portée, lors de l'étape (iii), à une valeur comprise entre 85 et 95 °C, puis maintenue à cette valeur au cours des étapes (iv) et (v).

20

17- Procédé selon l'une des revendications 10 à 16, caractérisé en ce que ledit mélangeur rapide est un mélangeur à jets tangentiels, Hartridge-Roughton ou vortex, comprenant une chambre ayant au moins deux admissions tangentielles par lesquelles entrent séparément le silicate et l'agent acidifiant et une sortie axiale par laquelle sort le milieu réactionnel, les deux admissions tangentielles étant de préférence situées symétriquement par rapport à l'axe central de ladite chambre

25

18- Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que le temps de passage dans la zone d'écoulement turbulent ou dans le mélangeur rapide est inférieur à 1 seconde, en particulier inférieur à 0,5 seconde, par exemple d'au plus 0,3 seconde.

30

19- Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que le séchage est effectué par atomisation.

35

20- Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que la séparation comprend une filtration effectuée au moyen d'un filtre presse.

21- Procédé selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que le séchage est effectué au moyen d'un atomiseur à buses.

- 5 22- Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que la séparation comprend une filtration effectuée au moyen d'un filtre sous-vide.

23- Procédé selon l'une des revendications 1 à 20 et 22, caractérisé en ce que le séchage est effectué au moyen d'un atomiseur à turbines.

10

24- Procédé selon l'une des revendications 10 à 23, caractérisé en ce que la silice précipitée obtenue possède :

- une surface spécifique CTAB (S_{CTAB}) comprise entre 40 et 525 m²/g,
- une surface spécifique BET (S_{BET}) comprise entre 45 et 550 m²/g,
- 15 - une largeur L_d ((d₈₄ - d₁₆)/d₅₀) de distribution de taille d'objets mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons d'au moins 0,91 et
- une répartition du volume poreux telle que le rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ est d'au moins 0,66.

- 20 25- Procédé selon l'une des revendications 10 à 23, caractérisé en ce que la silice précipitée obtenue possède :

- une surface spécifique CTAB (S_{CTAB}) comprise entre 40 et 525 m²/g,
- une surface spécifique BET (S_{BET}) comprise entre 45 et 550 m²/g,
- une largeur de distribution poreuse l_{dp} supérieure à 0,70, en particulier
- 25 supérieure à 0,80.

26- Procédé selon l'une des revendications 10 à 23, caractérisé en ce que la silice précipitée obtenue possède :

- une surface spécifique CTAB (S_{CTAB}) comprise entre 40 et 525 m²/g,
- 30 - une surface spécifique BET (S_{BET}) comprise entre 45 et 550 m²/g,
- une largeur $L'd$ ((d₈₄ - d₁₆)/d₅₀) de distribution de taille d'objets inférieure à 500 nm, mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons, d'au moins 0,95 et
- une répartition du volume poreux telle que le rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ est d'au
- 35 moins 0,71.

27- Procédé selon l'une des revendications 10 à 23, caractérisé en ce que la silice précipitée obtenue possède :

- une surface spécifique CTAB (S_{CTAB}) comprise entre 40 et 525 m²/g,
- une surface spécifique BET (S_{BET}) comprise entre 45 et 550 m²/g,
- une largeur L'd ((d₈₄ - d₁₆)/d₅₀) de distribution de taille d'objets inférieure à 500 nm, mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons,
- 5 d'au moins 0,90, en particulier d'au moins 0,92, et
- une répartition du volume poreux telle que le rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ est d'au moins 0,74.

10 28- Procédé selon l'une des revendications 10 à 27, caractérisé en ce que la silice précipitée obtenue présente une taille d'objets telle que le mode de la distribution granulométrique mesuré par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons réponde à la condition suivante :
Mode XDC (nm) $\geq (5320 / S_{CTAB} \text{ (m}^2\text{/g)}) + 8$.

15 29- Procédé selon l'une des revendications 10 à 28, caractérisé en ce que la silice précipitée obtenue possède :
- une surface spécifique CTAB (S_{CTAB}) comprise entre 60 et 330 m²/g, en particulier entre 80 et 290 m²/g,
- une surface spécifique BET (S_{BET}) comprise entre 70 et 350 m²/g, en particulier
20 entre 90 et 320 m²/g.

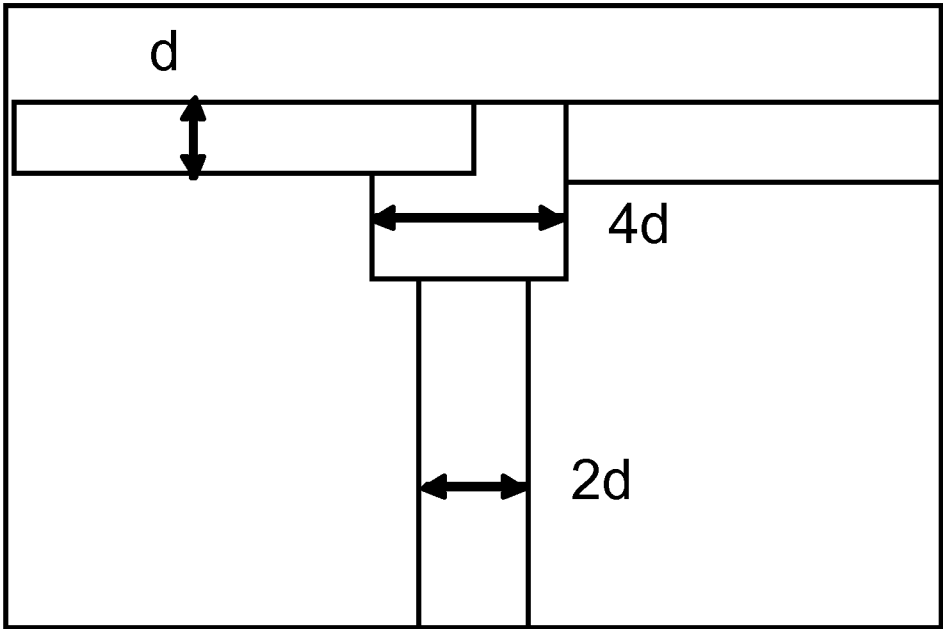
30- Procédé selon l'une des revendications 10 à 29, caractérisé en ce que la silice précipitée obtenue présente une surface spécifique CTAB (S_{CTAB}) comprise entre 90 et 230 m²/g et une surface spécifique BET (S_{BET}) comprise entre 110 et
25 270 m²/g.

31- Procédé selon l'une des revendications 10 à 30, caractérisé en ce que la silice précipitée obtenue se présente sous forme de billes sensiblement sphériques de taille moyenne d'au moins 80 μm .

30 32- Procédé selon l'une des revendications 10 à 30, caractérisé en ce que la silice précipitée obtenue se présente sous forme de poudre de taille moyenne d'au moins 15 μm .

35 33- Procédé selon l'une des revendications 10 à 30, caractérisé en ce que la silice précipitée obtenue se présente sous forme de granulés de taille d'au moins 1 mm.

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/064473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B33/187

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 3 034 914 A (LAGERSTROM GOSTA B) 15 May 1962 (1962-05-15) figure 1; examples 1,4,7	2-5,7, 18,22 6,8-17, 19-21, 23-33
X Y	GB 2 125 780 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 14 March 1984 (1984-03-14) page 3, line 19 - line 46; example 4	1,3,4 6,8-17, 19-21, 23-33
X Y	FR 1 140 609 A (BASF AG) 31 July 1957 (1957-07-31) page 2, column 2, line 53 - page 3, column 2, line 5	1,3-5 6,8-17, 19-21, 23-33
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 février 2008

Date of mailing of the international search report

25/02/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmitt, Ruth

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/064473

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 03/016387 A (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; DUREL OLIVIER [FR]; L) 27 February 2003 (2003-02-27) page 23 - page 35 -----	10-17, 19-21, 23-33
Y	WO 03/016215 A (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; VALERO REMI [FR]; HERNANDEZ JULIEN [FR]) 27 February 2003 (2003-02-27) page 3, line 1 - page 19, line 10 -----	10-17, 19-21, 23-33
Y	FR 2 880 351 A1 (RHODIA CHIMIE SOC PAR ACTIONS [FR]) 7 July 2006 (2006-07-07) page 7, line 4 - page 22, line 25 -----	10-17, 19-21, 23-30
Y	FR 1 307 158 A (PITTSBURGH PLATE GLASS CO) 19 October 1962 (1962-10-19) page 2, column 1, line 11 - column 2, line 17 page 2, column 2, line 49 - page 3, column 1, line 37; figures 1,2; example 1 -----	6,8,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/064473

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3034914	A	15-05-1962	DE 1222483 B GB 950446 A	11-08-1966 26-02-1964
GB 2125780	A	14-03-1984	DE 3324740 A1 JP 1459603 C JP 59013620 A JP 63006484 B	26-01-1984 28-09-1988 24-01-1984 10-02-1988
FR 1140609	A	31-07-1957	CH 341802 A GB 785779 A US 2871099 A	31-10-1959 06-11-1957 27-01-1959
WO 03016387	A	27-02-2003	BR 0211898 A CN 1541245 A EP 1423459 A1 JP 2005500420 T US 2005004297 A1	21-09-2004 27-10-2004 02-06-2004 06-01-2005 06-01-2005
WO 03016215	A	27-02-2003	BR 0211703 A CA 2457769 A1 CN 1541186 A EP 1419106 A1 JP 2005500238 T MX PA04001133 A TW 247725 B US 2005032965 A1	28-09-2004 27-02-2003 27-10-2004 19-05-2004 06-01-2005 20-05-2004 21-01-2006 10-02-2005
FR 2880351	A1	07-07-2006	EP 1831297 A2 WO 2006072704 A2	12-09-2007 13-07-2006
FR 1307158	A	19-10-1962	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2007/064473

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C01B33/187

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X Y	US 3 034 914 A (LAGERSTROM GOSTA B) 15 mai 1962 (1962-05-15) figure 1; exemples 1,4,7	2-5,7, 18,22 6,8-17, 19-21, 23-33
X Y	GB 2 125 780 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 14 mars 1984 (1984-03-14) page 3, ligne 19 - ligne 46; exemple 4	1,3,4 6,8-17, 19-21, 23-33
X Y	FR 1 140 609 A (BASF AG) 31 juillet 1957 (1957-07-31) page 2, colonne 2, ligne 53 - page 3, colonne 2, ligne 5	1,3-5 6,8-17, 19-21, 23-33
	----- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 février 2008

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/02/2008

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Schmitt, Ruth

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2007/064473

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'Indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 03/016387 A (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; DUREL OLIVIER [FR]; L) 27 février 2003 (2003-02-27) page 23 - page 35 -----	10-17, 19-21, 23-33
Y	WO 03/016215 A (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; VALERO REMI [FR]; HERNANDEZ JULIEN [FR]) 27 février 2003 (2003-02-27) page 3, ligne 1 - page 19, ligne 10 -----	10-17, 19-21, 23-33
Y	FR 2 880 351 A1 (RHODIA CHIMIE SOC PAR ACTIONS [FR]) 7 juillet 2006 (2006-07-07) page 7, ligne 4 - page 22, ligne 25 -----	10-17, 19-21, 23-30
Y	FR 1 307 158 A (PITTSBURGH PLATE GLASS CO) 19 octobre 1962 (1962-10-19) page 2, colonne 1, ligne 11 - colonne 2, ligne 17 page 2, colonne 2, ligne 49 - page 3, colonne 1, ligne 37; figures 1,2; exemple 1 -----	6,8,9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2007/064473

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3034914	A	15-05-1962	DE 1222483 B	11-08-1966
			GB 950446 A	26-02-1964
GB 2125780	A	14-03-1984	DE 3324740 A1	26-01-1984
			JP 1459603 C	28-09-1988
			JP 59013620 A	24-01-1984
			JP 63006484 B	10-02-1988
FR 1140609	A	31-07-1957	CH 341802 A	31-10-1959
			GB 785779 A	06-11-1957
			US 2871099 A	27-01-1959
WO 03016387	A	27-02-2003	BR 0211898 A	21-09-2004
			CN 1541245 A	27-10-2004
			EP 1423459 A1	02-06-2004
			JP 2005500420 T	06-01-2005
			US 2005004297 A1	06-01-2005
WO 03016215	A	27-02-2003	BR 0211703 A	28-09-2004
			CA 2457769 A1	27-02-2003
			CN 1541186 A	27-10-2004
			EP 1419106 A1	19-05-2004
			JP 2005500238 T	06-01-2005
			MX PA04001133 A	20-05-2004
			TW 247725 B	21-01-2006
			US 2005032965 A1	10-02-2005
FR 2880351	A1	07-07-2006	EP 1831297 A2	12-09-2007
			WO 2006072704 A2	13-07-2006
FR 1307158	A	19-10-1962	AUCUN	