(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
6 mars 2014 (06.03.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/033300 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C01B 33/193 (2006.01) *C09C 1/28* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/068104

(22) Date de dépôt international :
2 septembre 2013 (02.09.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1202348 31 août 2012 (31.08.2012) FR

(71) Déposant : **RHODIA OPERATIONS** [FR/FR]; Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeurs : **BOIVIN, Cédric**; 1, chemin des Escargots, F-69250 Neuville Sur Saone (FR). **GUY, Laurent**; 25, chemin des Iles, F-69140 Rillieux-la-Pape (FR). **PERIN, Eric**; Résidence Brouilly, Appt 18, 241, rue Robert Schuman, F-68400 Villefranche Sur Saone (FR). **LAMIRI, Kilani**; 1, rue Belestat, F-69210 L'Arbresle (FR).

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

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))*

(54) **Title** : NOVEL METHOD FOR PREPARING PRECIPITATED SILICAS, NOVEL PRECIPITATED SILICAS AND THEIR USES, IN PARTICULAR FOR STRENGTHENING POLYMERS

(54) **Titre** : NOUVEAU PROCEDE DE PREPARATION DE SILICES PRECIPITEES, NOUVELLES SILICES PRECIPITEES ET LEURS UTILISATIONS, NOTAMMENT POUR LE RENFORCEMENT DE POLYMERES

(57) **Abstract** : The invention concerns a novel method for preparing a precipitated silica, wherein: a silicate is reacted with an acidifying agent so as to obtain a precipitated silica suspension; the precipitated silica suspension is filtered in order to obtain a filter cake; the filter cake is subjected to a disintegration operation involving the addition of an aluminium compound; following the disintegration operation, a drying step is carried out. The invention is characterized in that, during or after the disintegration operation, a mixture of polycarboxylic acids is added to the filter cake. The invention also concerns novel precipitated silicas and their uses.

(57) **Abrégé** : L'invention concerne un nouveau procédé de préparation d'une silice précipitée, dans lequel : - on fait réagir un silicate avec un agent acidifiant, de manière à obtenir une suspension de silice précipitée, - on filtre ladite suspension de silice précipitée, de manière à obtenir un gâteau de filtration, - on soumet ledit gâteau de filtration à une opération de délitage comprenant l'addition d'un composé de l'aluminium, - après l'opération de délitage, on procède à une étape de séchage, caractérisé en ce qu'on ajoute au gâteau de filtration, au cours de ou après l'opération de délitage, un mélange d'acides polycarboxyliques. Elle est également relative à de nouvelles silices précipitées et à leurs utilisations.

WO 2014/033300 A1

NOUVEAU PROCEDE DE PREPARATION DE SILICES PRECIPITEES, NOUVELLES SILICES PRECIPITEES ET LEURS UTILISATIONS, NOTAMMENT POUR LE RENFORCEMENT DE POLYMERES

La présente invention concerne un nouveau procédé de préparation de silice précipitée, de nouvelles silices précipitées et leurs applications, telles que le renforcement des polymères.

Il est connu d'employer des charges blanches renforçantes dans les polymères, en particulier les élastomères, comme par exemple de la silice précipitée.

Le but de la présente invention est de proposer notamment une charge alternative pour les compositions de polymères leur procurant de manière avantageuse une réduction de leur viscosité et une amélioration de leurs propriétés dynamiques tout en conservant leurs propriétés mécaniques. Elle permet ainsi de manière avantageuse une amélioration du compromis hystérèse/renforcement.

La présente invention propose tout d'abord un nouveau procédé de préparation de silice précipitée mettant en œuvre, au cours de ou après l'opération de délitage, un mélange d'acides polycarboxyliques.

De manière générale, la préparation de silice précipitée s'effectue par réaction de précipitation d'un silicate, tel qu'un silicate de métal alcalin (silicate de sodium par exemple), avec un agent acidifiant (acide sulfurique par exemple), puis séparation par filtration, avec obtention d'un gâteau de filtration, de la silice précipitée obtenue, ensuite délitage dudit gâteau de filtration et enfin séchage (généralement par atomisation). Le mode de précipitation de la silice peut être quelconque : notamment, addition d'agent acidifiant sur un pied de cuve de silicate, addition simultanée totale ou partielle d'agent acidifiant et de silicate sur un pied de cuve d'eau ou de silicate.

L'un des objets de l'invention est un nouveau procédé de préparation d'une silice précipitée, dans lequel :

- on fait réagir au moins un silicate avec au moins un agent acidifiant, de manière à obtenir une suspension de silice précipitée,
- on filtre la suspension de silice précipitée obtenue, de manière à obtenir un gâteau de filtration,

- on soumet le gâteau de filtration, obtenu à l'issue de la filtration, à une opération de délitage comprenant l'addition d'un composé de l'aluminium,

- après l'opération de délitage, on procède de préférence à une étape de séchage (généralement par atomisation),

caractérisé en ce qu'on ajoute au gâteau de filtration, au cours de ou après l'opération de délitage, un mélange d'acides polycarboxyliques.

Selon l'invention, le gâteau de filtration est soumis à une opération de délitage pendant laquelle sont introduits un composé de l'aluminium et un mélange d'acides polycarboxyliques, ou après laquelle est introduit un mélange d'acides polycarboxyliques. Le mélange alors obtenu (suspension de silice précipitée) est de préférence ensuite séché (généralement par atomisation).

L'opération de délitage est une opération de fluidification ou liquéfaction, dans laquelle le gâteau de filtration est rendu liquide, la silice précipitée se retrouvant en suspension.

Dans deux premières variantes de l'invention, cette opération de délitage est réalisée en soumettant le gâteau de filtration à une action chimique par addition d'un composé de l'aluminium, par exemple de l'aluminate de sodium, et d'un mélange d'acides polycarboxyliques, de préférence couplée à une action mécanique (par exemple par passage dans un bac agité en continu ou dans un broyeur de type colloïdal) qui induit habituellement une réduction granulométrique de la silice en suspension. La suspension (en particulier aqueuse) obtenue après délitage présente une viscosité relativement faible.

Dans la première variante, au cours de l'opération de délitage, le composé d'aluminium et le mélange d'acides polycarboxyliques sont simultanément ajoutés (co-addition) au gâteau de filtration.

Dans la deuxième variante, au cours de l'opération de délitage, le composé d'aluminium est ajouté au gâteau de filtration préalablement à l'ajout du mélange d'acides polycarboxyliques.

Dans une troisième variante, cette opération de délitage est réalisée en soumettant le gâteau de filtration à une action chimique par addition d'un composé de l'aluminium, par exemple de l'aluminate de sodium, de préférence couplée à une action mécanique (par exemple par passage dans un bac agité en continu ou dans un broyeur de type colloïdal) qui induit habituellement une réduction granulométrique de la silice en suspension.

Dans cette troisième variante, on ajoute un mélange d'acides polycarboxyliques après l'opération de délitage, c'est-à-dire au gâteau de silice délité.

Le gâteau de filtration devant être soumis à l'opération de délitage peut être composé du mélange de plusieurs gâteaux de filtration, chacun desdits gâteaux étant obtenu par filtration d'une partie de la suspension de silice précipitée obtenue préalablement.

Selon l'invention, le mélange d'acides polycarboxyliques est de préférence un mélange d'acides dicarboxyliques et/ou tricarboxyliques, notamment un mélange d'au moins deux, de préférence d'au moins trois, acides dicarboxyliques et/ou tricarboxyliques, en particulier un mélange de trois acides dicarboxyliques et/ou tricarboxyliques.

De préférence, les acides dicarboxyliques et tricarboxyliques sont choisis parmi l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide éthylsuccinique, l'acide glutarique, l'acide méthylglutarique, l'acide oxalique, l'acide citrique.

De manière préférée, le mélange d'acides polycarboxyliques est un mélange d'acides dicarboxyliques, notamment un mélange d'au moins trois acides dicarboxyliques, en particulier un mélange de trois acides dicarboxyliques.

Selon une variante préférée de l'invention, le mélange d'acides polycarboxyliques utilisé dans l'invention comprend les acides suivants : acide adipique, acide glutarique et acide succinique. Par exemple, le mélange d'acides polycarboxyliques comprend 15 à 35 % en poids d'acide adipique, 40 à 60 % en poids d'acide glutarique et 15 à 25 % en poids d'acide succinique.

Le mélange d'acides polycarboxyliques selon cette variante préférée de l'invention peut être issu d'un procédé de fabrication de l'acide adipique.

Selon une autre variante préférée de l'invention, le mélange d'acides polycarboxyliques utilisé dans l'invention comprend les acides suivants : acide méthylglutarique, acide éthylsuccinique et acide adipique. Par exemple, le mélange d'acides polycarboxyliques comprend 60 à 96 % en poids d'acide méthylglutarique, 3,9 à 20 % en poids d'acide éthylsuccinique et 0,05 à 20 % en poids d'acide adipique.

De même, le mélange d'acides polycarboxyliques selon cette variante préférée de l'invention peut être issu d'un procédé de fabrication de l'acide adipique.

De manière avantageuse, le mélange d'acides polycarboxyliques selon cette variante préférée de l'invention peut être obtenu par hydrolyse acide, de

préférence par hydrolyse basique, d'un mélange de méthylglutaronitrile, d'éthylsuccinonitrile et d'adiponitrile issu du procédé de fabrication de l'adiponitrile par hydrocyanation du butadiène, l'adiponitrile étant un intermédiaire important pour la synthèse de l'hexaméthylène diamine.

Une partie ou la totalité des acides polycarboxyliques, en particulier des acides dicarboxyliques et/ou tricarboxyliques, du mélange employé selon l'invention peut être sous forme d'anhydride, d'ester, de sel (carboxylate) de métal alcalin (par exemple de sodium ou de potassium) ou de sel (carboxylate) d'ammonium.

Par exemple, le mélange d'acides polycarboxyliques peut être un mélange comprenant :

- de l'acide méthylglutarique (en particulier de 60 à 96 % en poids, par exemple de 90 à 95,5 % en poids),
- de l'anhydride éthylsuccinique (en particulier de 3,9 à 20 % en poids, par exemple de 3,9 à 9,7 % en poids),
- de l'acide adipique (en particulier de 0,05 à 20 % en poids, par exemple de 0,1 à 0,3 % en poids).

Le mélange d'acides polycarboxyliques peut également être un mélange comprenant :

- de l'acide méthylglutarique (en particulier de 10 à 50 % en poids, par exemple de 25 à 40 % en poids),
- de l'anhydride méthylglutarique (en particulier de 40 à 80 % en poids, par exemple de 55 à 70 % en poids),
- de l'anhydride éthylsuccinique (en particulier de 3,9 à 20 % en poids, par exemple de 3,9 à 9,7 %),
- de l'acide adipique (en particulier de 0,05 à 20 % en poids, par exemple de 0,1 à 0,3 % en poids).

Les mélanges utilisés selon l'invention peuvent éventuellement contenir des impuretés.

Les acides polycarboxyliques utilisés dans l'invention peuvent éventuellement être préneutralisés (notamment en les prétraitant avec une base, par exemple de type soude ou potasse) avant leur ajout au gâteau de filtration. Cela permet notamment de modifier le pH de la silice obtenue.

Les acides polycarboxyliques peuvent être employés sous forme de solution aqueuse.

De préférence, le composé de l'aluminium est choisi parmi les aluminates de métal alcalin. En particulier, le composé de l'aluminium est l'aluminate de sodium.

Selon l'invention, la quantité de composé de l'aluminium (en particulier l'aluminate de sodium) utilisé est généralement telle que le rapport composé de l'aluminium / quantité de silice exprimée en SiO_2 contenue dans le gâteau de filtration est compris entre 0,20 et 0,50 % en poids, de préférence entre 0,25 et 0,45 % en poids.

La quantité de mélange d'acides polycarboxyliques employée est en général telle que le rapport mélange d'acides polycarboxyliques / quantité de silice exprimée en SiO_2 contenue dans le gâteau de filtration (au moment de l'ajout du mélange d'acides polycarboxyliques) est compris entre 0,75 et 2 % en poids, de préférence entre 1 et 1,75 % en poids, en particulier entre 1,1 et 1,5 % en poids.

Dans l'invention, le gâteau de filtration peut éventuellement être lavé.

La silice précipitée ainsi obtenue après l'opération de délitage est ensuite séchée. Ce séchage peut se faire par 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 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 buses, et, lorsque la filtration est effectuée à l'aide d'un filtre sous vide, on utilise un atomiseur à turbines.

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

A l'issue de ce séchage, on peut éventuellement procéder à une étape de broyage sur le produit récupéré ; la silice précipitée susceptible d'être alors obtenue se présente 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 atomiseur à turbines) ou broyé tel qu'indiqué précédemment peut éventuellement être soumis à une étape 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 l'eau, suspension de silice...), une extrusion ou, de préférence, un compactage à sec. Lorsqu'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 précipitée susceptible d'être alors obtenue par cette étape d'agglomération se présente généralement sous la forme de granulés.

La présente invention a également pour objet un procédé particulier de préparation d'une silice précipitée du type comprenant la réaction de précipitation entre un silicate et 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 qu'il comprend les étapes successives suivantes :

- on réalise la réaction de précipitation de la manière suivante :
  (i) on forme un pied de cuve initial comportant au moins une partie de la quantité totale du silicate engagé dans la réaction et un électrolyte, la concentration en silicate (exprimée en SiO_2) dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 100 g/l et, de préférence, la concentration en électrolyte dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 19 g/l,
  (ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH du milieu réactionnel d'au moins 7,0, en particulier comprise entre 7 et 8,5,
  (iii) on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant, et, le cas échéant, simultanément la quantité restante du silicate,
- on filtre la suspension de silice obtenue,
- on soumet le gâteau de filtration obtenu à l'issue de la filtration à une opération de délitage comprenant l'addition d'un composé de l'aluminium,
- on sèche le gâteau de filtration ainsi obtenu, de préférence présentant un taux de matière sèche d'au plus 25 % en poids,

ledit procédé étant caractérisé en ce qu'on ajoute au gâteau de filtration, soit au cours de l'opération de délitage, soit après l'opération de délitage et avant l'étape de séchage, un mélange d'acides polycarboxyliques.

Ce qui est indiqué dans l'exposé ci-dessus au sujet de l'opération de délitage, de l'addition du mélange d'acides carboxyliques et des trois variantes du procédé s'applique au présent procédé selon l'invention.

Le choix de l'agent acidifiant et du silicate se fait d'une manière bien connue en soi.

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

L'agent acidifiant peut être dilué ou concentré ; sa normalité peut être comprise entre 0,4 et 36 N, par exemple entre 0,6 et 1,5 N.

En particulier, dans le cas où l'agent acidifiant est l'acide sulfurique, sa concentration peut être comprise entre 40 et 180 g/l, par exemple entre 60 et 130 g/l.

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

Le silicate peut présenter une concentration (exprimée en SiO_2) comprise entre 40 et 330 g/l, par exemple entre 60 et 300 g/l.

De manière préférée, on emploie, comme silicate, le silicate de sodium.

Dans le cas ou l'on utilise le silicate de sodium, celui-ci présente, en général, un rapport pondéral SiO_2/Na_2O compris entre 2 et 4, en particulier entre 2,4 et 3,9, par exemple entre 3,1 et 3,8.

On forme lors de l'étape (i) un pied de cuve qui comprend du silicate ainsi qu'un électrolyte. La quantité de silicate présente dans le pied de cuve initial ne représente avantageusement qu'une partie de la quantité totale de silicate engagée dans la réaction.

En ce qui concerne l'électrolyte contenu dans le pied de cuve initial (étape (i)), ce terme s'entend ici dans son acceptation 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 chargées ; on peut citer comme électrolyte un sel du groupe 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 de l'acide chlorhydrique ou, de préférence, le sulfate de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec de l'acide sulfurique.

Selon une caractéristique de ce procédé de préparation, la concentration en électrolyte dans le pied de cuve initiale est inférieure à 19 g/l, en particulier inférieure à 18 g/l, notamment inférieure à 17 g/l, par exemple inférieure à 15 g/l (tout en étant le plus souvent supérieure à 6 g/l).

Selon une autre caractéristique de ce procédé, la concentration en silicate (exprimée en SiO_2) dans le pied de cuve initial est inférieure à 100 g/l. De préférence, cette concentration est inférieure à 80 g/l, notamment à 70 g/l. En particulier, lorsque l'acide utilisé pour la neutralisation présente une concentration élevée, notamment supérieure à 70 %, il convient alors de travailler avec un pied de cuve initial de silicate dont la concentration en SiO_2 est inférieure à 80 g/l.

L'addition d'agent acidifiant dans l'étape (ii) entraîne une baisse corrélative du pH du milieu réactionnel et se fait jusqu'à ce qu'on atteigne une valeur du pH du milieu réactionnel d'au moins 7, en particulier comprise entre 7 et 8,5, par exemple comprise entre 7,5 et 8,5.

Une fois atteinte la valeur souhaitée de pH, et dans le cas d'un pied de cuve de départ ne comprenant qu'une partie de la quantité totale du silicate engagé, on procède alors avantageusement à une addition simultanée d'agent acidifiant et de la quantité restante de silicate dans l'étape (iii).

Cette addition simultanée est généralement réalisée de manière telle que la valeur du pH du milieu réactionnel soit constamment égale (à ± 0,1 près) à celle atteinte à l'issue de l'étape (ii).

Il peut être procédé à l'issue de l'étape (iii) et notamment après l'addition simultanée précitée, à un mûrissement du milieu réactionnel (suspension aqueuse) obtenu, au pH obtenu à l'issue de l'étape (iii), et en général sous agitation, par exemple pendant 2 à 45 minutes, en particulier pendant 3 à 30 minutes.

Il est enfin possible, aussi bien dans le cas d'un pied de cuve de départ ne comprenant qu'une partie de la quantité totale de silicate engagé que dans le cas d'un pied de cuve de départ comprenant la quantité totale de silicate engagé, après la précipitation, dans une étape ultérieure éventuelle, d'ajouter au milieu réactionnel une quantité supplémentaire d'agent acidifiant. Cette addition se fait généralement jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH compris entre 3 et 6,5, de préférence entre 4 et 6,5.

La température du milieu réactionnel est généralement comprise entre 75 et 97 °C, de préférence entre 80 et 96 °C.

Selon une variante de ce procédé de préparation, la réaction est effectuée à une température constante comprise entre 75 et 97 °C. Selon une autre variante de ce procédé, 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 de préférence entre 75 et 90 °C ; puis, on augmente la température en quelques minutes de préférence jusqu'à une valeur comprise entre 90 et 97 °C à laquelle elle est maintenue jusqu'à la fin de la réaction.

On obtient, à l'issue des étapes qui viennent d'être décrites, une bouillie de silice qui est ensuite séparée (séparation liquide-solide). Cette séparation comporte habituellement une filtration, suivie d'un lavage si nécessaire, effectuée au moyen de toute méthode convenable, par exemple au moyen d'un filtre à bande, d'un filtre sous vide ou, de préférence, d'un filtre presse.

Le gâteau de filtration est alors soumis à une opération de délitage comprenant l'addition d'un composé de l'aluminium. Conformément à l'exposé ci-dessus, on ajoute un mélange d'acides polycarboxyliques au cours de ou après l'opération de délitage.

Le gâteau de filtration délité est ensuite séché.

De préférence, dans ce procédé de préparation, la suspension de silice précipitée obtenue après l'opération de délitage doit présenter immédiatement avant son séchage un taux de matière sèche d'au plus 25 % en poids, notamment d'au plus 24 % en poids, en particulier d'au plus 23 % en poids, par exemple d'au plus 22 % en poids.

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

Lorsque le séchage est effectué à l'aide d'un atomiseur à buses, la silice précipitée susceptible d'être alors obtenue se présente habituellement sous forme de billes sensiblement sphériques. A l'issue de ce séchage, on peut éventuellement procéder à une étape de broyage sur le produit récupéré ; la silice précipitée susceptible d'être alors obtenue se présente généralement sous forme d'une poudre.

Lorsque le séchage est effectué à l'aide d'un atomiseur à turbines, la silice précipitée 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 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. Lorsqu'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 précipitée susceptible d'être alors obtenue par cette étape d'agglomération se présente généralement sous la forme de granulés.

L'invention est également relative aux silices précipitées obtenues ou susceptibles d'être obtenues par le procédé selon l'invention.

En général ces silices précipitées présentent à leur surface des molécules des acides polycarboxyliques employés et/ou des carboxylates correspondant aux acides polycarboxyliques employés.

La présente invention a en outre pour objet une silice précipitée aux caractéristiques particulières, notamment utilisable comme charge alternative pour les compositions de polymères leur procurant de manière avantageuse une réduction de leur viscosité et une amélioration de leurs propriétés dynamiques tout en conservant leurs propriétés mécaniques.

Dans l'exposé qui suit, la surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER – EMMET - TELLER décrite dans « The Journal of the American Chemical Society », Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme NF ISO 5794-1 annexe D (juin 2010). La surface spécifique CTAB est la surface externe, pouvant être déterminée selon la norme NF ISO 5794-1 annexe G (juin 2010).

La teneur en acide polycarboxylique + carboxylate correspondant notée (C), exprimée en carbone total, peut être mesurée à l'aide d'un analyseur carbone soufre comme l'Horiba EMIA 320 V2. Le principe de l'analyseur carbone soufre est basé sur la combustion d'un échantillon solide dans un flux d'oxygène dans un four à induction (réglé à environ 170 mA) et en présence d'accélérateurs de combustion (environ 2 grammes de tungstène (en particulier Lecocel 763-266) et environ 1 gramme de fer). L'analyse dure environ 1 minute.

Le carbone contenu dans l'échantillon à analyser (masse d'environ 0,2 gramme) se combine avec l'oxygène pour former CO_2, CO. On analyse ensuite ces gaz de décomposition par un détecteur infrarouge.

L'humidité de l'échantillon et l'eau produite lors de ces réactions d'oxydation est éliminée par passage sur une cartouche contenant un agent déshydratant : le perchlorate de magnésium afin de ne pas interférer sur la mesure infrarouge.

Le résultat est exprimé en pourcentage massique en élément Carbone.

La teneur en aluminium notée (Al) peut être déterminée par Fluorescence X dispersif en longueur d'onde par exemple avec un spectromètre Panalytical 2400

ou, de préférence, avec un spectromètre Panalytical MagixPro PW2540. Le principe de la méthode de mesure par Fluorescence X est le suivant :

- un broyage de la silice est nécessaire quand elle se présente sous forme de billes sensiblement sphériques (microperles) ou de granulés, jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène. Le broyage peut être réalisé avec un mortier en agate (broyage de 15 grammes de silice environ pendant une durée de 2 minutes) ou tout type de broyeur ne contenant pas d'aluminium,
- la poudre est analysée telle quelle dans une cuve de 40 mm de diamètre avec un film de polypropylène de 6 µm, sous atmosphère d'hélium, à un diamètre d'irradiation de 37 mm, et la quantité de silice analysée est de 9 cm^3. La mesure de la teneur en aluminium, qui nécessite au maximum 5 minutes, est obtenue à partir de la raie Kα (angle 2θ = 145°, cristal PE002, collimateur 550 µm, détecteur flux gazeux, tube en rhodium, 32 kV et 125 mA). L'intensité de cette raie est proportionnelle à la teneur en aluminium. On peut employer un étalonnage préalable réalisé au moyen d'une autre méthode de mesure, telle que l'ICP-AES (" Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy ").

La teneur en aluminium peut également être mesurée par toute autre méthode convenable, par exemple par ICP-AES après mise en solution dans l'eau en présence d'acide fluorhydrique.

La présence d'acide(s) polycarboxylique(s) sous la forme acide et/ou sous la forme carboxylate peut être établie par Infrarouge de surface ou ATR-diamant (Attenuated Total Reflection).

L'analyse Infrarouge de surface (par transmission) est réalisée sur un spectromètre Bruker Equinoxe 55 sur une pastille de produit pur. La pastille est obtenue après broyage de la silice telle quelle dans un mortier en agate et pastillage à 2 T/cm^2 pendant 10 secondes. Le diamètre de la pastille est de 17 mm. Le poids de la pastille est entre 10 et 20 mg. La pastille ainsi obtenue est placée dans l'enceinte sous vide secondaire (10^{-7} mbar) du spectromètre pendant une heure à température ambiante avant l'analyse par transmission. L'acquisition a lieu sous vide secondaire (conditions d'acquisition : de 400 cm^{-1} à 6000 cm^{-1} ; nombre de scans : 100 ; résolution : 2 cm^{-1}).

L'analyse par ATR-diamant, réalisée sur un spectromètre Bruker Tensor 27, consiste à déposer sur le diamant une pointe de spatule de silice préalablement broyée dans un mortier en agate, puis à exercer une pression. Le spectre Infrarouge est enregistré sur le spectromètre en 20 scans, de 650 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}. La résolution est de 4 cm^{-1}.

Le rapport noté (R) est déterminé par la relation suivante :

$$(R) = N \times \frac{\left[\left(100 \times {(C)}/{C_T}\right) \times M_{Al}\right]}{\left((Al) \times M_{Ac}\right)},$$

dans laquelle :

- *N* est le nombre moyen de fonction carboxylique par acide polycarboxylique (par exemple, si tous les acides polycarboxyliques sont des acides dicarboxyliques (respectivement tricarboxyliques), N est égal à 2 (respectivement à 3)),
- (C) et (Al) sont les teneurs telles que définies ci-dessus,
- C_T est la teneur en carbone des acides polycarboxyliques,
- M_{Al} est la masse moléculaire de l'aluminium,
- M_{Ac} est la masse moléculaire des acides polycarboxyliques.

La composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d est déterminée par chromatographie gazeuse inverse. Un broyage de la silice est en général nécessaire quand elle se présente sous forme de granulés, suivi par un tamisage par exemple à 106 µm - 250 µm.

La technique utilisée pour calculer la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d est la Chromatographie Gazeuse Inverse à Dilution Infinie (CGI-DI), à 110°C en utilisant une série d'alcanes (normaux) allant de 6 à 10 atomes de carbone, une technique basée sur la chromatographie gazeuse, mais où le rôle de la phase mobile et de la phase stationnaire (remplissage) sont inversés. Ici, la phase stationnaire dans la colonne est remplacée par le matériau (solide) à analyser, ici la silice précipitée. Quant à la phase mobile, elle est constituée par le gaz vecteur (hélium) et des molécules "sondes" choisies en fonction de leur capacité d'interaction. Les mesures sont réalisées successivement avec chaque molécule sonde. Pour chaque mesure, chaque molécule sonde est injectée dans la colonne, en très faible quantité (dilution infinie), en mélange avec du méthane. Le méthane est utilisé pour déterminer le t0, le temps mort de la colonne.

La soustraction de ce temps mort t0 au temps de rétention de la sonde injectée conduit au temps de rétention net (t_N) de celle-ci.

Ces conditions opératoires, propres à la dilution infinie, font que ces temps de rétention reflètent uniquement l'interactivité de l'échantillon vis-à-vis de ces molécules. Physiquement, t_N correspond au temps moyen que la molécule sonde a passé au contact de la phase stationnaire (le solide analysé). Pour chaque molécule sonde injectée, trois temps de rétention net t_N sont mesurés. La valeur

moyenne et l'écart-type correspondant sont utilisés pour déterminer les volumes de rétention spécifique (V_g^0) en s'appuyant sur la relation suivante (formule [1]).

$$V_g^0 = \frac{D_c t_N}{M_S} . \frac{273{,}15}{T} \qquad \text{formule [1]}$$

Ce dernier correspond au volume de gaz vecteur (ramené à 0°C) nécessaire pour éluer la molécule sonde pour 1 gramme de phase stationnaire (solide examiné). Cette grandeur standard permet de comparer les résultats quel que soit le débit de gaz vecteur et la masse de phase stationnaire utilisée. La formule [1] fait appel à : *Ms*, la masse de solide dans la colonne, *Dc* le débit de gaz vecteur et *T* la température de mesure.

Le volume de rétention spécifique est ensuite utilisé pour accéder à *ΔGa*, la variation d'enthalpie libre d'adsorption de la sonde, selon la formule [2], avec R la constante universelle des gaz parfaits (R = 8,314 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$), sur le solide contenu dans la colonne.

$$\Delta G_a = RT.Ln(V_g^0) \qquad \text{formule [2]}$$

Cette grandeur *ΔGa* est le point de départ pour la détermination de la composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d). Celle-ci est obtenue en traçant la droite représentant la variation d'enthalpie libre d'adsorption (*ΔGa*) en fonction du nombre de carbone n_c des sondes n-alcanes tel qu'indiqué dans le tableau ci-dessous.

Sondes n-alcanes	n_c
n-hexane	6
n-heptane	7
n-octane	8
n-nonane	9
n-décane	10

On peut alors déterminer la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d à partir de la pente *ΔGa(CH2)* de la droite des alcanes normaux, correspondant à l'enthalpie libre d'adsorption du groupe méthylène, obtenue pour une température de mesure de 110°C.

La composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d est alors reliée à l'enthalpie libre d'adsorption *ΔGa(CH2)* du groupe méthylène (méthode Dorris et Gray, *J. Colloid Interface Sci.*, 77 (180), 353-362) par la relation suivante :

$$\gamma_S^d = \frac{(\Delta G_a^{CH_2})^2}{4N_A^2 . a_{CH_2}^2 . \gamma_{CH_2}}$$

dans laquelle N_A est le nombre d'Avogadro (6,02.10^{23} mol^{-1}), a_{CH_2} l'aire occupée par un groupement méthylène adsorbée (0,06 nm^2) et γ_{CH_2} l'énergie de surface d'un solide constitué uniquement de groupe méthylène et déterminée sur le polyéthylène (35,6 mJ/m^2 à 20 °C).

La coordinence de l'aluminium est déterminée par RMN solide de l'aluminium.

La technique utilisée pour mesurer la reprise en eau consiste généralement à placer, dans des conditions d'humidité relative données et pendant une durée prédéfinie, l'échantillon de silice préalablement séché ; la silice s'hydrate alors, ce qui fait passer la masse de l'échantillon d'une valeur initiale m (à l'état séché) à une valeur finale m + dm. On désigne spécifiquement par « reprise en eau » d'une silice, en particulier dans toute la suite de l'exposé, le rapport dm/m (c'est-à-dire la masse d'eau intégrée à l'échantillon rapportée à la masse de l'échantillon à l'état sec) exprimé en pourcentage calculé pour un échantillon de silice soumis aux conditions suivantes lors de la méthode de mesure :

- séchage préliminaire : 8 heures, à 150 °C ;
- hydratation : 24 heures, à 20 °C, et sous une humidité relative de 70 %.

Le protocole expérimental mis en œuvre consiste à successivement :

- peser exactement environ 2 grammes de la silice à tester ;
- sécher pendant 8 heures la silice ainsi pesée dans une étuve réglée à une température de 105 °C ;
- déterminer la masse m de la silice obtenue à l'issue de ce séchage ;
- disposer pendant 24 heures, à 20 °C, la silice séchée dans un récipient fermé tel qu'un dessicateur contenant un mélange eau / glycérine, de façon à ce que l'humidité relative du milieu fermé soit de 70 % ;
- déterminer la masse (m + dm) de la silice obtenue suite à ce traitement de 24 heures à 70 % d'humidité relative, la mesure de cette masse étant effectuée immédiatement après avoir sorti la silice du dessicateur, de manière à éviter une variation de la masse de la silice sous l'influence du changement d'hygrométrie entre le milieu à 70 % d'humidité relative et l'atmosphère du laboratoire.

Les volumes poreux et diamètres de pores sont mesurés par porosimétrie au mercure (Hg), à l'aide d'un porosimètre MICROMERITICS Autopore 9520, et sont calculés par la relation de WASHBURN avec un angle de contact théta égal à 130° et une tension superficielle gamma égale à 484 Dynes/cm (norme

DIN 66133). La préparation de chaque échantillon se fait comme suit : chaque échantillon est préalablement séché pendant 2 heures en étuve à 200 °C.

L'aptitude à la dispersion et à la désagglomération des silices peut être quantifiée au moyen du test spécifique de désagglomération ci-dessous.

On effectue une mesure granulométrique (par diffraction laser), 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 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 HELIOS/BF (équipé d'une lentille optique de type R3 (0,9 - 175 µm)), en mettant en œuvre la théorie de Fraunhofer.

On introduit 2 grammes (+/- 0,1 gramme) de silice dans un bécher de 50 ml (hauteur : 7,5 cm et diamètre : 4,5 cm) et l'on complète à 50 grammes par ajout de 48 grammes (+/- 0,1 gramme) d'eau permutée. On obtient ainsi une suspension aqueuse à 4 % de silice.

On procède ensuite à la désagglomération sous ultra-sons comme suit : on appuie sur le bouton « TIMER » du sonificateur et on ajuste le temps à 5 minutes et 30 secondes. On ajuste l'amplitude de la sonde (correspondant à la puissance nominale) à 80 %, puis la sonde à ultra-sons est plongée sur 5 centimètres dans la suspension de silice contenue dans le bécher. On allume alors la sonde à ultra-sons et la désagglomération est effectuée pendant 5 minutes et 30 secondes à 80 % d'amplitude de la sonde.

On réalise ensuite la mesure granulométrique en introduisant dans la cuve du granulomètre un volume V (exprimé en ml) de la suspension, ce volume V étant tel que l'on atteigne sur le granulomètre 8 % de densité optique.

Le diamètre médian $Ø_{50}$, après désagglomération aux ultra-sons, est tel que 50 % des particules en volume ont une taille inférieure à $Ø_{50}$ et 50 % ont une taille supérieure à $Ø_{50}$. La valeur du diamètre médian $Ø_{50}$ que l'on obtient est d'autant plus faible que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée.

On peut également déterminer le rapport (10 x V / densité optique de la suspension détectée par le granulomètre), cette densité optique correspondant à la valeur réelle détectée par le granulomètre lors de l'introduction de la silice.

Ce rapport (facteur de désagglomération F_D) est indicatif du taux de particules de taille inférieure à 0,1 µm qui ne sont pas détectées par le

granulomètre. Ce rapport est d'autant plus élevé que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée.

Le pH est mesuré selon la méthode suivante dérivant de la norme ISO 787/9 (pH d'une suspension à 5 % dans l'eau) :

Appareillage :

- pHmètre étalonné (précision de lecture au 1/100^{e})
- électrode de verre combinée
- bécher de 200 mL
- éprouvette de 100 mL
- balance de précision à 0,01 g près.

Mode opératoire :

5 grammes de silice sont pesées à 0,01 gramme près dans le bécher de 200 mL. 95 mL d'eau mesurés à partir de l'éprouvette graduée sont ensuite ajoutés à la poudre de silice. La suspension ainsi obtenue est agitée énergiquement (agitation magnétique) pendant 10 minutes. La mesure du pH est alors effectuée.

La silice précipitée selon l'invention est caractérisée en ce qu'elle possède :

- une surface spécifique BET comprise entre 45 et 550 m^2/g, notamment entre 70 et 370 m^2/g, en particulier entre 80 et 300 m^2/g,
- une teneur (C) en acide polycarboxylique + carboxylate correspondant, exprimée en carbone total, d'au moins 0,15 % en poids, notamment d'au moins 0,20 % en poids,
- une teneur en aluminium (Al) d'au moins 0,20 % en poids, notamment d'au moins 0,25 % en poids.

La silice précipitée selon l'invention peut notamment présenter une surface spécifique BET comprise entre 100 et 240 m^2/g, en particulier entre 120 et 190 m^2/g, par exemple entre 130 et 170 m^2/g.

La silice précipitée selon l'invention peut notamment présenter une teneur (C) en acide polycarboxylique + carboxylate correspondant, exprimée en carbone total, d'au moins 0,25 % en poids, en particulier d'au moins 0,30 % en poids, par exemple d'au moins 0,35 % en poids, voire d'au moins 0,45 % en poids.

La silice précipitée conforme à l'invention peut notamment présenter une teneur en aluminium (Al) d'au moins 0,30 % en poids, en particulier d'au moins 0,33 % en poids. Elle présente généralement une teneur en aluminium (Al)

inférieure à 1 % en poids, en particulier d'au plus 0,50 % en poids, par exemple d'au plus 0,45 % en poids.

La présence des acides polycarboxyliques et/ou des carboxylates correspondants aux acides polycarboxyliques à la surface de la silice selon l'invention peut être illustrée par la présence d'épaulements caractéristiques des liaisons C-O et C=O, visibles sur les spectres Infrarouge, obtenus notamment par Infrarouge de surface (transmission) ou ATR-diamant (en particulier entre 1540 et 1590 cm^{-1} et entre 1380 et 1420 cm^{-1} pour C-O, et entre 1700 et 1750 cm^{-1} pour C=O).

En général la silice précipitée selon l'invention présente à sa surface des molécules des acides polycarboxyliques des mélanges précités et/ou des carboxylates correspondant aux acides polycarboxyliques des mélanges précités.

Par exemple, elle peut présenter à sa surface :

- des molécules d'acide adipique sous forme acide et/ou sous forme carboxylate,

et

- des molécules d'acide glutarique sous forme acide et/ou sous forme carboxylate,

et

- des molécules d'acide succinique sous forme acide et/ou sous forme carboxylate.

Par exemple, elle peut présenter à sa surface :

- des molécules d'acide méthylglutarique sous forme acide et/ou sous forme carboxylate,

et

- des molécules d'acide éthylsuccinique sous forme acide et/ou sous forme carboxylate,

et

- des molécules d'acide adipique sous forme acide et/ou sous forme carboxylate.

En général, la silice précipitée selon l'invention possède une surface spécifique CTAB comprise entre 40 et 525 m^2/g, notamment entre 70 et 350 m^2/g, en particulier entre 80 et 310 m^2/g, par exemple entre 100 et 240 m^2/g. Elle peut être notamment comprise entre 130 et 200 m^2/g, par exemple entre 140 et 190 m^2/g.

En général, la silice précipitée selon l'invention présente un rapport surface spécifique BET/surface spécifique CTAB compris entre 0,9 et 1,2, c'est-à-dire qu'elle présente une faible microporosité.

De préférence, la silice précipitée selon l'invention possède un rapport (R) compris entre 0,4 et 3,5, notamment entre 0,4 et 2,5. Ce rapport (R) peut également être compris entre 0,5 et 3,5, notamment entre 0,5 et 2,5, en particulier compris entre 0,5 et 2, par exemple entre 0,8 et 2, voire entre 0,8 et 1,8, ou entre 0,8 et 1,6.

De préférence, la silice précipitée selon l'invention présente une composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d inférieure à 43 mJ/m^2, en particulier inférieure à 42 mJ/m^2.

Elle peut présenter une composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d d'au moins 40 mJ/m^2 et inférieure à 43 mJ/m^2, en particulier comprise strictement entre 40 et 43 mJ/m^2, par exemple comprise strictement entre 40 et 42 mJ/m^2.

De manière préférée, elle présente une composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d inférieure à 40 mJ/m^2, en particulier inférieure à 35 mJ/m^2.

En outre, la silice précipitée selon l'invention peut posséder une répartition de la coordinence de l'aluminium spécifique, déterminée par RMN solide de l'aluminium. En général, au plus 85 % en nombre, notamment au plus 80 % en nombre, en particulier entre 70 et 85 % en nombre, par exemple entre 70 et 80 % en nombre, des atomes d'aluminium de la silice selon l'invention, peuvent présenter une coordinence tétraédrique, c'est-à-dire peuvent être en site tétraédrique. En particulier entre 15 et 30 % en nombre, par exemple entre 20 et 30 % en nombre, des atomes d'aluminium de la silice selon l'invention, peuvent présenter une coordinence pentaédrique et octaédrique, c'est-à-dire peuvent être en site pentaédrique ou octaédrique.

La silice précipitée selon l'invention peut présenter une reprise en eau supérieure à 6 %, en particulier supérieure à 7 %, notamment supérieure à 7,5 %, par exemple supérieur à 8 %, voire supérieure à 8,5 %.

En général, la silice précipitée selon l'invention présente une aptitude à la dispersion (notamment dans les élastomères) et à la désagglomération élevée.

La silice précipitée selon l'invention peut présenter un diamètre $Ø_{50}$, après désagglomération aux ultra-sons d'au plus 5 µm, de préférence d'au plus 4 µm, notamment compris entre 3,5 et 2,5 µm.

La silice précipitée selon l'invention peut présenter un facteur de désagglomération aux ultra-sons F_D supérieur à 5,5 ml, en particulier supérieur à 7,5 ml, par exemple supérieur à 12 ml.

Un autre paramètre de la silice précipitée selon l'invention peut résider dans la distribution, ou répartition, de son volume poreux, et notamment dans la distribution du volume poreux qui est généré par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å. Ce dernier volume correspond au volume poreux utile des charges employées dans le renforcement des élastomères. En général, l'analyse des porogrammes montre que cette silice, aussi bien sous forme de billes sensiblement sphériques (microperles), de poudre ou de granulés, possède de préférence une distribution poreuse telle que le volume poreux généré par les pores dont les diamètre est compris entre 175 et 275 Å (V2) représente au moins 50 %, en particulier au moins 55 %, notamment entre 55 et 65 %, par exemple entre 55 et 60 % du volume poreux généré par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å (V1). Lorsque la silice précipitée selon l'invention se présente sous forme de granulés, elle peut éventuellement posséder une distribution poreuse telle que le volume poreux généré par les pores dont les diamètre est compris entre 175 et 275 Å (V2) représente au moins 60 % du volume poreux généré par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å (V1).

La silice précipitée selon l'invention présente, de préférence, un pH compris entre 3,5 et 7,5, de manière encore plus préférée entre 4 et 7, en particulier entre 4,5 et 6.

L'état physique dans lequel se présente la silice précipitée selon l'invention peut être quelconque, c'est-à-dire qu'elle peut se présenter sous forme de billes sensiblement sphériques (microperles), de poudre ou de granulés.

Elle peut ainsi se présenter sous forme de billes sensiblement sphériques de taille moyenne d'au moins 80 µm, de préférence d'au moins 150 µm, en particulier comprise entre 150 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 %.

Elle peut également se présenter sous forme de poudre de taille moyenne d'au moins 3 µm, en particulier d'au moins 10 µm, de préférence d'au moins 15 µm.

Elle peut se présenter sous forme de granulés (en général de forme sensiblement parallélépipédique) de taille d'au moins 1 mm, par exemple comprise entre 1 et 10 mm, notamment selon l'axe de leur plus grande dimension.

La silice selon l'invention est de préférence obtenue par le procédé décrit précédemment, notamment le procédé particulier de préparation.

De manière avantageuse, les silices précipitées selon la présente invention ou (susceptibles d'être) obtenues par le procédé selon l'invention précédemment décrit confèrent aux compositions de polymère(s) (élastomère(s)) dans lesquelles elles sont introduites, un compromis de propriétés très satisfaisant, notamment une réduction de leur viscosité et de préférence une amélioration de leurs propriétés dynamiques tout en conservant leurs propriétés mécaniques. Elles permettent ainsi de manière avantageuse une amélioration du compromis mise en œuvre / renforcement / propriétés hystérétiques. De manière préférée, elles présentent une bonne aptitude à la dispersion et à la désagglomération dans les compositions de polymère(s) (élastomère(s)).

Les silices précipitées selon la présente invention ou (susceptibles d'être) obtenues par le procédé selon l'invention précédemment décrit peuvent être utilisées dans de nombreuses applications.

Elles peuvent être employées par exemple comme support de catalyseur, comme absorbant de matières actives (en particulier support de liquides, notamment utilisés dans l'alimentation, tels que les vitamines (vitamine E), le chlorure de choline), dans des compositions de polymère(s), notamment d'élastomère(s), de silicone(s), comme agent viscosant, texturant ou anti-mottant, comme élément pour séparateurs de batteries, comme additif pour dentifrice, pour béton, pour papier.

Cependant, elles trouvent une application particulièrement intéressante dans le renforcement des polymères, naturels ou synthétiques.

Les compositions de polymère(s) dans lesquelles elles peuvent être employées, notamment à titre de charge renforçante, sont en général à base d'un ou plusieurs polymères ou copolymères (notamment bipolymères ou terpolymères), en particulier d'un ou plusieurs élastomères, présentant, de

préférence, au moins une température de transition vitreuse comprise entre -150 et +300 °C, par exemple entre -150 et + 20 °C.

A titre de polymères possibles, on peut mentionner notamment les polymères diéniques, en particulier les élastomères diéniques.

Par exemple, on peut utiliser les polymères ou copolymères (notamment bipolymères ou terpolymères) dérivant de monomères aliphatiques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation (tels que, notamment, l'éthylène, le propylène, le butadiène, l'isoprène, le styrène, l'acrylonitrile, l'isobutylène, l'acétate de vinyle), le polyacrylate de butyle, ou leurs mélanges ; on peut également citer les élastomères silicones, les élastomères fonctionnalisés, par exemple par des groupements chimiques disposés tout le long de la chaîne macromoléculaire et/ou en une ou plusieurs de ses extrémités (par exemple par des fonctions susceptibles de réagir avec la surface de la silice) et les polymères halogénés. On peut mentionner les polyamides.

Le polymère (copolymère) peut être un polymère (copolymère) en masse, un latex de polymère (copolymère) ou bien une solution de polymère (copolymère) dans l'eau ou dans tout autre liquide dispersant approprié.

A titre d'élastomères diéniques, on peut mentionner par exemple les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes (IR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, ou leurs mélanges, et en particulier les copolymères de styrène-butadiène (SBR, notamment ESBR (émulsion) ou SSBR (solution)), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR), les terpolymères éthylène-propylène-diène (EPDM) ainsi que les polymères fonctionnalisés associés (présentant par exemple des groupements polaires pendant ou en bout de chaine et pouvant interagir avec la silice).

On peut également citer le caoutchouc naturel (NR) et le caoutchouc naturel epoxydé (ENR).

Les compositions de polymère(s) peuvent être vulcanisées au soufre (on obtient alors des vulcanisats) ou réticulées notamment aux peroxydes ou autres systèmes de réticulation (par exemple diamines ou résines phénoliques).

En général, les compositions de polymère(s) comprennent en outre au moins un agent de couplage (silice/polymère) et/ou au moins un agent de recouvrement ; elles peuvent également comprendre, entre autres, un agent anti-oxydant.

On peut notamment utiliser comme agents de couplages, à titre d'exemples non limitatifs, des silanes polysulfurés, dits « symétriques » ou « asymétriques » ; on peut citer plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures,

trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C_1-C_4)-alkyl(C_1-C_4)silyl-alkyl(C_1-C_4)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-(triméthoxysilyl)propyl) ou les polysulfures de bis(3-(triéthoxysilyl)propyl), tels que le tétrasulfure de triéthoxysilylpropyle. On peut également citer le tétrasulfure de monoéthoxydiméthylsilylpropyle. On peut également citer des silanes à fonction thiols masqués ou non.

L'agent de couplage peut être préalablement greffé sur le polymère.

Il peut être également employé à l'état libre (c'est-à-dire non préalablement greffé) ou greffé à la surface de la silice. Il en est de même de l'éventuel agent de recouvrement.

A l'agent de couplage peut éventuellement être associé un « activateur de couplage » approprié, c'est-à-dire un composé qui, mélangé avec cet agent de couplage, augmente l'efficacité de ce dernier.

La proportion en poids de silice dans la composition de polymère(s) peut varier dans une gamme assez large. Elle représente habituellement 10 à 200 %, en particulier 20 à 150 %, notamment 20 à 80 % (par exemple 30 à 70 %) ou 80 à 120 % (par exemple 90 à 110 %), de la quantité du (des) polymère(s).

La silice selon l'invention peut avantageusement constituer la totalité de la charge inorganique renforçante, et même la totalité de la charge renforçante, de la composition de polymère(s).

Cependant, à cette silice selon l'invention peut être éventuellement associée au moins une autre charge renforçante, comme en particulier une silice hautement dispersible commerciale telle que par exemple la Z1165MP, la Z1115MP, une silice précipitée traitée (par exemple « dopée » à l'aide d'un cation comme l'aluminium) ; une autre charge inorganique renforçante telle que par exemple l'alumine, voire même une charge organique renforçante, notamment du noir de carbone (éventuellement recouvert d'une couche inorganique, par exemple de silice). La silice selon l'invention constitue alors de préférence au moins 50 %, voire au moins 80 % en poids de la totalité de la charge renforçante.

On peut citer, comme exemples non limitatifs d'articles finis comprenant au moins une (en particulier à base) desdites compositions de polymère(s) décrites précédemment (notamment à base des vulcanisats mentionnés ci-dessus), les semelles de chaussures (de préférence en présence d'un agent de couplage (silice/polymère), par exemple le tétrasulfure de triéthoxysilylpropyle), les revêtements de sols, les barrières aux gaz, les matériaux ignifugeants et également les pièces techniques telles que les galets de téléphériques, les joints d'appareils électroménagers, les joints de conduites de liquides ou de gaz, les

joints de système de freinage, les tuyaux (flexibles), les gaines (notamment les gaines de câbles), les câbles, les supports de moteur, les séparateurs de batterie, les bandes de convoyeur, les courroies de transmissions, ou, de préférence, les pneumatiques, en particulier les bandes de roulement de pneumatiques (notamment pour véhicules légers ou pour véhicules poids lourds (camions par exemple)).

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

EXEMPLES

EXEMPLE 1

La suspension de silice précipitée utilisée est un slurry (bouillie) de silice, obtenu à l'issue de la réaction de précipitation lors du procédé de préparation de la silice Z1165MP.

La suspension de silice (1396 litres) est filtrée et lavée sur un filtre-presse puis est soumise à un compactage à une pression de 5,5 bars sur le même filtre. Le gâteau de silice qui en résulte présente un extrait sec de 23 % en poids.

Préalablement à l'opération de délitage, on prépare une solution d'AGS (mélange d'acides adipique, glutarique, succinique) à 100 g/l par solubilisation dans de l'eau (à 35 °C), sous agitation, d'AGS en écailles (26 % en poids d'acide adipique, 52 % en poids d'acide glutarique, 21 % en poids d'acide succinique, 1 % autres).

On fait subir au gâteau obtenu à l'étape de filtration une opération de délitage dans un réacteur fortement agité continu (pendant 3 heures environ) avec ajout simultané au gâteau de 2270 grammes d'une solution d'aluminate de sodium (rapport pondéral Al/SiO_2 de 0,33 %) et de 10557 grammes de la solution d'AGS à 100 g/l (rapport pondéral AGS/SiO_2 de 1,1 %).

Ce gâteau délité (ayant un extrait sec de 22 % en poids) est ensuite séché au moyen d'un atomiseur à buses en pulvérisant le gâteau délité au travers d'une buse de 1,5 mm avec une pression de 25 bars sous les conditions moyennes de débit et de températures suivantes :

Température d'entrée moyenne : 558 °C
Température de sortie moyenne : 157 °C
Débit moyen : 214 l/h.

Les caractéristiques de la silice S1 obtenue (sous forme de billes sensiblement sphériques) sont alors les suivantes :

BET (m^2/g)	147
Teneur en acide polycarboxylique + carboxylate (C) (%)	0,35
Teneur en aluminium (Al) (%)	0,33
Rapport (R)	1,0
CTAB (m^2/g)	155
γ_s^d (mJ/m^2)	32,9
$Ø_{50}$ (µm) après désagglomération aux ultra-sons	2,8
Fd après désagglomération aux ultra-sons	14,0
V2/V1 (%)	62
pH	5,8

EXEMPLE 2

Dans un mélangeur interne de type Brabender (380 ml), on prépare les compositions élastomériques dont la constitution, exprimée en partie en poids pour 100 parties d'élastomères (pce), est indiquée dans le tableau I ci-dessous :

Tableau I

Composition	Témoin 1	Composition 1
SBR (1)	103	103
BR (1)	25	25
Silice 1 (2)	80	
Silice S1 (3)		80
Agent de couplage (4)	6,4	6,4
Noir de carbone (N330)	3,0	3,0
Plastifiant (5)	7	7
ZnO	2,5	2,5
Acide stéarique	2	2
Antioxydant (6)	1,9	1,9
DPG (7)	1,5	1,5

CBS (8)	2	2
Soufre	1,1	1,1

(1) SBR solution (Buna VSL5025-2 de la société Lanxess) avec 50+/-4% de motifs vinyl ; 25+/-2% de motifs styrène ; Tg voisin de –20°C ; 100 phr de SBR étendu avec 37,5+/-2,8 % en poids d'huile / BR (Buna CB 25 de la Société Lanxess)

(2) Silice Z1165 MP de la Société Rhodia

(3) Silice S1 selon la présente invention (délitage avec addition simultanée d'aluminate de sodium et d'un mélange d'acides AGS (Adipique-Glutarique-Succinique) (exemple 1 ci-dessus))

(4) TESPT (LUVOMAXX TESPT de la société LEHVOSS France sarl)

(5) Nytex 4700 de la société Nynas

(6) N-1,3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine (Santoflex 6-PPD de la société Flexsys)

(7) Diphénylguanidine (Rhénogran DPG-80 de la société RheinChemie)

(8) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (Rhénogran CBS-80 de la société RheinChemie)

La silice Z1165 MP présente les caractéristiques suivantes :

BET (m^2/g)	161
Teneur en acide polycarboxylique + carboxylate (C) (%)	0,00
Teneur en aluminium (Al) (%)	0,30
Rapport (R)	0
CTAB (m^2/g)	155
γ_s^d (mJ/m^2)	48,7
Reprise en eau (%)	9,4

Procédé de préparation des compositions élastomériques :

Le procédé de préparation des compositions de caoutchouc est conduit en deux phases de préparation successives. Une première phase consiste dans une phase de travail thermomécanique à haute température. Elle est suivie d'une seconde phase de travail mécanique à des températures inférieures à 110°C. Cette phase permet l'introduction du système de vulcanisation.

La première phase est réalisée au moyen d'un appareil de mélangeage, type mélangeur interne de marque Brabender (capacité de 380 ml). Le coefficient

de remplissage est de 0,6. La température initiale et la vitesse des rotors sont fixées à chaque fois de manière à atteindre des températures de tombée de mélange voisines de 140-160°C.

Décomposée ici en deux passes, la première phase permet d'incorporer dans une première passe, les élastomères puis la charge renforçante (introduction fractionnée) avec l'agent de couplage et l'acide stéarique. Pour cette passe, la durée est comprise entre 4 et 10 minutes.

Après refroidissement du mélange (température inférieure à 100°C), une seconde passe permet d'incorporer l'oxyde de zinc et les agents protecteurs/antioxydants (6-PPD notamment). La durée de cette passe est comprise entre 2 et 5 minutes.

Après refroidissement du mélange (température inférieure à 100°C), la seconde phase permet l'introduction du système de vulcanisation (soufre et accélérateurs, comme le CBS). Elle est réalisée sur un mélangeur à cylindres, préchauffé à 50°C. La durée de cette phase est comprise entre 2 et 6 minutes.

Chaque mélange final est ensuite calandré sous la forme de plaques d'épaisseur 2-3 mm.

Sur ces mélanges obtenus dits crus, une évaluation de leurs propriétés rhéologiques permet d'optimiser la durée et la température de vulcanisation.

Ensuite, les propriétés mécaniques et dynamiques des mélanges vulcanisés à l'optimum de cuisson (T98) sont mesurées.

Propriétés rhéologiques

- Viscosité des mélanges crus :

La consistance Mooney est mesurée sur les compositions à l'état cru à 100°C au moyen d'un rhéomètre MV 2000 ainsi que la détermination du taux de relaxation de contrainte Mooney selon la norme NF ISO 289.

La valeur du couple lue au bout de 4 minutes après un préchauffage d'une minute (Mooney Large (1+4) – à 100°C) est indiquée dans le tableau II. Le test est réalisé après confection des mélanges crus puis après un vieillissement durant 3 semaines à une température de 23 +/- 3°C.

Tableau II

Références		Témoin 1	Composition 1
ML (1+4) – 100°C	Initial	79	71
Relaxation Mooney	Initial	0,312	0,339
ML (1+4) – 100°C	Après 3 semaines (23 +/- 3°C)	93	77
Relaxation Mooney	Après 3 semaines (23 +/- 3°C)	0,258	0,309

On constate que la silice S1 de la présente invention (Composition 1) permet une réduction conséquente de la viscosité à cru initiale, par rapport à la valeur du mélange avec la référence (Témoin 1).

On constate également que la silice S1 de la présente invention (Composition 1) permet de conserver l'avantage en viscosité à cru réduite, par rapport à la valeur du mélange avec la référence (Témoin 1), après 3 semaines de stockage.

Ce type de comportement dans le temps est très utile pour l'homme de l'art dans le cas de la mise en œuvre de mélanges caoutchouc contenant de la silice.

- Rhéométrie des compositions :

Les mesures sont réalisées sur les compositions à l'état cru. On a porté dans le tableau III les résultats concernant le test de rhéologie qui est conduit à 160°C au moyen d'un rhéomètre ODR MONSANTO selon la norme NF ISO 3417.

Selon ce test, la composition à tester est placée dans la chambre d'essai régulée à la température de 160°C durant 30 minutes, et on mesure le couple résistant, opposé par la composition, à une oscillation de faible amplitude (3°) d'un rotor biconique inclus dans la chambre d'essai, la composition remplissant complètement la chambre considérée.

A partir de la courbe de variation du couple en fonction du temps, on détermine :

- le couple minimum (Cmin) qui reflète la viscosité de la composition à la température considérée ;

- le couple maximum (Cmax) ;

- le delta-couple (ΔC = Cmax – Cmin) qui reflète le taux de réticulation entraîné par l'action du système de réticulation et, s'il y a lieu, des agents de couplage ;

- le temps T98 nécessaire pour obtenir un état de vulcanisation correspondant à 98 % de la vulcanisation complète (ce temps est pris comme optimum de vulcanisation) ;

- et le temps de grillage TS2 correspondant au temps nécessaire pour avoir une remontée de 2 points au dessus du couple minimum à la température considérée (160°C) et qui reflète le temps pendant lequel il est possible de mettre en œuvre les mélanges crus à cette température sans avoir d'initiation de la vulcanisation (le mélange durcit à partir de TS2).

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau III.

Tableau III

Compositions	Témoin 1	Composition 1
Cmin (dN.m)	17,0	15,5
Cmax (dN.m)	56,0	61,7
Delta couple (dN.m)	39,0	46,2
TS2 (min)	5,8	6,9
T98 (min)	26,2	26,6

L'utilisation de la silice S1 de la présente invention (Composition 1) permet de réduire la viscosité minimale (signe d'une amélioration de la viscosité à cru) par rapport à la référence (Témoin 1) sans pénaliser le comportement en vulcanisation.

Propriétés mécaniques des vulcanisats :

Les mesures sont réalisées sur les compositions vulcanisées à l'optimum (T98) pour une température de 160°C.

Les essais de traction uni-axiale sont réalisés conformément aux indications de la norme NF ISO 37 avec des éprouvettes de type H2 à une vitesse de 500 mm/min sur un appareil INSTRON 5564. Les modules x %, correspondant à la contrainte mesurée à x % de déformation en traction sont exprimés en MPa. Il est possible de déterminer un indice de renforcement (I.R.) qui est égal au rapport entre le module à 300 % de déformation et le module à 100% de déformation.

La mesure de dureté Shore A des vulcanisats est réalisée selon les indications de la norme ASTM D 2240. La valeur donnée est mesurée à 15 secondes.

Les propriétés mesurées sont rassemblées dans le tableau IV.

Tableau IV

Compositions	Témoin 1	Composition 1
Module 10 % (Mpa)	0,6	0,6
Module 100 % (Mpa)	2,1	2,3
Module 300 % (Mpa)	11,6	13,4
I.R.	5,6	5,8
Dureté Shore A-15s (pts)	55	55

On constate que la composition issue de l'invention (Composition 1) présente un bon compromis de propriétés mécaniques par rapport à ce qui est obtenu avec la composition témoin.

La composition 1 présente ainsi des modules 10 % et 100 % relativement faibles et un module 300 % relativement élevé, d'où un indice de renforcement supérieur.

L'utilisation d'une silice S1 de la présente invention (Composition 1) permet d'obtenir un niveau de renforcement satisfaisant par rapport à la référence (Témoin 1).

Propriétés dynamiques des vulcanisats :

Les propriétés dynamiques sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA3000), selon la norme ASTM D5992.

Les valeurs de facteur de perte (tan δ) et de module complexe en compression dynamique (E*) sont enregistrées sur des échantillons vulcanisés (éprouvette cylindrique de section 95 mm^2 et de hauteur 14 mm). L'échantillon est soumis au départ à une pré-déformation de 10 % puis à une déformation sinusoïdale en compression alternée de +/- 2%. Les mesures sont réalisées à 60°C et à une fréquence de 10 Hz.

Les résultats, présentés dans le tableau V, sont ainsi le module complexe en compression (E* - 60°C - 10 Hz) et le facteur de perte (tan δ - 60°C - 10 Hz).

Les valeurs du facteur de perte (tan δ) et d'amplitude de module élastique en cisaillement dynamique (ΔG') sont enregistrées sur des échantillons vulcanisés (éprouvette parallélépipédique de section 8 mm^2 et de hauteur 7 mm).

L'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale en double cisaillement alternée à une température de 40°C et à une fréquence de 10 Hz. Les processus de balayage en amplitude de déformations s'effectuent selon un cycle aller-retour, allant de 0,1 % à 50 % puis retour de 50 % à 0,1 %.

Les résultats présentés dans le tableau V, sont issus du balayage en amplitude de déformations au retour et concernent la valeur maximale du facteur de perte (tan δ max retour - 40°C - 10 Hz) ainsi que l'amplitude du module élastique (ΔG' - 40°C - 10 Hz) entre les valeurs à 0,1 % et 50 % de déformation (effet Payne).

Tableau V

Compositions	Témoin 1	Composition 1
E* - 60°C - 10 Hz (MPa)	5,8	5,4
Tan δ - 60°C - 10 Hz	0,125	0,111
ΔG' - 40°C - 10 Hz (MPa)	1,4	1,0
Tan δ max retour – 40°C - 10 Hz	0,190	0,172

L'utilisation d'une silice S1 de la présente invention (Composition 1) permet d'améliorer la valeur maximale du facteur de perte et l'amplitude du module élastique ou effet Payne par rapport à la référence (Témoin 1).

L'examen des différents tableaux II à V montre que la composition conforme à l'invention (Composition 1) permet d'obtenir un bon compromis mise en œuvre / renforcement / propriétés hystérétiques par rapport à la composition témoin (Témoin 1) et notamment un gain conséquent en viscosité à cru qui reste stable au stockage dans le temps.

EXEMPLE 3

La suspension de silice précipitée utilisée est un slurry (bouillie) de silice, obtenu à l'issue de la réaction de précipitation lors du procédé de préparation de la silice Z1165MP.

La suspension de silice (698 litres) est filtrée et lavée sur un filtre-presse puis est soumise à un compactage à une pression de 5,5 bars sur le même filtre. Le gâteau de silice qui en résulte présente un extrait sec de 23 % en poids.

Préalablement à l'opération de délitage, on prépare une solution d'un mélange MGA à 100 g/l par solubilisation du mélange d'acides polycarboxyliques (94,8 % en poids d'acide méthylglutarique, 4,9 % en poids d'anhydride éthylsuccinique, 0,2 % en poids d'acide adipique, 0,1 % autres) sous agitation dans de l'eau (35 °C).

On fait subir au gâteau obtenu à l'étape de filtration une opération de délitage dans un réacteur fortement agité continu (pendant 80 minutes) avec ajout simultané au gâteau de 1135 grammes d'une solution d'aluminate de sodium (rapport pondéral Al/SiO_2 de 0,33 %) et de 6044 grammes de la solution de MGA (rapport pondéral mélange MGA / SiO_2 de 1,26 %).

Ce gâteau délité (ayant un extrait sec de 22 % en poids) est ensuite séché au moyen d'un atomiseur à buses en pulvérisant le gâteau délité au travers d'une buse de 1,5 mm avec une pression de 25 bars sous les conditions moyennes de débit et de températures suivantes :

Température d'entrée moyenne : 540 °C

Température de sortie moyenne : 153 °C

Débit moyen : 207 l/h.

Les caractéristiques de la silice S2 obtenue (sous forme de billes sensiblement sphériques) sont alors les suivantes :

BET (m^2/g)	144
Teneur en acide polycarboxylique + carboxylate (C) (%)	0,53
Teneur en aluminium (Al) (%)	0,29
Rapport (R)	1,4
CTAB (m^2/g)	156
γ_s^d (mJ/m^2)	33,5
Reprise en eau (%)	8,5
$Ø_{50}$ (µm) après désagglomération aux ultra-sons	2,8
Fd après désagglomération aux ultra-sons	16,2
V2/V1 (%)	58
pH	5,4

EXEMPLE 4 (Comparatif)

La suspension de silice précipitée utilisée est un gâteau de silice (ayant un extrait sec de 23 % en poids), obtenu à l'issue de l'étape de filtration lors du procédé de préparation de la silice Z1165MP.

Préalablement à l'opération de délitage, on prépare une solution d'acide maléique à 100 g/l par solubilisation dans de l'eau (à 35 °C), sous agitation, d'acide maléique.

On fait subir au gâteau obtenu à l'étape de filtration une opération de délitage dans un réacteur fortement agité continu (pendant 90 minutes environ) avec ajout au gâteau de 4400 grammes de la solution d'acide maléique à 100 g/l (rapport pondéral Acide maléique/SiO_2 de 1,0 %).

Ce gâteau délité (ayant un extrait sec de 22 % en poids) est ensuite séché au moyen d'un atomiseur à buses en pulvérisant le gâteau délité au travers d'une buse de 1,5 mm avec une pression de 25 bars sous les conditions moyennes de débit et de températures suivantes :

Température d'entrée moyenne : 577 °C

Température de sortie moyenne : 157 °C

Débit moyen : 220 l/h.

Les caractéristiques de la silice C1 obtenue (sous forme de billes sensiblement sphériques) sont alors les suivantes :

BET (m^2/g)	169
Teneur en acide polycarboxylique + carboxylate (C) (%)	0,19
Teneur en aluminium (Al) (%)	< 0,05
Rapport (R)	> 4,3
CTAB (m^2/g)	178
γ_s^d (mJ/m^2)	51
$Ø_{50}$ (µm) après désagglomération aux ultra-sons	3,6
Fd après désagglomération aux ultra-sons	19,3
V2/V1 (%)	58
pH	3,8

EXEMPLE 5

Dans un mélangeur interne de type Brabender (380 ml), on prépare les compositions élastomériques dont la constitution, exprimée en partie en poids pour 100 parties d'élastomères (pce), est indiquée dans le tableau VI ci-dessous :

Tableau VI

Composition	Témoin 2	Composition 2
SBR (1)	103	103
BR (1)	25	25
Silice 1 (2)	80	
Silice S2 (3)		80
Agent de couplage (4)	6,4	6,4
Noir de carbone (N330)	3,0	3,0
Plastifiant (5)	7	7
ZnO	2,5	2,5
Acide stéarique	2	2
Antioxydant (6)	1,9	1,9
DPG (7)	1,5	1,5
CBS (8)	2	2
Soufre	1,1	1,1

(1) SBR solution (Buna VSL5025-2 de la société Lanxess) avec 50+/-4% de motifs vinyl ; 25+/-2% de motifs styrène ; Tg voisin de –20°C ; 100 phr de SBR étendu avec 37,5+/-2,8 % en poids d'huile / BR (Buna CB 25 de la Société Lanxess)

(2) Silice Z1165 MP de la Société Rhodia

(3) Silice S2 selon la présente invention (délitage avec addition simultanée d'un mélange d'acides MGA et d'aluminate de sodium (exemple 3 ci-dessus))

(4) TESPT (LUVOMAXX TESPT de la société LEHVOSS France sarl)

(5) Nytex 4700 de la société Nynas

(6) N-1,3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine (Santoflex 6-PPD de la société Flexsys)

(7) Diphénylguanidine (Rhénogran DPG-80 de la société RheinChemie)

(8) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (Rhénogran CBS-80 de la société RheinChemie)

Procédé de préparation des compositions de caoutchouc :

Le procédé de préparation des compositions de caoutchouc est conduit en deux phases de préparation successives. Une première phase consiste dans une phase de travail thermomécanique à haute température. Elle est suivie d'une seconde phase de travail mécanique à des températures inférieures à 110°C. Cette phase permet l'introduction du système de vulcanisation.

La première phase est réalisée au moyen d'un appareil de mélangeage, type mélangeur interne de marque Brabender (capacité de 380 ml). Le coefficient de remplissage est de 0,6. La température initiale et la vitesse des rotors sont fixées à chaque fois de manière à atteindre des températures de tombée de mélange voisines de 140-160°C.

Décomposée ici en deux passes, la première phase permet d'incorporer dans une première passe, les élastomères puis la charge renforçante (introduction fractionnée) avec l'agent de couplage et l'acide stéarique. Pour cette passe, la durée est comprise entre 4 et 10 minutes.

Après refroidissement du mélange (température inférieure à 100°C), une seconde passe permet d'incorporer l'oxyde de zinc et les agents protecteurs/antioxydants (6-PPD notamment). La durée de cette passe est comprise entre 2 et 5 minutes.

Après refroidissement du mélange (température inférieure à 100°C), la seconde phase permet l'introduction du système de vulcanisation (soufre et accélérateurs, comme le CBS). Elle est réalisée sur un mélangeur à cylindres, préchauffé à 50°C. La durée de cette phase est comprise entre 2 et 6 minutes.

Chaque mélange final est ensuite calandré sous la forme de plaques d'épaisseur 2-3 mm.

Sur ces mélanges obtenus dits crus, une évaluation de leurs propriétés rhéologiques permet d'optimiser la durée et la température de vulcanisation.

Ensuite, les propriétés mécaniques et dynamiques des mélanges vulcanisés à l'optimum de cuisson (T98) sont mesurées.

Propriétés rhéologiques

- Viscosité des mélanges crus :

La consistance Mooney est mesurée sur les compositions à l'état cru à 100°C au moyen d'un rhéomètre MV 2000 ainsi que la détermination du taux de relaxation de contrainte Mooney selon la norme NF ISO289.

La valeur du couple lue au bout de 4 minutes après un préchauffage d'une minute (Mooney Large (1+4) – à 100°C) est indiquée dans le tableau VII. Le test est réalisé après confection des mélanges crus puis après un vieillissement durant 3 semaines à une température de 23 +/- 3°C.

Tableau VII

Compositions		Témoin 2	Composition 2
ML (1+4) – 100°C	Initial	79	71
Relaxation Mooney	Initial	0,312	0,324
ML (1+4) – 100°C	Après 3 semaines (23 +/- 3°C)	93	76
Relaxation Mooney	Après 3 semaines (23 +/- 3°C)	0,258	0,324

On constate que la silice S2 de la présente invention (Composition 2) permet une réduction conséquente de la viscosité à cru initiale, par rapport au mélange témoin.

On constate également que la silice S2 de la présente invention (Composition 2) permet de conserver l'avantage en viscosité à cru réduite après 3 semaines de stockage par rapport au mélange témoin et d'obtenir une relaxation Mooney satisfaisante, principalement au cours du temps.

Ce type de comportement est très utile pour l'homme de l'art dans le cas de la mise en œuvre de mélange caoutchouc contenant de la silice.

- Rhéométrie des compositions :

Les mesures sont réalisées sur les compositions à l'état cru. On a porté dans le tableau VIII les résultats concernant le test de rhéologie qui est conduit à 160°C au moyen d'un rhéomètre ODR MONSANTO selon la norme NF ISO 3417.

Selon ce test, la composition à tester est placée dans la chambre d'essai régulée à la température de 160°C durant 30 minutes, et on mesure le couple résistant, opposé par la composition, à une oscillation de faible amplitude (3°) d'un rotor biconique inclus dans la chambre d'essai, la composition remplissant complètement la chambre considérée.

A partir de la courbe de variation du couple en fonction du temps, on détermine :

- le couple minimum (Cmin) qui reflète la viscosité de la composition à la température considérée ;

- le couple maximum (Cmax) ;

- le delta-couple (ΔC = Cmax – Cmin) qui reflète le taux de réticulation entraîné par l'action du système de réticulation et, s'il y a lieu, des agents de couplage ;

- le temps T98 nécessaire pour obtenir un état de vulcanisation correspondant à 98 % de la vulcanisation complète (ce temps est pris comme optimum de vulcanisation) ;

- et le temps de grillage TS2 correspondant au temps nécessaire pour avoir une remontée de 2 points au dessus du couple minimum à la température considérée (160°C) et qui reflète le temps pendant lequel il est possible de mettre en œuvre les mélanges crus à cette température sans avoir d'initiation de la vulcanisation (le mélange durcit à partir de TS2).

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau VIII.

Tableau VIII

Compositions	Témoin 2	Composition 2
Cmin (dN.m)	17,0	14,9
Cmax (dN.m)	56,0	65,6
Delta couple (dN.m)	39,0	50,7
TS2 (min)	5,8	9,0
T98 (min)	26,2	26,6

On constate que la composition issue de l'invention (Composition 2) présente un ensemble satisfaisant de propriétés rhéologiques.

En particulier, tout en ayant une viscosité à cru réduite, elle présente une valeur de couple minimum plus faible et une valeur de couple maximum plus élevée, que celles du mélange témoin, ce qui traduit une plus grande facilité de mise en oeuvre du mélange préparé.

L'utilisation de la silice S2 de la présente invention (Composition 2) permet ainsi de réduire la viscosité minimale (couple minimale Cmin plus faible, signe d'une amélioration de la viscosité à cru) par rapport au mélange témoin sans pénaliser le comportement en vulcanisation.

Propriétés mécaniques des vulcanisats :

Les mesures sont réalisées sur les compositions vulcanisées à l'optimum (T98) pour une température de 160°C.

Les essais de traction uni-axiale sont réalisés conformément aux indications de la norme NF ISO 37 avec des éprouvettes de type H2 à une vitesse de 500 mm/min sur un appareil INSTRON 5564. Les modules x %, correspondant à la contrainte mesurée à x % de déformation en traction sont exprimés en MPa. Il est possible de déterminer un indice de renforcement (I.R.) qui est égal au rapport entre les modules à 300 % de déformation et le module à 100% de déformation.

La mesure de dureté Shore A des vulcanisats est réalisée selon les indications de la norme ASTM D 2240. La valeur donnée est mesurée à 15 secondes.

Les propriétés mesurées sont rassemblées dans le tableau IX.

Tableau IX

Compositions	Témoin 2	Composition 2
Module 10 % (Mpa)	0,6	0,6
Module 100 % (Mpa)	2,1	2,3
Module 300 % (Mpa)	11,6	13,6
I.R.	5,6	5,9
Dureté Shore A-15s (pts)	55	55

On constate que la composition issue de l'invention (Composition 2) présente un bon compromis de propriétés mécaniques par rapport à ce qui est obtenu avec le mélange témoin.

La composition 2 présente ainsi des modules 10 % et 100 % relativement faibles et un module 300 % élevé, d'où un indice de renforcement supérieur.

L'utilisation d'une silice S2 de la présente invention (Composition 2) permet d'obtenir un niveau de renforcement satisfaisant par rapport au mélange témoin.

Propriétés dynamiques des vulcanisats :

Les propriétés dynamiques sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA3000), selon la norme ASTM D5992.

Les valeurs de facteur de perte (tan δ) et de module complexe en compression dynamique (E*) sont enregistrées sur des échantillons vulcanisés (éprouvette cylindrique de section 95 mm^2 et de hauteur 14 mm). L'échantillon est

soumis au départ à une pré-déformation de 10% puis à une déformation sinusoïdale en compression alternée de plus ou moins 2%. Les mesures sont réalisées à 60°C et à une fréquence de 10 Hz.

Les résultats, présentés dans le tableau X, sont le module complexe en compression (E* - 60°C - 10 Hz) et le facteur de perte (tan δ - 60°C - 10 Hz).

Les valeurs du facteur de perte (tan δ) et d'amplitude de module élastique en cisaillement dynamique (ΔG') sont enregistrées sur des échantillons vulcanisés (éprouvette parallélépipédique de section 8 mm^2 et de hauteur 7 mm). L'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale en double cisaillement alternée à une température de 40°C et à une fréquence de 10 Hz. Les processus de balayage en amplitude de déformations s'effectuent selon un cycle aller-retour, allant de 0,1 % à 50 % puis retour de 50 % à 0,1 %.

Les résultats présentés dans le tableau X, sont issus du balayage en amplitude de déformations au retour et concernent la valeur maximale du facteur de perte (tan δ max retour - 40°C - 10 Hz) ainsi que l'amplitude du module élastique (ΔG' - 40°C - 10 Hz) entre les valeurs à 0,1% et 50% de déformation (effet Payne).

Tableau X

Compositions	Témoin 2	Composition 2
E* - 60°C - 10 Hz (MPa)	5,8	5,7
Tan δ - 60°C - 10 Hz	0,125	0,108
ΔG' - 40°C - 10 Hz (MPa)	1,4	1,5
Tan δ max retour – 40°C - 10 Hz	0,190	0,187

L'utilisation d'une silice S2 de la présente invention (Composition 3) permet d'améliorer la valeur maximale du facteur de perte à 60°C en maintenant l'amplitude du module élastique constante (ou effet Payne) au niveau de celle du mélange témoin.

L'examen des différents tableaux VII à X montre que la composition conforme à l'invention (Composition 2) permet d'obtenir un bon compromis mise en œuvre / renforcement / propriétés hystérétiques par rapport au mélange témoin, notamment avec un gain en viscosité à cru qui reste sensiblement stable au stockage dans le temps.

EXEMPLE 6

Dans un mélangeur interne de type Brabender (380 ml), on prépare les compositions élastomériques dont la constitution, exprimée en partie en poids pour 100 parties d'élastomères (pce), est indiquée dans le tableau XI ci-dessous :

Tableau XI

Composition	Témoin 3	Témoin 4	Composition 3
NR (1)	100	100	100
Silice 1 (2)	55		
Silice C1 (3)		55	
Silice S2 (4)			55
Agent de couplage (5)	4,4	4,4	4,4
ZnO	3	3	3
Acide stéarique	4	4	4
Antioxydant 1 (6)	1,5	1,5	1,5
Antioxydant 2 (7)	1,0	1,0	1,0
Noir de carbone (N330)	3,0	3,0	3,0
CBS (8)	1,7	1,7	1,7
Soufre	1,5	1,5	1,5

(1) Caoutchouc naturel CVR CV60 (fourni par la société Safic-Alcan).
(2) Silice Z1165MP de la Société Rhodia
(3) Silice C1 (délitage avec addition d'acide maléique (exemple 4 – comparatif))
(4) Silice S2 selon la présente invention (délitage avec addition simultanée d'un mélange d'acides MGA et d'aluminate de sodium (exemple 3 ci-dessus)).
(5) TESPT (LUVOMAXX TESPT de la société LEHVOSS France sarl).
(6) N-1,3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine (Santoflex 6-PPD de la société Flexsys).
(7) 2,2,4-trimethyl-1H-quinoline (Permanax TQ de la société Flexsys)
(8) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (Rhénogran CBS-80 de la société RheinChemie)

Procédé de préparation des compositions de caoutchouc :

Le procédé de préparation des compositions de caoutchouc est conduit en deux phases de préparation successives. Une première phase consiste dans une phase de travail thermomécanique à haute température. Elle est suivie d'une seconde phase de travail mécanique à des températures inférieures à 110°C. Cette phase permet l'introduction du système de vulcanisation.

La première phase est réalisée au moyen d'un appareil de mélangeage, type mélangeur interne de marque Brabender (capacité de 380 ml). Le coefficient de remplissage est de 0,6. La température initiale (90 °C) et la vitesse des rotors (80 tr/min) sont fixées à chaque fois de manière à atteindre des températures de tombée de mélange voisines de 140-160°C.

Décomposée ici en deux passes, la première phase permet d'incorporer dans une première passe, les élastomères puis la charge renforçante (introduction fractionnée) avec l'agent de couplage et l'acide stéarique. Pour cette passe (vitesse des rotors de 90 tr/min et température de 100 °C), la durée est comprise entre 4 et 10 minutes.

Après refroidissement du mélange (température inférieure à 100°C), une seconde passe permet d'incorporer l'oxyde de zinc et les agents protecteurs/antioxydants (6-PPD notamment). La durée de cette passe est comprise entre 2 et 5 minutes.

Après refroidissement du mélange (température inférieure à 100°C), la seconde phase permet l'introduction du système de vulcanisation (soufre et accélérateurs, comme le CBS). Elle est réalisée sur un mélangeur à cylindres, préchauffé à 50°C. La durée de cette phase est comprise entre 2 et 6 minutes.

Chaque mélange final est ensuite calandré sous la forme de plaques d'épaisseur 2-3 mm.

Sur ces mélanges dits crus, une évaluation de leurs propriétés rhéologiques permet d'optimiser la durée et la température de vulcanisation.

Ensuite, les propriétés mécaniques et dynamiques des mélanges vulcanisés à l'optimum de cuisson (T98) sont mesurées.

Propriétés rhéologiques

- Viscosité des mélanges crus :

La consistance Mooney est mesurée sur les compositions à l'état cru à 100°C au moyen d'un rhéomètre MV 2000 ainsi que la détermination du taux de relaxation de contrainte Mooney selon la norme NF ISO289.

La valeur du couple lue au bout de 4 minutes après un préchauffage d'une minute (Mooney Large (1+4) – à 100°C) est indiquée dans le tableau XII. Le test est réalisé après confection des mélanges crus puis après un vieillissement durant 10 jours à une température de 23 +/- 3°C.

Tableau XII

Compositions		Témoin 3	Témoin 4	Composition 3
ML (1+4) – 100°C	Initial	59	56	53
Relaxation Mooney	Initial	0,392	0,385	0,418
ML (1+4) – 100°C	Après 11 jours (23 +/- 3°C)	65	59	56
Relaxation Mooney	Après 11 jours (23 +/- 3°C)	0,380	0,399	0,445

On constate que la silice S2 la présente invention (Composition 3) permet une réduction de la viscosité à cru initiale, par rapport au mélange témoin 3 et au mélange témoin 4.

On constate également que la silice S2 de la présente invention (Composition 3) montre une performance accrue en terme de réduction de la viscosité à cru par rapport au mélange témoin 3 et au mélange témoin 4.

On observe aussi que l'utilisation de la silice S2 de la présente invention (Composition 3) permet de conserver l'avantage en viscosité à cru réduite, par rapport au mélange témoin, après 11 jours de stockage.

Ce type de comportement est très utile pour l'homme de l'art dans le cas de la mise en œuvre de mélange caoutchouc contenant de la silice.

- Rhéométrie des compositions :

Les mesures sont réalisées sur les compositions à l'état cru. On a porté dans le tableau XIII les résultats concernant le test de rhéologie qui est conduit à 150°C au moyen d'un rhéomètre ODR MONSANTO selon la norme NF ISO 3417.

Selon ce test, la composition à tester est placée dans la chambre d'essai régulée à la température de 150°C durant 30 minutes, et on mesure le couple résistant, opposé par la composition, à une oscillation de faible amplitude (3°) d'un rotor biconique inclus dans la chambre d'essai, la composition remplissant complètement la chambre considérée.

A partir de la courbe de variation du couple en fonction du temps, on détermine :

- le couple minimum (Cmin) qui reflète la viscosité de la composition à la température considérée ;
- le couple maximum (Cmax) ;
- le delta-couple (ΔC = Cmax – Cmin) qui reflète le taux de réticulation entraîné par l'action du système de réticulation et, s'il y a lieu, des agents de couplage ;
- le temps T98 nécessaire pour obtenir un état de vulcanisation correspondant à 98 % de la vulcanisation complète (ce temps est pris comme optimum de vulcanisation).

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau XIII.

Tableau XIII

Compositions	Témoin 3	Témoin 4	Composition 3
Cmin (dN.m)	13,6	13,5	11,1
Cmax (dN.m)	71,6	69,4	82,9
Delta couple (dN.m)	58	56	72
T98 (min)	25,2	26,9	23,6

On constate que la composition issue de l'invention (Composition 3) présente un ensemble satisfaisant de propriétés rhéologiques.

En particulier, tout en ayant une viscosité à cru réduite, elle présente une valeur de couple minimum plus faible et une valeur de couple maximum plus élevée, que celles du mélange témoin 3 et au mélange témoin 4, ce qui traduit une plus grande facilité de mise en œuvre du mélange préparé.

L'utilisation de la silice S2 de la présente invention (Composition 3) permet de réduire la viscosité minimale (couple minimale Cmin faible, signe d'une amélioration de la viscosité à cru) par rapport au mélange témoin 3 et au mélange témoin 4 sans pénaliser le comportement en vulcanisation.

Propriétés mécaniques des vulcanisats :

Les mesures sont réalisées sur les compositions vulcanisées à l'optimum (T98) pour une température de 150°C.

Les essais de traction uniaxiale sont réalisés conformément aux indications de la norme NF ISO 37 avec des éprouvettes de type H2 à une vitesse de

500 mm/min sur un appareil INSTRON 5564. Les modules x %, correspondant à la contrainte mesurée à x % de déformation en traction, et la résistance à la rupture sont exprimés en MPa ; l'allongement à la rupture est exprimé en %.

La mesure de dureté Shore A des vulcanisats est réalisée selon les indications de la norme ASTM D 2240. La valeur donnée est mesurée à 15 secondes.

Les propriétés mesurées sont rassemblées dans le tableau XIV.

Tableau XIV

Compositions	Témoin 3	Témoin 4	Composition 3
Module 10 % (Mpa)	0,6	0,5	0,7
Module 300 % (Mpa)	12,3	12,6	15,0
Résistance rupture (Mpa)	26,0	26,8	30,5
Allongement à la rupture (%)	532	521	548
Dureté Shore A-15s (pts)	59	55	64

On constate que la composition issue de l'invention (Composition 3) présente un compromis satisfaisant de propriétés mécaniques par rapport à ce qui est obtenu avec le mélange témoin 3 et au mélange témoin 4.

La composition 3 présente ainsi un module 10 % relativement faible et un module 300 % relativement élevé.

L'utilisation d'une silice S2 de la présente invention (Composition 3) permet de conserver sensiblement le même niveau de renforcement en atteignant un module 300, une résistance, un allongement à la rupture et une dureté Shore plus élevés par rapport au mélange témoin 3 et au mélange témoin 4.

Propriétés dynamiques des vulcanisats :

Les propriétés dynamiques sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA3000), selon la norme ASTM D5992.

Les valeurs de facteur de perte (tan δ) et de module complexe en compression dynamique (E*) sont enregistrées sur des échantillons vulcanisés (éprouvette cylindrique de section 95 mm^2 et de hauteur 14 mm). L'échantillon est soumis au départ à une prédéformation de 10% puis à une déformation

sinusoïdale en compression alternée de plus ou moins 2%. Les mesures sont réalisées à 60°C et à une fréquence de 10 Hz.

Les résultats, présentés dans le tableau XV, sont le module complexe en compression (E* - 60°C - 10 Hz) et le facteur de perte (tan δ - 60°C - 10 Hz).

Les valeurs du facteur de perte (tan δ) sont enregistrées sur des échantillons vulcanisés (éprouvette parallélépipédique de section 8 mm^2 et de hauteur 7 mm). L'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale en double cisaillement alternée à une température de 60°C et à une fréquence de 10 Hz. Les processus de balayage en amplitude de déformations s'effectuent selon un cycle aller-retour, allant de 0,1% à 50% puis retour de 50% à 0,1%.

Les résultats présentés dans le tableau XV, sont issus du balayage en amplitude de déformations au retour et concernent la valeur maximale du facteur de perte (tan δ max retour - 60°C - 10 Hz).

Tableau XV

Compositions	Témoin 3	Témoin 4	Composition 3
E* - 60°C - 10 Hz (MPa)	6.5	5,6	7.9
Tan δ - 60°C - 10 Hz	0,125	0,118	0,098
Tan δ max retour – 60°C - 10 Hz	0,138	0,135	0,134

L'utilisation d'une silice S2 de la présente invention (Composition 3) permet d'améliorer la valeur maximale du facteur de perte par rapport au mélange témoin 3 et au mélange témoin 4.

L'examen des différents tableaux XII à XV montre que la composition conforme à l'invention (Composition 3) permet d'obtenir un bon compromis mise en œuvre / renforcement / propriétés hystérétiques à 60°C par rapport au mélange témoin 3 et au mélange témoin 4, notamment avec un gain en viscosité à cru qui reste sensiblement stable au stockage dans le temps.

REVENDICATIONS

1- Procédé de préparation d'une silice précipitée, dans lequel :

- on fait réagir au moins un silicate avec au moins un agent acidifiant, de manière à obtenir une suspension de silice précipitée,
- on filtre ladite suspension de silice précipitée, de manière à obtenir un gâteau de filtration,
- on soumet ledit gâteau de filtration à une opération de délitage comprenant l'addition d'un composé de l'aluminium,
- après l'opération de délitage, on procède de préférence à une étape de séchage,

caractérisé en ce qu'on ajoute au gâteau de filtration, au cours de ou après l'opération de délitage, un mélange d'acides polycarboxyliques.

2- Procédé selon la revendication 1, dans lequel, au cours de l'opération de délitage, le mélange d'acides polycarboxyliques et le composé d'aluminium sont simultanément ajoutés au gâteau de filtration.

3- Procédé selon la revendication 1, dans lequel, au cours de l'opération de délitage, le composé d'aluminium est ajouté au gâteau de filtration préalablement à l'ajout du mélange d'acides polycarboxyliques.

4- Procédé selon la revendication 1, dans lequel le mélange d'acides polycarboxyliques est ajouté au gâteau de filtration après l'opération de délitage.

5- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le mélange d'acides polycarboxyliques est un mélange d'acides dicarboxyliques et/ou tricarboxyliques, notamment un mélange d'au moins trois, acides dicarboxyliques et/ou tricarboxyliques, en particulier un mélange de trois acides dicarboxyliques et/ou tricarboxyliques.

6- Procédé selon la revendication 5, dans lequel lesdits acides dicarboxyliques et tricarboxyliques sont choisis parmi l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide éthylsuccinique, l'acide glutarique, l'acide méthylglutarique, l'acide oxalique, l'acide citrique.

7- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le mélange d'acides polycarboxyliques est un mélange d'acides dicarboxyliques, notamment un mélange d'au moins trois acides dicarboxyliques, en particulier un mélange de trois acides dicarboxyliques.

8- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le mélange d'acides polycarboxyliques comprend les acides suivants : acide adipique, acide glutarique et acide succinique.

9- Procédé selon la revendication 8, dans lequel le mélange d'acides polycarboxyliques comprend 15 à 35 % en poids d'acide adipique, 40 à 60 % en poids d'acide glutarique et 15 à 25 % en poids d'acide succinique.

10- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le mélange d'acides polycarboxyliques comprend les acides suivants : acide méthylglutarique, acide éthylsuccinique et acide adipique.

11- Procédé selon la revendication 10, dans lequel le mélange d'acides polycarboxyliques comprend 60 à 96 % en poids d'acide méthylglutarique, 3,9 à 20 % en poids d'acide éthylsuccinique et 0,05 à 20 % en poids d'acide adipique.

12- Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel une partie ou la totalité des acides polycarboxyliques du mélange employé est sous forme d'anhydride, d'ester, de sel (carboxylate) de métal alcalin ou de sel (carboxylate) d'ammonium.

13- Procédé selon la revendication 12, dans lequel le mélange d'acides polycarboxyliques est un mélange comprenant :

- de l'acide méthylglutarique, en particulier dans une proportion de 60 à 96 % en poids,
- de l'anhydride éthylsuccinique, en particulier dans une proportion de 3,9 à 20 % en poids,
- de l'acide adipique, en particulier dans une proportion de 0,05 à 20 % en poids.

14- Procédé selon la revendication 12, dans lequel le mélange d'acides polycarboxyliques est un mélange comprenant :

- de l'acide méthylglutarique, en particulier dans une proportion de 10 à 50 % en poids,
- de l'anhydride méthylglutarique, en particulier dans une proportion de 40 à 80 % en poids,
- de l'anhydride éthylsuccinique, en particulier dans une proportion de 3,9 à 20 % en poids,
- de l'acide adipique, en particulier dans une proportion de 0,05 à 20 % en poids.

15- Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, dans lequel le composé de l'aluminium est un aluminate de métal alcalin.

16- Procédé selon la revendication 15, dans lequel le composé de l'aluminium est l'aluminate de sodium.

17- Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, dans lequel le séchage est effectué par atomisation.

18- Silice précipitée (susceptible d'être) obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 17.

19- Silice précipitée, caractérisée en ce qu'elle possède :
- une surface spécifique BET comprise entre 45 et 550 m^2/g, notamment entre 70 et 370 m^2/g, en particulier entre 80 et 300 m^2/g,
- une teneur (C) en acide polycarboxylique + carboxylate correspondant, exprimée en carbone total, d'au moins 0,15 % en poids, notamment d'au moins 0,20 % en poids,
- une teneur en aluminium (Al) d'au moins 0,20 % en poids, notamment d'au moins 0,25 % en poids.

20- Silice précipitée selon la revendication 19, caractérisée en ce qu'elle possède une surface spécifique BET comprise entre 100 et 240 m^2/g, en particulier entre 120 et 190 m^2/g.

21- Silice précipitée selon l'une des revendications 19 et 20, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur (C) en acide polycarboxylique + carboxylate correspondant, exprimée en carbone total, d'au moins 0,25 % en poids, en particulier d'au moins 0,30 % en poids.

22- Silice précipitée selon l'une des revendications 19 à 21, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en aluminium (Al) d'au moins 0,30 % en poids, en particulier d'au moins 0,33 % en poids.

23- Silice précipitée selon l'une des revendications 19 à 22, caractérisée en ce qu'elle présente un rapport (R) défini par la formule suivante :

$$(R) = N \times \frac{\left[\left(100 \times {(C)}/{C_T}\right) \times M_{Al}\right]}{\left((Al) \times M_{Ac}\right)},$$

dans laquelle :

- *N* est le nombre moyen de fonction carboxylique par acide polycarboxylique,
- C_T est la teneur en carbone des acides polycarboxyliques,
- M_{Al} est la masse moléculaire de l'aluminium,
- M_{Ac} est la masse moléculaire des acides polycarboxyliques,

compris entre 0,5 et et 3,5, notamment entre 0,5 et 2,5.

24- Silice précipitée selon l'une des revendications 19 à 22, caractérisée en ce qu'elle présente un rapport (R) défini par la formule suivante :

$$(R) = N \times \frac{\left[\left(100 \times {(C)}/{C_T}\right) \times M_{Al}\right]}{\left((Al) \times M_{Ac}\right)},$$

dans laquelle :

- *N* est le nombre moyen de fonction carboxylique par acide polycarboxylique,
- C_T est la teneur en carbone des acides polycarboxyliques,
- M_{Al} est la masse moléculaire de l'aluminium,
- M_{Ac} est la masse moléculaire des acides polycarboxyliques,

compris entre 0,4 et et 3,5, notamment entre 0,4 et 2,5.

25- Silice précipitée selon l'une des revendications 19 à 24, caractérisée en ce qu'elle présente une composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d inférieure à 43 mJ/m^2, en particulier inférieure à 42 mJ/m^2.

26- Silice précipitée selon l'une des revendications 19 à 25, caractérisée en ce qu'elle présente une composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d d'au moins 40 mJ/m^2 et inférieure à 43 mJ/m^2, par exemple comprise strictement entre 40 et 42 mJ/m^2.

27- Silice précipitée selon l'une des revendications 19 à 25, caractérisée en ce qu'elle présente une composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d inférieure à 40 mJ/m^2.

28- Silice précipitée selon l'une des revendications 19 à 27, caractérisée en ce qu'elle présente une reprise en eau supérieure à 6 %, en particulier supérieure à 7 %.

29- Procédé de préparation d'une silice précipitée, en particulier selon l'une des revendications 19 à 28, du type comprenant la réaction de précipitation entre un silicate et un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on réalise la réaction de précipitation de la manière suivante :

(i) on forme un pied de cuve initial comportant au moins une partie de la quantité totale du silicate engagé dans la réaction et un électrolyte, la concentration en silicate (exprimée en SiO_2) dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 100 g/L et, de préférence, la concentration en électrolyte dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 19 g/L,

(ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel d'au moins 7,0, en particulier comprise entre 7,0 et 8,5,

(iii) on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant, et, le cas échéant simultanément la quantité restante du silicate,

- on filtre la suspension de silice obtenue,
- on soumet le gâteau de filtration obtenu à l'issue de la filtration à une opération de délitage comprenant l'addition d'un composé de l'aluminium,
- on sèche le gâteau de filtration ainsi obtenu, de préférence présentant un taux de matière sèche d'au plus 25 % en poids,

ledit procédé étant caractérisé en ce qu'on ajoute au gâteau de filtration, soit au cours de l'opération de délitage, soit après l'opération de délitage et avant l'étape de séchage, un mélange d'acides polycarboxyliques.

30- Procédé selon la revendication 29, dans lequel, au cours de l'opération de délitage, le mélange d'acides polycarboxyliques et le composé d'aluminium sont simultanément ajoutés au gâteau de filtration.

31- Procédé selon la revendication 29, dans lequel, au cours de l'opération de délitage, le composé d'aluminium est ajouté au gâteau de filtration préalablement à l'ajout du mélange d'acides polycarboxyliques.

32- Procédé selon la revendication 29, dans lequel le mélange d'acides polycarboxyliques est ajouté au gâteau de filtration après l'opération de délitage.

33- Procédé selon l'une des revendications 29 à 32, dans lequel le mélange d'acides polycarboxyliques est un mélange d'acides dicarboxyliques et/ou tricarboxyliques, notamment un mélange d'au moins trois, acides dicarboxyliques et/ou tricarboxyliques, en particulier un mélange de trois acides dicarboxyliques et/ou tricarboxyliques.

34- Procédé selon la revendication 33, dans lequel lesdits acides dicarboxyliques et tricarboxyliques sont choisis parmi l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide éthylsuccinique, l'acide glutarique, l'acide méthylglutarique, l'acide oxalique, l'acide citrique.

35- Procédé selon l'une des revendications 29 à 34, dans lequel le mélange d'acides polycarboxyliques est un mélange d'acides dicarboxyliques, notamment un mélange d'au moins trois acides dicarboxyliques, en particulier un mélange de trois acides dicarboxyliques.

36- Procédé selon l'une des revendications 29 à 35, dans lequel le mélange d'acides polycarboxyliques comprend les acides suivants : acide adipique, acide glutarique et acide succinique.

37- Procédé selon la revendication 36, dans lequel le mélange d'acides polycarboxyliques comprend 15 à 35 % en poids d'acide adipique, 40 à 60 % en poids d'acide glutarique et 15 à 25 % en poids d'acide succinique.

38- Procédé selon l'une des revendications 29 à 37, dans lequel le mélange d'acides polycarboxyliques comprend les acides suivants : acide méthylglutarique, acide éthylsuccinique et acide adipique.

39- Procédé selon la revendication 38, dans lequel le mélange d'acides polycarboxyliques comprend 60 à 96 % en poids d'acide méthylglutarique, 3,9 à 20 % en poids d'acide éthylsuccinique et 0,05 à 20 % en poids d'acide adipique.

40- Procédé selon l'une des revendications 29 à 39, dans lequel une partie ou la totalité des acides polycarboxyliques du mélange employé est sous forme d'anhydride, d'ester, de sel (carboxylate) de métal alcalin ou de sel (carboxylate) d'ammonium.

41- Procédé selon l'une des revendications 29 à 40, dans lequel le mélange d'acides polycarboxyliques est un mélange comprenant :

- de l'acide méthylglutarique, en particulier dans une proportion de 60 à 96% en poids,
- de l'anhydride éthylsuccinique, en particulier dans une proportion de 3,9 à 20 % en poids,
- de l'acide adipique, en particulier dans une proportion de 0,05 à 20 % en poids.

42- Procédé selon l'une des revendications 29 à 40, dans lequel le mélange d'acides polycarboxyliques est un mélange comprenant :

- de l'acide méthylglutarique, en particulier dans une proportion de 10 à 50 % en poids,
- de l'anhydride méthylglutarique, en particulier dans une proportion de 40 à 80 % en poids,
- de l'anhydride éthylsuccinique, en particulier dans une proportion de 3,9 à 20 % en poids,
- de l'acide adipique, en particulier dans une proportion de 0,05 à 20 % en poids.

43- Procédé selon l'une des revendications 29 à 42, dans lequel le composé de l'aluminium est un aluminate de métal alcalin.

44- Procédé selon la revendication 43, dans lequel le composé de l'aluminium est l'aluminate de sodium

45- Procédé selon l'une des revendications 29 à 44, dans lequel le séchage est effectué par atomisation.

46- Utilisation comme charge renforçante pour polymères, notamment pour pneumatiques, d'une silice précipitée selon l'une des revendications 19 à 28 ou obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 17 et 29 à 45.

47- Utilisation d'une silice précipitée selon l'une des revendications 19 à 28 ou obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 17 et 29 à 45 dans une composition de polymères, pour diminuer la viscosité de ladite composition.

48- Composition de polymères comprenant une silice précipitée selon l'une des revendications 19 à 28 ou obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 17 et 29 à 45.

49- Article comprenant au moins une composition selon la revendication 48, cet article consistant en une semelle de chaussures, un revêtement de sols, une barrière aux gaz, un matériau ignifugeant, un galet de téléphérique, un joint d'appareils électroménagers, un joint de conduites de liquides ou de gaz, un joint de système de freinage, un tuyau, une gaine, un câble, un support de moteur, un séparateur de batterie, une bande de convoyeur, une courroie de transmissions, ou, de préférence, un pneumatique.

50- Pneumatique selon la revendication 49.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/068104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B33/193 C08K3/36 C09C1/28
ADD.

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 C08K C09C

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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, 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	FR 2 886 285 A1 (RHODIA CHIMIE SA [FR]) 1 December 2006 (2006-12-01) page 2, line 13 - page 5, line 32 page 9, lines 24-27 page 10, line 28 - page 12, line 25 example 1 the whole document -----	1-50
X	EP 0 735 088 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 2 October 1996 (1996-10-02) column 4, lines 4-11,36-39 column 5, lines 1-6 column 8, lines 31-34 column 9, lines 11-12,20-21 column 10, line 53 - column 11, line 3 the whole document ----- -/--	1-50

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
9 January 2014	16/01/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Follens, Lana

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/068104

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 674 520 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; JSR CORP [JP]) 28 June 2006 (2006-06-28) the whole document	1-50
X	US 5 800 608 A (BOMAL YVES [FR] ET AL) 1 September 1998 (1998-09-01) the whole document	1-50
A	WO 02/051750 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; LAFON MARIE-ODILE [FR]; EYCHENNE-BARON CHRI) 4 July 2002 (2002-07-04) the whole document	1-50
A	WO 96/30303 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; BOMAL YVES [FR]; CHEVALLIER YVONICK [FR]; C) 3 October 1996 (1996-10-03) the whole document	1-50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/068104

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2886285 A1	01-12-2006	EP 1885654 A1	13-02-2008
		FR 2886285 A1	01-12-2006
		JP 5222133 B2	26-06-2013
		JP 2008542163 A	27-11-2008
		US 2009214449 A1	27-08-2009
		WO 2006125927 A1	30-11-2006
EP 0735088 A1	02-10-1996	AT 175703 T	15-01-1999
		AU 714047 B2	16-12-1999
		AU 5034796 A	10-10-1996
		CA 2170717 A1	30-09-1996
		CN 1134952 A	06-11-1996
		DE 69601317 D1	25-02-1999
		DE 69601317 T2	10-06-1999
		EP 0735088 A1	02-10-1996
		ES 2127583 T3	16-04-1999
		FR 2732351 A1	04-10-1996
		JP H08277346 A	22-10-1996
		KR 100401394 B1	24-12-2003
		US 5852099 A	22-12-1998
EP 1674520 A1	28-06-2006	EP 1674520 A1	28-06-2006
		JP 2008525545 A	17-07-2008
		US 2009076210 A1	19-03-2009
		WO 2006066922 A2	29-06-2006
US 5800608 A	01-09-1998	AR 001453 A1	22-10-1997
		AT 188952 T	15-02-2000
		AU 709789 B2	09-09-1999
		AU 5338196 A	16-10-1996
		BR 9606286 A	23-09-1997
		CA 2191486 A1	03-10-1996
		CN 1152295 A	18-06-1997
		DE 69606244 D1	24-02-2000
		DE 69606244 T2	10-08-2000
		EP 0762993 A1	19-03-1997
		ES 2144233 T3	01-06-2000
		FR 2732328 A1	04-10-1996
		GR 3032920 T3	31-07-2000
		JP 3304097 B2	22-07-2002
		JP H10504012 A	14-04-1998
		PL 317376 A1	01-04-1997
		PT 762993 E	31-05-2000
		RU 2129985 C1	10-05-1999
		TR 970244 T1	21-03-1997
		US 5800608 A	01-09-1998
		US 2003066459 A1	10-04-2003
		WO 9630304 A1	03-10-1996
WO 02051750 A1	04-07-2002	EP 1345851 A1	24-09-2003
		FR 2819246 A1	12-07-2002
		JP 2004516220 A	03-06-2004
		US 2004079504 A1	29-04-2004
		WO 02051750 A1	04-07-2002
WO 9630303 A1	03-10-1996	AR 001454 A1	22-10-1997
		AT 188951 T	15-02-2000
		AU 708040 B2	29-07-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/068104

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		AU 5338096 A	16-10-1996
		BR 9606287 A	23-09-1997
		CA 2191487 A1	03-10-1996
		CN 1152296 A	18-06-1997
		DE 69606243 D1	24-02-2000
		DE 69606243 T2	24-08-2000
		EP 0762992 A1	19-03-1997
		ES 2141489 T3	16-03-2000
		FR 2732329 A1	04-10-1996
		GR 3033090 T3	31-08-2000
		JP 3304096 B2	22-07-2002
		JP H10503748 A	07-04-1998
		PL 317375 A1	01-04-1997
		PT 762992 E	31-05-2000
		RU 2136591 C1	10-09-1999
		TR 970246 T1	21-03-1997
		US 5876494 A	02-03-1999
		US 6221149 B1	24-04-2001
		WO 9630303 A1	03-10-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2013/068104

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C01B33/193 C08K3/36 C09C1/28
ADD.

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 C08K C09C

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, COMPENDEX, INSPEC, 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	FR 2 886 285 A1 (RHODIA CHIMIE SA [FR]) 1 décembre 2006 (2006-12-01) page 2, ligne 13 - page 5, ligne 32 page 9, ligne 24-27 page 10, ligne 28 - page 12, ligne 25 exemple 1 le document en entier -----	1-50
X	EP 0 735 088 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 2 octobre 1996 (1996-10-02) colonne 4, ligne 4-11,36-39 colonne 5, ligne 1-6 colonne 8, ligne 31-34 colonne 9, ligne 11-12,20-21 colonne 10, ligne 53 - colonne 11, ligne 3 le document en entier ----- -/--	1-50

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
9 janvier 2014	16/01/2014

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Follens, Lana

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 674 520 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; JSR CORP [JP]) 28 juin 2006 (2006-06-28) le document en entier	1-50
X	US 5 800 608 A (BOMAL YVES [FR] ET AL) 1 septembre 1998 (1998-09-01) le document en entier	1-50
A	WO 02/051750 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; LAFON MARIE-ODILE [FR]; EYCHENNE-BARON CHRI) 4 juillet 2002 (2002-07-04) le document en entier	1-50
A	WO 96/30303 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; BOMAL YVES [FR]; CHEVALLIER YVONICK [FR]; C) 3 octobre 1996 (1996-10-03) le document en entier	1-50

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2013/068104

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2886285 A1	01-12-2006	EP 1885654 A1	13-02-2008
		FR 2886285 A1	01-12-2006
		JP 5222133 B2	26-06-2013
		JP 2008542163 A	27-11-2008
		US 2009214449 A1	27-08-2009
		WO 2006125927 A1	30-11-2006
EP 0735088 A1	02-10-1996	AT 175703 T	15-01-1999
		AU 714047 B2	16-12-1999
		AU 5034796 A	10-10-1996
		CA 2170717 A1	30-09-1996
		CN 1134952 A	06-11-1996
		DE 69601317 D1	25-02-1999
		DE 69601317 T2	10-06-1999
		EP 0735088 A1	02-10-1996
		ES 2127583 T3	16-04-1999
		FR 2732351 A1	04-10-1996
		JP H08277346 A	22-10-1996
		KR 100401394 B1	24-12-2003
		US 5852099 A	22-12-1998
EP 1674520 A1	28-06-2006	EP 1674520 A1	28-06-2006
		JP 2008525545 A	17-07-2008
		US 2009076210 A1	19-03-2009
		WO 2006066922 A2	29-06-2006
US 5800608 A	01-09-1998	AR 001453 A1	22-10-1997
		AT 188952 T	15-02-2000
		AU 709789 B2	09-09-1999
		AU 5338196 A	16-10-1996
		BR 9606286 A	23-09-1997
		CA 2191486 A1	03-10-1996
		CN 1152295 A	18-06-1997
		DE 69606244 D1	24-02-2000
		DE 69606244 T2	10-08-2000
		EP 0762993 A1	19-03-1997
		ES 2144233 T3	01-06-2000
		FR 2732328 A1	04-10-1996
		GR 3032920 T3	31-07-2000
		JP 3304097 B2	22-07-2002
		JP H10504012 A	14-04-1998
		PL 317376 A1	01-04-1997
		PT 762993 E	31-05-2000
		RU 2129985 C1	10-05-1999
		TR 970244 T1	21-03-1997
		US 5800608 A	01-09-1998
		US 2003066459 A1	10-04-2003
		WO 9630304 A1	03-10-1996
WO 02051750 A1	04-07-2002	EP 1345851 A1	24-09-2003
		FR 2819246 A1	12-07-2002
		JP 2004516220 A	03-06-2004
		US 2004079504 A1	29-04-2004
		WO 02051750 A1	04-07-2002
WO 9630303 A1	03-10-1996	AR 001454 A1	22-10-1997
		AT 188951 T	15-02-2000
		AU 708040 B2	29-07-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2013/068104

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		AU 5338096 A	16-10-1996
		BR 9606287 A	23-09-1997
		CA 2191487 A1	03-10-1996
		CN 1152296 A	18-06-1997
		DE 69606243 D1	24-02-2000
		DE 69606243 T2	24-08-2000
		EP 0762992 A1	19-03-1997
		ES 2141489 T3	16-03-2000
		FR 2732329 A1	04-10-1996
		GR 3033090 T3	31-08-2000
		JP 3304096 B2	22-07-2002
		JP H10503748 A	07-04-1998
		PL 317375 A1	01-04-1997
		PT 762992 E	31-05-2000
		RU 2136591 C1	10-09-1999
		TR 970246 T1	21-03-1997
		US 5876494 A	02-03-1999
		US 6221149 B1	24-04-2001
		WO 9630303 A1	03-10-1996