PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6 : **C01B 33/193, C09C 1/30, C08K 3/36** **A1**

(11) Numéro de publication internationale: **WO 96/30304**

(43) Date de publication internationale: 3 octobre 1996 (03.10.96)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00464

(22) Date de dépôt international: 28 mars 1996 (28.03.96)

(30) Données relatives à la priorité:
95/03674 29 mars 1995 (29.03.95) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)*: BOMAL, Yves [FR/FR]; 43, rue Duhesme, F-75018 Paris (FR). CHEVALLIER, Yvonick [FR/FR]; Lotissement Belvédère, F-69270 Fontaines-Saint-Martin (FR). COCHET, Philippe [FR/FR]; 37, rue Louis-Bouquet, F-69009 Lyon (FR).

(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).

(81) Etats désignés: AL, AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.

(54) Title: NOVEL METHOD FOR PREPARING PRECIPITATED SILICA, NOVEL ALUMINIUM-CONTAINING PRECIPITATED SILICAS, AND USE THEREOF FOR REINFORCING ELASTOMERS

(54) Titre: NOUVEAU PROCEDE DE PREPARATION DE SILICE PRECIPITEE, NOUVELLES SILICES PRECIPITEES CONTENANT DE L'ALUMINIUM ET LEUR UTILISATION AU RENFORCEMENT DES ELASTOMERES

(57) Abstract

A novel method for preparing precipitated silica having a good dispersibility and highly satisfactory reinforcing properties is disclosed. Novel precipitated silicas in the form of a powder, substantially spherical beads or granules are also disclosed. Said silicas are characterised in that they have a CTAB specific surface area of 140-200 m^2/g, a BET specific surface area of 140-200 m^2/g, a DOP oil absorption of less than 300 ml/100 g, a mean diameter after ultrasonic disintegration of less than 3 μm, an ultrasonic disintegration factor of more than 10 ml, and an aluminium content of at least 0.35 wt %. Furthermore, the use of said silicas as reinforcing fillers for elastomers is disclosed.

(57) Abrégé

L'invention concerne un nouveau procédé de préparation de silice précipitée ayant une excellente aptitude à la dispersion et des propriétés renforçantes très satisfaisantes. Elle est également relative à de nouvelles silices précipitées se présentant sous forme de poudre, de billes sensiblement sphériques ou de granulés, ces silices étant caractérisées par le fait qu'elles possèdent une surface spécifique CTAB comprise entre 140 et 200 m^2/g, une surface spécifique BET comprise entre 140 et 200 m^2/g, une prise d'huile DOP inférieure à 300 ml/100 g, un diamètre médian, après désagglomération aux ultrasons, inférieur à 3 μm, un facteur de désagglomération aux ultrasons supérieur à 10 ml et une teneur en aluminium d'au moins 0,35 % en poids. L'invention concerne aussi l'utilisation desdites silices comme charges renforçantes pour élastomères.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	**GB**	Royaume-Uni	**MW**	Malawi
AT	Autriche	**GE**	Géorgie	**MX**	Mexique
AU	Australie	**GN**	Guinée	**NE**	Niger
BB	Barbade	**GR**	Grèce	**NL**	Pays-Bas
BE	Belgique	**HU**	Hongrie	**NO**	Norvège
BF	Burkina Faso	**IE**	Irlande	**NZ**	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	**IT**	Italie	**PL**	Pologne
BJ	Bénin	**JP**	Japon	**PT**	Portugal
BR	Brésil	**KE**	Kenya	**RO**	Roumanie
BY	Bélarus	**KG**	Kirghizistan	**RU**	Fédération de Russie
CA	Canada	**KP**	République populaire démocratique de Corée	**SD**	Soudan
CF	République centrafricaine			**SE**	Suède
CG	Congo	**KR**	République de Corée	**SG**	Singapour
CH	Suisse	**KZ**	Kazakhstan	**SI**	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	**LI**	Liechtenstein	**SK**	Slovaquie
CM	Cameroun	**LK**	Sri Lanka	**SN**	Sénégal
CN	Chine	**LR**	Libéria	**SZ**	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	**LT**	Lituanie	**TD**	Tchad
CZ	République tchèque	**LU**	Luxembourg	**TG**	Togo
DE	Allemagne	**LV**	Lettonie	**TJ**	Tadjikistan
DK	Danemark	**MC**	Monaco	**TT**	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	**MD**	République de Moldova	**UA**	Ukraine
ES	Espagne	**MG**	Madagascar	**UG**	Ouganda
FI	Finlande	**ML**	Mali	**US**	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	**MN**	Mongolie	**UZ**	Ouzbékistan
GA	Gabon	**MR**	Mauritanie	**VN**	Viet Nam

Nouveau procédé de préparation de silice précipitée, nouvelles silices précipitées contenant de l'aluminium et leur utilisation au renforcement des élastomères

La présente invention concerne un nouveau procédé de préparation de silice précipitée, des silices précipitées se présentant en particulier sous forme de poudre, de billes sensiblement sphériques ou de granulés, et leur application comme charge renforçante pour les élastomères.

On sait que la silice précipitée est utilisée depuis longtemps comme charge blanche renforçante dans les élastomères.

Cependant, comme toute charge renforçante, il convient qu'elle puisse se manipuler d'une part, et surtout s'incorporer d'autre part, facilement dans les mélanges.

On sait, d'une manière générale, que pour obtenir les propriétés de renforcement optimales conférées par une charge, il convient que cette dernière soit présente dans la matrice élastomère sous une forme finale qui soit à la fois la plus finement divisée possible et répartie de la façon la plus homogène possible. Or, de telles conditions ne peuvent être réalisées que dans la mesure où, d'une part, la charge présente une très bonne aptitude à s'incorporer dans la matrice lors du mélange avec l'élastomère (incorporabilité de la charge) et à se désagréger ou se désagglomérer sous la forme d'une poudre très fine (désagrégation de la charge), et où, d'autre part, la poudre issue du processus de désagrégation précité peut elle-même, à son tour, se disperser parfaitement et de façon homogène dans l'élastomère (dispersion de la poudre).

De plus, pour des raisons d'affinités réciproques, les particules de silice ont une fâcheuse tendance, dans la matrice élastomère, à s'agglomérer entre elles. Ces interactions silice/silice ont pour conséquence néfaste de limiter les propriétés de renforcement à un niveau sensiblement inférieur à celui qu'il serait théoriquement possible d'atteindre si toutes les interactions silice/élastomère susceptibles d'être créées pendant l'opération de mélange, étaient effectivement obtenues (ce nombre théorique d'interactions silice/élastomère étant, comme cela est bien connu, directement proportionnel à la surface externe, de la silice utilisée).

En outre, de telles interactions silice/silice tendent, à l'état cru, à augmenter la raideur et la consistance des mélanges, rendant ainsi leur mise en oeuvre plus difficile.

Le problème se pose de disposer de charges qui, tout en pouvant avoir une taille relativement élevée, présentent une très bonne aptitude à la dispersion dans les élastomères.

La présente invention a pour but d'obvier aux inconvénients précités et de résoudre le problème sus-mentionné.

Plus précisément, elle a notamment pour but de proposer un nouveau procédé de préparation de silice précipitée ayant, de manière avantageuse, une très bonne aptitude à la dispersion (et à la désagglomération) et des propriétés renforçantes très satisfaisantes, en particulier qui, utilisées à titre de charge renforçante pour élastomères, confère à ces derniers d'excellentes propriétés rhéologiques tout en leur procurant de bonnes propriétés mécaniques.

L'invention concerne également des silices précipitées qui, de préférence, se présentent sous forme de poudre, de billes sensiblement sphériques ou, éventuellement, de granulés, et qui, tout en présentant une taille relativement élevée, ont une excellente aptitude à la dispersion (et à la désagglomération) et des propriétés renforçantes très satisfaisantes.

Elle est relative enfin à l'utilisation desdites silices précipitées comme charges renforçantes pour élastomères.

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 NFT 45007 (novembre 1987).

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

La prise d'huile DOP est déterminée selon la norme NFT 30-022 (mars 1953) en mettant en oeuvre le dioctylphtalate.

La densité de remplissage à l'état tassé (DRT) est mesurée selon la norme NFT-030100.

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

On précise enfin que les volumes poreux donnés sont mesurés par porosimétrie au mercure, les diamètres de pores étant 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 (porosimètre MICROMERITICS 9300).

L'aptitude à la dispersion et à la désagglomération des silices selon l'invention peut être quantifiée au moyen d'un test spécifique de désagglomération.

Le test de désagglomération est réalisé selon le protocole suivant :

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

On pèse dans un pilulier (hauteur : 6 cm et diamètre : 4 cm) 2 grammes de silice et l'on complète à 50 grammes par ajout d'eau permutée : on réalise ainsi une suspension aqueuse à 4 % de silice qui est homogénéisée pendant 2 minutes par agitation magnétique. On procède ensuite à la désagglomération sous ultra-sons comme suit : la sonde étant immergée sur une longueur de 4 cm, on règle la puissance de sortie de manière à obtenir une déviation de l'aiguille du cadran de puissance indiquant 20 % (ce qui correspond à une énergie dissipée par l'embout de la sonde de 120 Watt/cm^2). La désagglomération est effectuée pendant 420 secondes. On réalise ensuite la mesure granulométrique après avoir introduit dans la cuve du granulomètre un volume (exprimé en ml) connu de la suspension homogénéisée.

La valeur du diamètre médian $\varnothing_{50}$ que l'on obtient est d'autant plus faible que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée. On détermine également le rapport (10 x volume de suspension introduite (en ml))/densité optique de la suspension détectée par le granulomètre (cette densité optique est de l'ordre de 20). Ce rapport est indicatif du taux de fines, c'est-à-dire du taux de particules inférieures à 0,1 µm qui ne sont pas détectées par le granulomètre. Ce rapport appelé facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) est d'autant plus élevé que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée.

L'un des objets de l'invention est un procédé de préparation de silice précipitée du type comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage de cette suspension, dans lequel on réalise la précipitation de la manière suivante :

(i) on forme un pied de cuve initial comportant un silicate et un électrolyte, la concentration en silicate (exprimée en SiO_2) dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 100 g/l et la concentration en électrolyte dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 17 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 environ 7,

(iii) on ajoute au milieu réactionnel simultanément de l'agent acidifiant et un silicate,

et dans lequel on sèche une suspension présentant un taux de matière sèche d'au plus 24 % en poids,

caractérisé en ce que ledit procédé comprend une des deux opérations (a) ou (b) suivantes :

(a) on ajoute, après l'étape (iii), au milieu réactionnel au moins un composé A de l'aluminium, puis un agent basique, ladite séparation comportant une filtration et un délitage du gâteau issu de cette filtration, ledit délitage étant effectué en présence d'au moins un composé B de l'aluminium,

(b) on ajoute, après l'étape (iii), au milieu réactionnel simultanément un silicate et au moins un composé A de l'aluminium et, lorsque ladite séparation comporte une filtration et un délitage du gâteau issu de cette filtration, le délitage est de préférence effectué en présence d'au moins un composé B de l'aluminium.

Il a été ainsi trouvé que l'introduction d'aluminium, et ce selon une méthode particulière, combinée à une concentration faible en silicate (exprimée en SiO_2) et en électrolyte dans le pied de cuve initial et à un taux approprié de matière sèche de la suspension à sécher constituait une condition importante pour conférer aux produits obtenus leurs très bonnes propriétés, notamment une aptitude à la dispersion remarquable et des propriétés renforçantes très satisfaisantes.

Il est à noter, d'une manière générale, que le procédé concerné est un procédé de synthèse de silice de précipitation, c'est-à-dire que l'on fait agir, dans des conditions très particulières, un agent acidifiant sur un silicate.

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

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

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 par ailleurs utiliser en tant que silicate toute forme courante de silicates tels que 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 silice comprise entre 40 et 330 g/l, par exemple entre 60 et 300 g/l, en particulier entrte 60 et 250 g/l.

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

Dans le cas où l'on utilise le silicate de sodium, celui-ci présente, en général, un rapport pondéral SiO_2/Na_2O compris entre 2 et 4, par exemple entre 3,0 et 3,7.

En ce qui concerne plus particulièrement le procédé de préparation de l'invention, la précipitation se fait d'une manière spécifique selon les étapes suivantes.

On forme tout d'abord un pied de cuve qui comprend du silicate ainsi qu'un électrolyte (étape (i)). 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.

Le terme électrolyte 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 sels des métaux alcalins et alcalino-terreux, notamment le sel du métal de silicate de départ et de l'agent acidifiant, par exemple le sulfate de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide sulfurique.

Selon une caractéristique du procédé de préparation selon l'invention, la concentration en électrolyte dans le pied de cuve initial est (supérieure à 0 g/l et) inférieure à 17 g/l, de préférence inférieure à 14 g/l.

Selon une autre caractéristique du procédé de préparation selon l'invention, la concentration en silicate dans le pied de cuve initial est (supérieure à 0 g/l et) inférieure à 100 g de SiO_2 par litre. De préférence, cette concentration est inférieure à 90 g/l, notamment à 85 g/l. Elle peut dans certains cas être inférieure à 80 g/l.

La deuxième étape consiste à ajouter l'agent acidifiant dans le pied de cuve de composition décrite plus haut (étape (ii)).

Cette addition qui entraîne une baisse corrélative du pH du milieu réactionnel se fait jusqu'à ce qu'on atteigne une valeur du pH d'au moins environ 7, généralement comprise entre 7 et 8.

Une fois qu'est atteinte la valeur souhaitée de pH, on procède alors à une addition simultanée (étape (iii)) d'agent acidifiant et de silicate.

Cette addition simultanée est de préférence réalisée de manière telle que la valeur du pH soit constamment égale (à +/- 0,1 près) à celle atteinte à l'issue de l'étape (ii).

Selon une caractéristique essentielle du procédé de préparation selon l'invention, celui-ci comprend une des deux opérations (a) ou (b) mentionnées précédemment, c'est-à-dire :

(a) on ajoute, après l'étape (iii), au milieu réactionnel au moins un composé A de l'aluminium, puis un agent basique, la séparation, mise en œuvre dans le procédé, comportant une filtration et un délitage du gâteau issu de cette filtration, ledit délitage étant effectué en présence d'au moins un composé B de l'aluminium, ou

(b) on ajoute, après l'étape (iii), au milieu réactionnel simultanément un silicate et au moins un composé A de l'aluminium et, lorsque la séparation, mise en œuvre dans le procédé, comporte une filtration et un délitage du gâteau issu de cette filtration, le délitage est de préférence effectué en présence d'au moins un composé B de l'aluminium.

Dans une première variante du procédé de préparation selon l'invention (c'est-à-dire lorsque celui-ci comprend l'opération (a)), on effectue avantageusement, après avoir réalisé la précipitation selon les étapes (i), (ii) et (iii) précédemment décrites, les étapes successives suivantes :

(iv) on ajoute au milieu réactionnel (c'est-à-dire à la suspension ou bouillie réactionnelle obtenue) au moins un composé A de l'aluminium,

(v) on ajoute au milieu réactionnel un agent basique, de préférence jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 6,5 et 10, en particulier entre 7,2 et 8,6,

(vi) on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant, de préférence jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 5, en particulier entre 3,4 et 4,5.

Il peut être alors avantageux d'effectuer, après l'addition simultanée de l'étape (iii), un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 1 à 60 minutes, en particulier de 3 à 30 minutes.

Dans cette première variante, il est souhaitable, entre l'étape (iii) et l'étape (iv), et notamment avant ledit mûrissement éventuel, d'ajouter au milieu réactionnel une quantité supplémentaire d'agent acidifiant. Cette addition se fait généralement jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 6,5, en particulier entre 4 et 6.

L'agent acidifiant utilisé lors de cette addition est généralement identique à celui employé lors des étapes (ii), (iii) et (vi) de la première variante du procédé de préparation selon l'invention.

Un mûrissement du milieu réactionnel est habituellement effectué entre l'étape (v) et l'étape (vi), par exemple pendant 2 à 60 minutes, en particulier pendant 5 à 45 minutes.

De même, un mûrissement du milieu réactionnel est le plus souvent effectué après l'étape (vi), par exemple pendant 2 à 60 minutes, en particulier pendant 5 à 30 minutes.

L'agent basique utilisé lors de l'étape (iv) peut être une solution d'ammoniaque ou, de préférence, une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude).

Dans une seconde variante du procédé de préparation selon l'invention (c'est-à-dire lorsque celui-ci comprend l'opération (b)), on effectue, après les étapes (i), (ii) et (iii) précédemment décrites, une étape (iv) qui consiste à ajouter au milieu réactionnel simultanément un silicate et au moins un composé A de l'aluminium.

Il peut être alors avantageux d'effectuer, après l'addition simultanée de l'étape (iv), un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 2 à 60 minutes, en particulier de 5 à 30 minutes.

Dans cette seconde variante, il est souhaitable, après l'étape (iv), et notamment après ce mûrissement éventuel, d'ajouter au milieu réactionnel une quantité supplémentaire d'agent acidifiant. Cette addition se fait généralement jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 6,5, en particulier entre 4 et 6.

L'agent acidifiant utilisé lors de cette addition est généralement identique à celui employé lors des étapes (ii) et (iii) de la seconde variante du procédé de préparation selon l'invention.

Un mûrissement du milieu réactionnel est habituellement effectué après cette addition d'agent acidifiant, par exemple pendant 1 à 60 minutes, en particulier pendant 3 à 30 minutes.

Le composé A de l'aluminium employé dans le procédé de préparation selon l'invention est en général un sel organique ou inorganique de l'aluminium.

A titre d'exemples de sel organique, on peut citer notamment les sels d'acides carboxyliques ou polycarboxyliques, comme les sels d'acide acétique, citrique, tartrique ou oxalique.

A titre d'exemples de sel inorganique, on peut citer notamment les halogénures et les oxyhalogénures (comme les chlorures, les oxychlorures), les nitrates, les phosphates, les sulfates et les oxysulfates.

Dans la pratique, le composé A de l'aluminium peut être utilisé sous la forme d'une solution, en général aqueuse.

De préférence, on emploie à titre de composé A de l'aluminium un sulfate d'aluminium.

La température du milieu réactionnel est généralement comprise entre 70 et 98 °C.

Selon une variante de l'invention, la réaction est effectuée à une température constante comprise entre 75 et 96 °C.

Selon une autre variante (préférée) de l'invention, la température de fin de réaction est plus élevée que la température de début de réaction : ainsi, on maintient la température au début de la réaction de préférence entre 70 et 96 °C, puis on augmente la température en quelques minutes, de préférence jusqu'à une valeur comprise entre 80 et 98 °C, valeur à laquelle elle est maintenue jusqu'à la fin de la réaction ; les opérations (a) ou (b) sont ainsi habituellement effectuées à cette valeur constante de température.

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

Dans la première variante du procédé de préparation selon l'invention (c'est-à-dire lorsque celui-ci comprend l'opération (a)), cette séparation comporte une filtration (suivie d'un lavage si nécessaire) et un délitage, ledit délitage étant effectué en présence d'au moins un composé B de l'aluminium et, de préférence, en présence d'un agent acidifiant tel que décrit précédemment (dans ce dernier cas, le composé B de l'aluminium et l'agent acidifiant sont avantageusement ajoutés de manière simultanée).

L'opération de délitage, qui peut être réalisée par exemple par passage du gâteau de filtration dans un broyeur de type colloïdal ou à bille, permet notamment d'abaisser la viscosité de la suspension à sécher ultérieurement.

Dans la seconde variante du procédé de préparation selon l'invention (c'est-à-dire lorsque celui-ci comprend l'opération (b)), la séparation comporte aussi, en général, une filtration (suivie d'un lavage si nécessaire) et un délitage, ledit délitage étant de préférence effectué en présence d'au moins un composé B de l'aluminium et, en général, en présence d'un agent acidifiant tel que décrit précédemment (dans ce dernier cas, le composé B de l'aluminium et l'agent acidifiant sont avantageusement ajoutés de manière simultanée).

Le composé B de l'aluminium est habituellement différent du composé A de l'aluminium mentionné précédemment et consiste, en général, en un aluminate de métal alcalin, notamment de potassium ou, de manière très préférée, de sodium.

De préférence, les quantités de composés A et B de l'aluminium utilisées dans le procédé de préparation selon l'invention sont telles que la silice précipitée préparée contient au moins 0,35 %, en particulier au moins 0,45 %, par exemple entre 0,50 et 1,50 %, voire entre 0,75 et 1,40 %, en poids d'aluminium.

La séparation mise en œuvre dans le procédé de préparation selon l'invention comprend habituellement une filtration effectuée au moyen de toute méthode convenable, par exemple au moyen d'un filtre à bande, d'un filtre rotatif sous vide ou, de préférence, d'un filtre presse.

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

Selon une caractéristique du procédé de préparation selon l'invention, cette suspension doit présenter immédiatement avant son séchage un taux de matière sèche d'au plus 24 % en poids, de préférence 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.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la suspension à sécher présente un taux de matière sèche supérieur à 15 % en poids, de préférence supérieur à 17 % en poids et, par exemple, supérieur à 20 % en poids. Le séchage est alors de préférence effectué au moyen d'un atomiseur à buses.

La silice précipitée susceptible d'être obtenue selon ce mode de réalisation de l'invention et de préférence en mettant en œuvre un filtre presse se présente avantageusement sous forme de billes sensiblement sphériques, de préférence d'une taille moyenne d'au moins 80 µm.

Il est à noter que l'on peut également, après la filtration, à une étape ultérieure du procédé, rajouter au gâteau de filtration de la matière sèche, par exemple de la silice sous forme pulvérulente.

A l'issue du séchage, on peut procéder à une étape de broyage sur le produir récupéré, notamment sur le produit obtenu par séchage de suspension présentant un taux de matière sèche supérieur à 15 % en poids. La silice précipitée qui est alors susceptible d'être obtenue se présente généralement

sous forme d'une poudre, de préférence de taille moyenne d'au moins 15 µm, en particulier comprise entre 15 et 60 µm, par exemple entre 20 et 45 µm.

Les produits broyés à la granulométrie désirée peuvent être séparés des éventuels produits non conformes au moyen par exemple de tamis vibreurs présentant des tailles de maille appropriées, et les produits non conformes ainsi récupérés être renvoyés au broyage.

De même, selon un autre mode de réalisation de l'invention, la suspension à sécher présente un taux de matière sèche d'au plus 15 % en poids. Le séchage est alors en général effectué au moyen d'un atomiseur à turbines. La silice précipitée qui est alors susceptible d'être obtenue selon ce mode de réalisation de l'invention et de préférence en mettant en œuvre un filtre rotatif sous vide se présente généralement sous la forme d'une poudre, de préférence de taille moyenne d'au moins 15 µm, en particulier comprise entre 30 et 150 µm, par exemple entre 45 et 120 µm.

Enfin, le produit séché (notamment à partir d'une suspension ayant un taux de matière sèche d'au plus 15 % en poids) ou broyé peut, selon un autre mode de réalisation de l'invention, être soumis à une étape d'agglomération.

On entend ici par agglomération tout procédé qui permet de lier entre eux des objets finement divisés pour les amener sous la forme d'objets de plus grande taille et résistant mieux mécaniquement.

Ces procédés sont notamment la compression directe, la granulation voie humide (c'est-à-dire avec utilisation d'un liant tel que eau, slurry de silice, ...), l'extrusion et, de préférence, le compactage à sec.

Lorsque l'on met en oeuvre cette dernière technique, il peut s'avérer avantageux, avant de procéder au compactage, de désaérer (opération aussi appelée 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 obtenue selon ce mode de réalisation de l'invention se présente avantageusement sous la forme de granulés, de préférence de taille d'au moins 1 mm, en particulier comprise entre 1 et 10 mm.

A l'issue de l'étape d'agglomération, les produits peuvent être calibrés à une taille désirée, par exemple par tamisage, puis conditionnés pour leur utilisation future.

Les poudres, de même que les billes, de silice précipitée obtenues par le procédé selon l'invention offrent ainsi l'avantage, entre autre, d'accéder de manière simple, efficace et économique à des granulés tels que précités, notamment par des opérations classiques de mise en forme, telles que par exemple une granulation ou un compactage, sans que ces dernières n'entraînent

de dégradations susceptibles de masquer, voire annihiler, les bonnes propriétés intrinsèques attachées à ces poudres ou ces billes, comme cela peut être le cas dans l'art antérieur en mettant en oeuvre des poudres classiques.

D'autres objets de l'invention consistent en de nouvelles silices précipitées ayant une excellente aptitude à la dispersion (et à la désagglomération) et des propriétés renforçantes très satisfaisantes, en particulier qui, utilisées à titre de charge renforçante pour élastomères, confère à ces derniers d'excellentes propriétés rhéologiques tout en leur procurant de bonnes propriétés mécaniques.

Ainsi, il est maintenant proposé, selon l'invention, une nouvelle silice précipitée caractérisée en ce qu'elle possède :

- une surface spécifique CTAB comprise entre 140 et 200 m^2/g, de préférence entre 145 et 180 m^2/g,

- une surface spécifique BET comprise entre 140 et 200 m^2/g, de préférence entre 150 et 190 m^2/g,

- une prise d'huile DOP inférieure à 300 ml/100g, de préférence comprise entre 200 et 295 ml/100g,

- un diamètre médian ($Ø_{50}$), après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à 3 µm, de préférence inférieur à 2,8 µm, par exemple inférieur à 2,5 µm,

- un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) supérieur à 10 ml, de préférence supérieur à 11 ml,

- une teneur en aluminium d'au moins 0,35 % en poids, de préférence d'au moins 0,45 % en poids.

Le facteur de désagglomération de la silice selon l'invention est, de manière avantageuse, d'au moins 15 ml ; il peut être par exemple d'au moins 21 ml.

La silice selon l'invention présente, de manière préférée, une teneur en aluminium comprise entre 0,50 et 1,50 % en poids ; cette teneur peut être notamment comprise entre 0,75 et 1,40 % en poids.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, une des caractéristiques de la silice peut également résider dans la distribution, ou répartition, du 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 qui sont employées dans le renforcement des élastomères. L'analyse des porogrammes montre qu'alors la silice selon un mode particulier de l'invention possède une distribution poreuse telle que le volume poreux constitué par les pores dont le diamètre est compris entre 175 et 275 Å représente au moins 50 %, par exemple

au moins 60 %, du volume poreux constitué par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å.

Selon une variante très préférée de l'invention, la silice possède un rapport surface spécifique BET / surface spécifique CTAB compris entre 1,0 et 1,2, c'est-à-dire qu'elle présente de préférence une faible microporosité.

Le pH de la silice selon l'invention est, en général, compris entre 6,5 et 7,5, par exemple entre 6,7 et 7,3.

Les silices selon l'invention peuvent se présenter sous forme de poudre, de billes sensiblement sphériques ou, éventuellement, de granulés et sont notamment caractérisées par le fait que, tout en ayant une taille relativement élevée, elles présentent une excellente aptitude à la dispersion et à la désagglomération et des propriétés renforçantes très satisfaisantes. Elles présentent ainsi une aptitude à la dispersion et à la désaggglomération avantageusement supérieure, à surface spécifique identique ou proche et à taille identique ou proche, à celle des silices de l'art antérieur.

Les poudres de silice selon l'invention présentent préférentiellement une taille moyenne d'au moins 15 µm ; celle-ci est par exemple comprise entre 15 et 60 µm (notamment entre 20 et 45 µm) ou entre 30 et 150 µm (notamment entre 45 et 120 µm).

Elles possèdent, de manière préférée, une prise d'huile DOP comprise entre 240 et 290 ml/100g.

La densité de remplissage à l'état tassé (DRT) desdites poudres est, en général, d'au moins 0,17, et, par exemple, comprise entre 0,2 et 0,3.

Lesdites poudres présentent généralement un volume poreux total d'au moins 2,5 cm^3/g, et, plus particulièrement, compris entre 3 et 5 cm^3/g.

Elles permettent notamment d'obtenir un très bon compromis mise en œuvre/propriétés mécaniques à l'état vulcanisé.

Elles constituent aussi des précurseurs privilégiés pour la synthèse de granulés tels que décrits plus loin.

Les billes sensiblement sphériques selon l'invention présentent préférentiellement une taille moyenne d'au moins 80 µm.

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

Elles possèdent, de manière préférée, une prise d'hulie DOP comprise entre 240 et 290 ml/100g.

La densité de remplissage à l'état tassé (DRT) desdites billes (ou perles) est, en général, d'au moins 0,17, et, par exemple, comprise entre 0,2 et 0,34.

Elles présentent habituellement un volume poreux total d'au moins 2,5 cm^3/g, et plus particulièrement, compris entre 3 et 5 cm^3/g.

Comme indiqué ci-avant, une telle silice sous forme de billes sensiblement sphériques, avantageusement pleines, homogènes, peu poussièrantes et de bonne coulabilité, présente une excellente aptitude à la désagglomération et à la dispersion. En outre, elle présente de bonnes propriétés renforçantes. Une telle silice constitue également un précurseur privilégié pour la synthèse des poudres et des granulés selon l'invention.

Une telle silice sous forme de billes sensiblement sphériques constitue une variante très avantageuse de l'invention.

Les dimensions des granulés selon l'invention sont préférentiellement d'au moins 1 mm, en particulier comprises entre 1 et 10 mm, selon l'axe de leur plus grande dimension (longueur).

Ils possèdent, de manière préférée, une prise d'hulie DOP comprise entre 200 et 260 ml/100g.

Lesdits granulés peuvent se présenter sous des formes les plus diverses. A titre d'exemple, on peut notamment citer les formes sphérique, cylindrique, parallélépipédique, de pastille, de plaquette, de boulette, d'extrudé à section circulaire ou polylobée.

La densité de remplissage à l'état tassé (DRT) desdits granulés est en général d'au moins 0,27 et peut aller jusqu'à 0,37.

Ils présentent généralement un volume poreux total d'au moins 1 cm^3/g, et, plus particulièrement, entre 1,5 et 2 cm^3/g.

Les silices selon l'invention, notamment sous forme de poudre, de billes sensiblement sphériques ou de granulés, sont de préférence préparées selon l'une des variantes appropriées du procédé de préparation conforme à l'invention et décrit précédemment.

Les silices selon l'invention ou préparées par le procédé selon l'invention trouvent une application particulièrement intéressante dans le renforcement des élastomères, naturels ou synthétiques. Elles confèrent à ces élastomères d'excellentes propriétés rhéologiques tout en leur procurant de bonnes propriétés mécaniques et, en général, une bonne résistance à l'abrasion. De plus, ces élastomères sont alors de préférence sujets à un échauffement réduit.

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

EXEMPLE 1 (comparatif)

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit :

- 350 litres d'eau
- 7,5 kg de Na_2SO_4
- 580 litres de silicate de sodium aqueux, présentant un rapport pondéral SiO_2/Na_2O égal à 3,45 et une densité à 20 °C égal à 1,133.

La concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial est alors de 84 g/l. Le mélange est alors porté à une température de 82 °C tout en le maintenant sous agitation. On y introduit alors 395 litres d'acide sulfurique dilué de densité à 20 °C égale à 1,050 jusqu'à obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH (mesurée à sa température) égale à 7,5. La température de la réaction est de 82 °C pendant les 25 premières minutes ; elle est ensuite portée de 82 à 94 °C en 15 minutes environ, puis maintenue à 94 °C jusqu'à la fin de la réaction.

On introduit ensuite conjointement dans le milieu réactionnel 75 litres de silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant et 121 litres d'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant, cette introduction simultanée d'acide et de silicate étant réalisée de manière telle que le pH du milieu réactionnel, pendant la période d'introduction, soit constamment égal à 7,5 ± 0,1. Après introduction de la totalité de ce silicate, on continue à introduire de l'acide dilué pendant 8 minutes de manière à amener le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 5,2. Après cette introduction d'acide, on maintient la bouillie réactionnelle obtenue pendant 5 minutes sous agitation.

La durée totale de la réaction est de 117 minutes.

On obtient ainsi une bouillie ou suspension de silice précipitée (appelée suspension réactionnelle S) qui est ensuite filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse.

Le gâteau obtenu est ensuite fluidifié par action mécanique et chimique (ajout simultané d'acide sulfurique et d'une quantité d'aluminate de sodium correspondant à un rapport pondéral Al/SiO_2 de 0,28 %). Après cette opération de délitage, la bouillie résultante, de pH égal à 6,5 et de perte au feu égale à 79,0 % (donc un taux de matière sèche de 21,0 % en poids), est atomisée au moyen d'un atomiseur à buses.

Les caractéristiques de la silice obtenue A1 sous forme de billes sensiblement sphériques sont alors les suivantes :

- surface spécifique CTAB	155 m^2/g
- surface spécifique BET	170 m^2/g
- prise d'huile DOP	270 ml/100g
- teneur pondéral en aluminium	0,25 %
- volume poreux V1 représenté par les pores de $d \leq 400$ Å	0,99 cm^3/g
- volume poreux V2 représenté par les pores 175 Å $\leq d \leq$ 275 Å	0,61 cm^3/g
- rapport V2/V1	62 %
- pH	7,2
- taille moyenne des particules	250 µm

On soumet la silice A1 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description.

Après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian ($Ø_{50}$) de 4,0 µm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de 8 ml.

EXEMPLE 2 (comparatif)

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit 1600 litres d'une suspension réactionnelle S telle que préparée à l'exemple 1.

On y introduit ensuite, pendant 6 minutes, à un débit de 4,8 l/mn, une solution de sulfate d'aluminium de densité à 20°C égale à 1,2. A l'issue de cette addition, on introduit dans le milieu réactionnel, à un débit de 3,8 l/mn, de la soude concentrée à 18 %, jusqu'à ce que le pH du milieu réactionnel soit égal à 8,0.

On arrête ensuite l'introduction de soude et on procède à un mûrissement du milieu réactionnel pendant 20 minutes à une température de 94 °C.

Puis on introduit, à un débit de 4,0 l/mn, de l'acide sulfurique du type décrit dans l'exemple 1, jusqu'à ce que le pH du milieu réactionnel soit égal à 4,5.

On arrête ensuite l'introduction d'acide et on procède à un mûrissement du milieu réactionnel pendant 10 minutes à une température de 94 °C.

La durée de la réaction (à partir de l'introduction du sulfate d'aluminium) est de 48 minutes.

On obtient ainsi une bouillie de silice précipitée qui est filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse.

Le gâteau obtenu est ensuite fluidifié par simple action mécanique. Après cette opération de délitage, la bouillie résultante, de pH égal à 6,6 et de perte au feu égale à 80,0 % (donc un taux de matière sèche de 20,0 % en poids), est atomisée au moyen d'un atomiseur à buses.

Les caractéristiques de la silice obtenue A2 sous forme de billes sensiblement sphériques sont alors les suivantes :

- surface spécifique CTAB	151 m^2/g
- surface spécifique BET	161 m^2/g
- prise d'huile DOP	254 ml/100g
- teneur pondéral en aluminium	1,04 %
- volume poreux V1 représenté par les pores de $d \leq 400$ Å	1,01 cm^3/g
- volume poreux V2 représenté par les pores 175 Å $\leq d \leq$ 275 Å	0,58 cm^3/g
- rapport V2/V1	57 %
- pH	6,7
- taille moyenne des particules	270 µm

On soumet la silice A2 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description.

Après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian ($Ø_{50}$) de 5,3 µm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de 5,3 ml.

EXEMPLE 3

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit 1800 litres d'une suspension réactionnelle S telle que préparée à l'exemple 1.

On y introduit ensuite, pendant 3 minutes et 20 secondes, à un débit de 4,8 l/mn, une solution de sulfate d'aluminium de densité à 20°C égale à 1,2. A l'issue de cette addition, on introduit dans le milieu réactionnel, à un débit de 3,8 l/mn, de la soude concentrée à 18 %, jusqu'à ce que le pH du milieu réactionnel soit égal à 7,7.

On arrête ensuite l'introduction de soude et on procède à un mûrissement du milieu réactionnel pendant 10 minutes à une température de 94 °C.

Puis on introduit, à un débit de 4,7 l/mn, de l'acide sulfurique du type décrit dans l'exemple 1, jusqu'à ce que le pH du milieu réactionnel soit égal à 4,1.

On arrête ensuite l'introduction d'acide et on procède à un mûrissement du milieu réactionnel pendant 5 minutes à une température de 94 °C.

La durée de la réaction (à partir de l'introduction du sulfate d'aluminium) est de 34 minutes.

On obtient ainsi une bouillie de silice précipitée qui est filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse.

Le gâteau obtenu est ensuite fluidifié par action mécanique et chimique (ajout simultané d'acide sulfurique et d'une quantité d'aluminate de sodium correspondant à un rapport pondéral Al/SiO_2 de 0,30 %). Après cette opération de délitage, la bouillie résultante, de pH égal à 6,6 et de perte au feu égale à 78,0 % (donc un taux de matière sèche de 22,0 % en poids), est atomisée au moyen d'un atomiseur à buses.

Les caractéristiques de la silice obtenue P1 sous forme de billes sensiblement sphériques (conforme à l'invention) sont alors les suivantes :

- surface spécifique CTAB	161 m^2/g
- surface spécifique BET	178 m^2/g
- prise d'huile DOP	266 ml/100g
- teneur pondéral en aluminium	0,75 %
- volume poreux V1 représenté par les pores de $d \leq 400$ Å	1,08 cm^3/g
- volume poreux V2 représenté par les pores 175 Å $\leq d \leq$ 275 Å	0,66 cm^3/g
- rapport V2/V1	61 %
- pH	7,2
- taille moyenne des particules	260 µm

On soumet la silice P1 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description.

Après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian ($Ø_{50}$) de 2,5 µm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de 21 ml.

EXEMPLE 4

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit 1670 litres d'une suspension réactionnelle S telle que préparée à l'exemple 1.

On y introduit ensuite, pendant 5 minutes, à un débit de 4,8 l/mn, une solution de sulfate d'aluminium de densité à 20°C égale à 1,2. A l'issue de cette addition, on introduit dans le milieu réactionnel, à un débit de 3,8 l/mn, de la soude concentrée à 18 %, jusqu'à ce que le pH du milieu réactionnel soit égal à 7,8.

On arrête ensuite l'introduction de soude et on procède à un mûrissement du milieu réactionnel pendant 10 minutes à une température de 94 °C.

Puis on introduit, à un débit de 4,7 l/mn, de l'acide sulfurique du type décrit dans l'exemple 1, jusqu'à ce que le pH du milieu réactionnel soit égal à 4,0.

On arrête ensuite l'introduction d'acide et on procède à un mûrissement du milieu réactionnel pendant 5 minutes à une température de 94 °C.

La durée de la réaction (à partir de l'introduction du sulfate d'aluminium) est de 40 minutes.

On obtient ainsi une bouillie de silice précipitée qui est filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse.

Le gâteau obtenu est ensuite fluidifié par action mécanique et chimique (ajout simultané d'acide sulfurique et d'une quantité d'aluminate de sodium correspondant à un rapport pondéral Al/SiO_2 de 0,25 %). Après cette opération de délitage, la bouillie résultante, de pH égal à 6,6 et de perte au feu égale à 79,0 % (donc un taux de matière sèche de 21,0 % en poids), est atomisée au moyen d'un atomiseur à buses.

Les caractéristiques de la silice obtenue P2 sous forme de billes sensiblement sphériques (conforme à l'invention) sont alors les suivantes :

- surface spécifique CTAB	156 m^2/g
- surface spécifique BET	160 m^2/g
- prise d'huile DOP	274 ml/100g
- teneur pondéral en aluminium	1,06 %
- volume poreux V1 représenté par les pores de $d \leq 400$ Å	1,04 cm^3/g
- volume poreux V2 représenté par les pores 175 Å $\leq d \leq$ 275 Å	0,69 cm^3/g
- rapport V2/V1	66 %

- pH 7,0
- taille moyenne des particules 250 µm

On soumet la silice P2 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description.

Après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian ($Ø_{50}$) de 2,4 µm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de 17 ml.

EXEMPLE 5

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit :

- 350 litres d'eau
- 7,5 kg de Na_2SO_4
- 580 litres de silicate de sodium aqueux, présentant un rapport pondéral SiO_2/Na_2O égal à 3,45 et une densité à 20 °C égal à 1,133.

La concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial est alors de 84 g/l. Le mélange est alors porté à une température de 82 °C tout en le maintenant sous agitation. On y introduit alors 390 litres d'acide sulfurique dilué de densité à 20 °C égale à 1,050 jusqu'à obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH (mesurée à sa température) égale à 7,5. La température de la réaction est de 82 °C pendant les 25 premières minutes ; elle est ensuite portée de 82 à 94 °C en 15 minutes environ, puis maintenue à 94 °C jusqu'à la fin de la réaction.

On introduit ensuite conjointement dans le milieu réactionnel 55 litres de silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant et 89 litres d'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant, cette introduction simultanée d'acide et de silicate étant réalisée de manière telle que le pH du milieu réactionnel, pendant la période d'introduction, soit constamment égal à 7,5 ± 0,1.

On arrête ensuite l'introduction d'acide et on introduit conjointement dans le milieu réactionnel, pendant 24 minutes, 86 litres de silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant et 33 litres d'une solution de sulfate d'aluminium de densité à 20 °C égale à 1,2.

On arrête ensuite cette addition conjointe et on procède à un mûrissement du milieu réactionnel pendant 10 minutes à 94 °C.

Puis on introduit dans le milieu réactionnel, pendant 7 minutes, de l'acide sulfurique du type décrit ci-avant, de manière à amener le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 5,0. Après cette introduction d'acide, on maintient la bouillie réactionnelle obtenue pendant 5 minutes sous agitation.

La durée totale de la réaction est 109 minutes.

On obtient ainsi une bouillie de silice précipitée qui est filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse.

Le gâteau obtenu est ensuite fluidifié par simple action mécanique. Après cette opération de délitage, la bouillie résultante, de pH égal à 6,5 et de perte au feu égale à 78,3 % (donc un taux de matière sèche de 21,7 % en poids), est atomisée au moyen d'un atomiseur à buses.

Les caractéristiques de la silice obtenue P3 sous forme de billes sensiblement sphériques (conforme à l'invention) sont alors les suivantes :

- surface spécifique CTAB	149 m^2/g
- surface spécifique BET	178 m^2/g
- prise d'huile DOP	260 ml/100g
- teneur pondéral en aluminium	0,96 %
- volume poreux V1 représenté par les pores de $d \leq 400$ Å	1,01 cm^3/g
- volume poreux V2 représenté par les pores 175 Å $\leq d \leq$ 275 Å	0,54 cm^3/g
- rapport V2/V1	53 %
- pH	7,1
- taille moyenne des particules	260 µm

On soumet la silice P3 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description.

Après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian ($Ø_{50}$) de 2,7 µm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de 17 ml.

EXEMPLE 6

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit :

- 350 litres d'eau
- 7,5 kg de Na_2SO_4

- 580 litres de silicate de sodium aqueux, présentant un rapport pondéral SiO_2/Na_2O égal à 3,45 et une densité à 20 °C égal à 1,133.

La concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial est alors de 84 g/l. Le mélange est alors porté à une température de 82 °C tout en le maintenant sous agitation. On y introduit alors 390 litres d'acide sulfurique dilué de densité à 20 °C égale à 1,050 jusqu'à obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH (mesurée à sa température) égale à 7,5. La température de la réaction est de 82 °C pendant les 25 premières minutes ; elle est ensuite portée de 82 à 94 °C en 15 minutes environ, puis maintenue à 94 °C jusqu'à la fin de la réaction.

On introduit ensuite conjointement dans le milieu réactionnel 55 litres de silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant et 89 litres d'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant, cette introduction simultanée d'acide et de silicate étant réalisée de manière telle que le pH du milieu réactionnel, pendant la période d'introduction, soit constamment égal à 7,5 ± 0,1.

On arrête ensuite l'introduction d'acide et on introduit conjointement dans le milieu réactionnel, pendant 21 minutes, 50 litres de silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant et 28,5 litres d'une solution de sulfate d'aluminium de densité à 20 °C égale à 1,2.

On arrête ensuite cette addition conjointe et on procède à un mûrissement du milieu réactionnel pendant 10 minutes à 94 °C.

Puis on introduit dans le milieu réactionnel, pendant 7 minutes, de l'acide sulfurique du type décrit ci-avant, de manière à amener le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 5,0. Après cette introduction d'acide, on maintient la bouillie réactionnelle obtenue pendant 5 minutes sous agitation.

La durée totale de la réaction est 109 minutes.

On obtient ainsi une bouillie de silice précipitée qui est filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse.

Le gâteau obtenu est ensuite fluidifié par action mécanique et chimique (ajout simultané d'acide sulfurique et d'une quantité d'aluminate de sodium correspondant à un rapport pondéral Al/SiO_2 de 0,40 %). Après cette opération de délitage, la bouillie résultante, de pH égal à 6,5 et de perte au feu égale à 78,3 % (donc un taux de matière sèche de 21,7 % en poids), est atomisée au moyen d'un atomiseur à buses.

Les caractéristiques de la silice obtenue P4 sous forme de billes sensiblement sphériques (conforme à l'invention) sont alors les suivantes :

- surface spécifique CTAB	158 m^2/g
- surface spécifique BET	185 m^2/g
- prise d'huile DOP	258 ml/100g
- teneur pondéral en aluminium	1,15 %
- volume poreux V1 représenté par les pores de $d \leq 400$ Å	1,05 cm^3/g
- volume poreux V2 représenté par les pores 175 Å $\leq d \leq$ 275 Å	0,59 cm^3/g
- rapport V2/V1	56 %
- pH	7,1
- taille moyenne des particules	260 µm

On soumet la silice P4 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description.

Après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian ($Ø_{50}$) de 2,7 µm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de 16 ml.

EXEMPLE 7

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit :

- 350 litres d'eau
- 7,5 kg de Na_2SO_4
- 580 litres de silicate de sodium aqueux, présentant un rapport pondéral SiO_2/Na_2O égal à 3,45 et une densité à 20 °C égal à 1,133.

La concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial est alors de 84 g/l. Le mélange est alors porté à une température de 82 °C tout en le maintenant sous agitation. On y introduit alors 390 litres d'acide sulfurique dilué de densité à 20 °C égale à 1,050 jusqu'à obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH (mesurée à sa température) égale à 7,5. La température de la réaction est de 82 °C pendant les 25 premières minutes ; elle est ensuite portée de 82 à 94 °C en 15 minutes environ, puis maintenue à 94 °C jusqu'à la fin de la réaction.

On introduit ensuite conjointement dans le milieu réactionnel 55 litres de silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant et 89 litres d'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant, cette introduction simultanée d'acide et de

silicate étant réalisée de manière telle que le pH du milieu réactionnel, pendant la période d'introduction, soit constamment égal à 7,5 ± 0,1.

On arrête ensuite l'introduction d'acide et on introduit conjointement dans le milieu réactionnel, pendant 15 minutes, 54 litres de silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant et 20,5 litres d'une solution de sulfate d'aluminium de densité à 20 °C égale à 1,2.

On arrête ensuite cette addition conjointe et on procède à un mûrissement du milieu réactionnel pendant 10 minutes à 94 °C.

Puis on introduit dans le milieu réactionnel, pendant 7 minutes, de l'acide sulfurique du type décrit ci-avant, de manière à amener le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 5,0. Après cette introduction d'acide, on maintient la bouillie réactionnelle obtenue pendant 5 minutes sous agitation.

La durée totale de la réaction est 104 minutes.

On obtient ainsi une bouillie de silice précipitée qui est filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse.

Le gâteau obtenu est ensuite fluidifié par action mécanique et chimique (ajout simultané d'acide sulfurique et d'une quantité d'aluminate de sodium correspondant à un rapport pondéral Al/SiO_2 de 0,35 %). Après cette opération de délitage, la bouillie résultante, de pH égal à 6,5 et de perte au feu égale à 78,3 % (donc un taux de matière sèche de 21,7 % en poids), est atomisée au moyen d'un atomiseur à buses.

Les caractéristiques de la silice obtenue P5 sous forme de billes sensiblement sphériques (conforme à l'invention) sont alors les suivantes :

- surface spécifique CTAB	166 m^2/g
- surface spécifique BET	178 m^2/g
- prise d'huile DOP	260 ml/100g
- teneur pondéral en aluminium	0,93 %
- volume poreux V1 représenté par les pores de $d \leq 400$ Å	1,02 cm^3/g
- volume poreux V2 représenté par les pores 175 Å $\leq d \leq$ 275 Å	0,61 cm^3/g
- rapport V2/V1	60 %
- pH	6,9
- taille moyenne des particules	260 µm

On soumet la silice P5 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description.

Après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian ($Ø_{50}$) de 2,7 µm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de 15 ml.

Les caractéristiques des silices préparées dans les exemples 1 à 7, ainsi que celles d'une silice commerciale sous forme de poudre vendue par la Société DEGUSSA, en l'occurrence la poudre ULTRASIL VN3® (référencée A3), sont rassemblées dans le tableau I ci-dessous.

TABLEAU I

	A1	A2	A3	P1	P2	P3	P4	P5
S_{CTAB} (m^2/g)	155	151	155	161	156	149	158	166
S_{BET} (m^2/g)	170	161	170	178	160	178	185	178
DOP (ml/100g)	270	254	260	266	274	260	258	260
Al (%)	0,25	1,04	0,05	0,75	1,06	0,96	1,15	0,93
V1 (cm^3/g)	0,99	1,01	0,93	1,08	1,04	1,01	1,05	1,02
V2 (cm^3/g)	0,61	0,58	0,43	0,66	0,69	0,54	0,59	0,61
V2/V1 (%)	62	57	46	61	66	53	56	60
pH	7,2	6,7	6,5	7,2	7,0	7,1	7,1	6,9
Taille moyenne (µm)	250	270	17	260	250	260	260	260
$Ø_{50}$ (µm)	4,0	5,3	9,9	2,5	2,4	2,7	2,7	2,7
F_D (ml)	8	5,3	2,3	21	17	17	16	15

EXEMPLE 8

Cet exemple illustre l'utilisation et le comportement de silices selon l'invention et de silices non conformes à l'invention dans une formulation pour caoutchouc industriel.

On utilise la formulation suivante (les parties sont exprimées en poids) :

- Caoutchouc Tufdène 2330 (1) 50
- Caoutchouc B.R. 1220 (2) 25

- Caoutchouc naturel	25
- Silice	51
- ZnO actif (3)	1,81
- Acide stéarique	0,35
- 6PPD (4)	1,45
- CBS (5)	1,1
- DPG (6)	1,45
- Soufre (7)	0,9
- Silane X50S (8)	8,13

(1) Copolymère styrène butadiène type Tufdène 2330
(2) Polymère butadiène type 1220
(3) Oxyde de zinc qualité caoutchouc
(4) N-(diméthyl-1,3 butyl)-N'-phényl-p-phénylène diamine
(5) N-cyclohexyl 2-benzothiazyl sulfènamide
(6) Diphényl guanidine
(7) Agent vulcanisant
(8) Agent de couplage silice/caoutchouc (produit commercialisé par la Société DEGUSSA)

Les formulations sont préparées de la manière suivante :

Dans un mélangeur interne (type BANBURY), on introduit dans cet ordre et aux temps et températures du mélange indiqués entre parenthèses :

- du Tufdène 2330, du B.R.1220 et du caoutchouc naturel (t_o)(60 °C)
- le X50S et les 2/3 de la silice (t_o + 1 mn)(80 °C)
- le ZnO, l'acide stéarique, le 6PPD et 1/3 de la silice (t_o + 2 mn)(100 °C)

La décharge du mélangeur (tombée du mélange) se fait quand la température de la chambre atteint 165 °C (c'est-à-dire, à peu près t_o + 5 mn 15 s). Le mélange est introduit sur un mélangeur à cylindres, maintenus à 30 °C, pour y être calandré. Sur ce mélangeur, on introduit le CBS, le DPG et le soufre.

Après homogénéisation et trois passages au fin, le mélange final est calandré sous la forme de feuilles de 2,5 à 3 mm d'épaisseur.

Les résultats des essais sont les suivants :

1- Propriétés rhéologiques

Les mesures sont réalisées sur les formulations à l'état cru.

Les résultats sont reportés dans le tableau II ci-dessous. On a indiqué l'appareillage utilisé pour conduire les mesures.

TABLEAU II

	A1	A3	P1	P2	P3	P4	P5
Consistance MOONEY (1)	163	177	142	133	127	143	138
Couple mini (In.lb) (2)	37,3	42,5	34,6	32,7	30,8	34,1	33,8

(1) Viscosimètre MOONEY MV 2000E (mesure de Mooney Large (1+4) à 100 °C)
(2) Rhéomètre MONSANTO 100 S

Les formulations obtenues à partir des silices selon l'invention conduisent aux valeurs les plus faibles.

Ceci traduit une plus grande facilité de mise en oeuvre des mélanges préparés à partir des silices selon l'invention, en particulier au niveau des opérations d'extrusion et de calandrages souvent réalisées lors de la confection de compositions élastomériques (moindre dépense d'énergie pour mettre en oeuvre le mélange, plus grande facilité d'injection lors du mélangeage, moindre gonflement en filière lors de l'extrusion, moindre retrait au calandrage,...).

2- Propriétés mécaniques

Les mesures sont réalisées sur les formulations vulcanisées.

La vulcanisation est réalisée en portant les formulations à 150 °C pendant 40 minutes.

Les normes suivantes ont été utilisées :

(i) essais de traction (modules, résistance à la rupture, allongement à la rupture) :

NFT 46-002 ou ISO 37-1977

(ii) essais de résistance à l'abrasion

DIN 53-516

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III ci-dessous.

TABLEAU III

	A1	A3	P1	P2	P3	P4	P5
module 10 % / module 100 %	0,33	0,32	0,30	0,28	0,27	0,29	0,30
Résistance rupture (MPa)	20,6	17,7	20,8	20,6	20,2	20,6	21,1
Allongement rupture (%)	470	430	510	510	485	495	495
Résistance abrasion (mm^3) (1)	55	58	48	48	52	47	42

(1) la valeur mesurée est la perte à l'abrasion : plus elle est faible et meilleure est la résistance à l'abrasion.

Ces derniers résultats montrent le bon effet de renforcement conféré par les silices selon l'invention.

Ainsi, tout en conduisant à des propriétés rhéologiques nettement meilleures, les silices selon l'invention procurent des propriétés mécaniques au moins sensiblement équivalentes, voire même meilleures que celles obtenues avec les silices de l'art antérieur.

D'une part, les silices selon l'invention conduisent à des rapports module 10 % / module 100 % inférieurs à ceux obtenus avec les silices de l'art antérieur, preuve d'une meilleure dispersion de la silice au sein de la matrice caoutchouc.

D'autre part, le haut pouvoir renforçant des silices selon l'invention est confirmé par les valeurs élevées obtenues pour la résistance à la rupture et l'allongement à la rupture.

Enfin, concernant la résistance à l'abrasion, on note que la perte à l'abrasion est réduite sensiblement (5 à 20 %) par rapport à la silice comparative.

3- Propriétés dynamiques

Les mesures sont réalisées sur les formulations vulcanisées.

La vulcanisation est obtenue en portant les formulations à 150 °C pendant 40 minutes. Les résultats (illustrant la tendance à l'échauffement) sont reportés dans le tableau IV ci-dessous (plus les valeurs sont faibles, moindre est la tendance à l'échauffement). On a indiqué l'appareillage utilisé pour conduire les mesures.

TABLEAU IV

	A1	A3	P1	P2	P3	P4	P5
Echauffement interne (°C)(1)	102	101	95	101	95	98	90
Tangente delta 70 °C (2)	0,139	0,130	0,128	0,138	0,127	0,130	0,124

(1) Flexomètre GOODRICH

(2) Visco-élasticimètre INSTRON

La tendance à l'échauffement obtenu à partir des silices selon l'invention est assez faible.

REVENDICATIONS

1/ Procédé de préparation de silice précipitée du type comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage de cette suspension, dans lequel on réalise la précipitation de la manière suivante :

(i) on forme un pied de cuve initial comportant un silicate et un électrolyte, la concentration en silicate (exprimée en SiO_2) dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 100 g/l et la concentration en électrolyte dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 17 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 environ 7,

(iii) on ajoute au milieu réactionnel simultanément de l'agent acidifiant et un silicate,

et dans lequel on sèche une suspension présentant un taux de matière sèche d'au plus 24 % en poids,

caractérisé en ce que ledit procédé comprend une des deux opérations (a) ou (b) suivantes :

(a) on ajoute, après l'étape (iii), au milieu réactionnel au moins un composé A de l'aluminium, puis un agent basique, ladite séparation comportant une filtration et un délitage du gâteau issu de cette filtration, ledit délitage étant effectué en présence d'au moins un composé B de l'aluminium,

(b) on ajoute, après l'étape (iii), au milieu réactionnel simultanément un silicate et au moins un composé A de l'aluminium et, lorsque ladite séparation comporte une filtration et un délitage du gâteau issu de cette filtration, le délitage est de préférence effectué en présence d'au moins un composé B de l'aluminium.

2/ Procédé selon la revendication 1, comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage de cette suspension, dans lequel :

- on réalise la précipitation de la manière suivante :

(i) on forme un pied de cuve initial comportant un silicate et un électrolyte, la concentration en silicate (exprimée en SiO_2) dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 100 g/l et la concentration en électrolyte dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 17 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 environ 7,

(iii) on ajoute au milieu réactionnel simultanément de l'agent acidifiant et un silicate,

- puis, on effectue les étapes successives suivantes :

(iv) on ajoute au milieu réactionnel au moins un composé A de l'aluminium,

(v) on ajoute au milieu réactionnel un agent basique, de préférence jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 6,5 et 10, en particulier entre 7,2 et 8,6,

(vi) on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant, de préférence jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 5, en particulier entre 3,4 et 4,5,

- la séparation comporte une filtration et un délitage du gâteau issu de la filtration, le délitage étant effectué en présence d'au moins un composé B de l'aluminium,

- on sèche une suspension présentant un taux de matière sèche d'au plus 24 % en poids.

3/ Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que, entre l'étape (iii) et l'étape (iv), on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant, de préférence

jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 6,5.

4/ Procédé selon la revendication 1, comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage de cette suspension, dans lequel on réalise la précipitation de la manière suivante :

(i) on forme un pied de cuve initial comportant un silicate et un électrolyte, la concentration en silicate (exprimée en SiO_2) dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 100 g/l et la concentration en électrolyte dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 17 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 environ 7,

(iii) on ajoute au milieu réactionnel simultanément de l'agent acidifiant et un silicate,

(iv) on ajoute au milieu réactionnel simultanément un silicate et au moins un composé A de l'aluminium,

et dans lequel on sèche une suspension présentant un taux de matière sèche d'au plus 24 %.

5/ Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que, après l'étape (iv), on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant, de préférence jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 6,5.

6/ Procédé selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que la séparation comporte une filtration et un délitage du gâteau issu de la filtration, le délitage étant effectué en présence d'au moins un composé B de l'aluminium.

7/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les quantités de composés A et B de l'aluminium utilisées sont telles que la silice précipitée préparée contient au moins 0,35 % en poids d'aluminium.

8/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le composé A de l'aluminium est un sel organique ou inorganique de l'aluminium, le sel organique étant de préférence choisi parmi les sels d'acides carboxyliques ou polycarboxyliques, et le sel inorganique étant de préférence choisi parmi les halogénures, les oxyhalogénures, les nitrates, les phosphates, les sulfates et les oxysulfates.

9/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le composé A de l'aluminium est un sulfate d'aluminium.

10/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le composé B est un aluminate de métal alcalin.

11/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le composé B de l'aluminium est un aluminate de sodium.

12/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que ladite séparation comprend une filtration effectuée au moyen d'un filtre presse.

13/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ledit séchage est effectué par atomisation.

14/ Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'on sèche une suspension présentant un taux de matière sèche supérieur à 15 % en poids, de préférence supérieur à 17 % en poids.

15/ Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que ledit séchage est effectué au moyen d'un atomiseur à buses.

16/ Procédé selon l'une des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que le produit séché est ensuite broyé.

17/ Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le produit broyé est ensuite aggloméré.

18/ Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'on sèche une suspension présentant un taux de matière sèche d'au plus 15 % en poids.

19/ Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le produit séché est ensuite aggloméré.

20/ Silice précipitée susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 19.

21/ Silice précipitée caractérisée en ce qu'elle possède :

- une surface spécifique CTAB comprise entre 140 et 200 m^2/g,
- une surface spécifique BET comprise entre 140 et 200 m^2/g,
- une prise d'huile DOP inférieure à 300 ml/100g,
- un diamètre médian ($Ø_{50}$), après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à 3 µm,
- un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) supérieur à 10 ml,
- une teneur en aluminium d'au moins 0,35 % en poids.

22/ Silice selon la revendication 21, caractérisée en ce qu'elle possède une teneur en aluminium d'au moins 0,45 % en poids.

23/ Silice selon l'une des revendications 21 et 22, caractérisée en ce qu'elle possède une teneur en aluminium comprise entre 0,50 et 1,50 % en poids, en particulier entre 0,75 et 1,40 % en poids.

24/ Silice selon l'une des revendications 21 à 23, caractérisée en ce qu'elle possède un diamètre médian ($Ø_{50}$), après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à 2,8 µm.

25/ Silice selon l'une des revendications 21 à 24, caractérisé en ce qu'elle possède un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) supérieur à 11 ml, en particulier d'au moins 15 ml.

26/ Silice selon l'une des revendications 21 à 25, caractérisée en ce qu'elle possède une prise d'huile DOP comprise entre 200 et 295 ml/100g.

27/ Silice selon l'une des revendications 21 à 26, caractérisée en ce qu'elle possède une distribution poreuse telle que le volume poreux constitué par les pores dont le diamètre est compris entre 175 et 275 Å représente au moins 50 %

du volume poreux constitué par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å.

28/ Silice selon l'une des revendications 21 à 27, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de billes sensiblement sphériques de taille moyenne d'au moins 80 µm.

29/ Silice selon la revendication 28, caractérisée en ce que ladite taille moyenne est d'au moins 100 µm, en particulier d'au moins 150 µm.

30/ Silice selon l'une des revendications 21 à 27, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de poudre de taille moyenne d'au moins 15 µm.

31/ Silice selon l'une des revendications 28 à 30, caractérisée en ce qu'elle possède une prise d'huile DOP comprise entre 240 et 290 ml/100g.

32/ Silice selon l'une des revendications 21 à 27, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de granulés de taille d'au moins 1 mm.

33/ Silice selon la revendication 32 caractérisée en ce qu'elle possède une prise d'huile DOP comprise entre 200 et 260 ml/100g.

34/ Utilisation comme charge renforçante pour élastomères d'une silice obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 19 ou d'une silice selon l'une des revendications 20 à 33.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

.rnational Application No
PCT/FR 96/00464

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C01B33/193 C09C1/30 C08K3/36

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)
IPC 6 C01B

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 520 862 (RHONE-POULENC CHIMIE) 30 December 1992 see claims 1,3-9,16,23-25,29-31,39 see claim 41 ---	1-5, 12-19, 21,34
A	FR,A,2 303 763 (RHONE POULENC INDUSTRIES) 8 October 1976 see claims 1,3,5,10 see page 20, line 10 - page 32, line 32 ---	1-5,8,9, 21,34
A	US,A,3 967 563 (WASON) 6 July 1976 see claims 1-6 see column 2, line 49 - column 3, line 47 see example 1 --- -/--	1-5,8,9, 21

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

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
8 July 1996	22.07.96

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, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Rigondaud, B

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ernational Application No
PCT/FR 96/00464

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 040 858 (WASON) 9 August 1977 see claims 1-11 see column 2, line 54 - column 3, line 14 see column 4, line 63 - column 5, line 14 see column 5, line 40 - line 55 see examples 13-23 -----	1-5,8,9, 21

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

ernational Application No
PCT/FR 96/00464

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-520862	30-12-92	FR-A-	2678259	31-12-92
		AU-B-	647282	17-03-94
		AU-B-	1853692	21-01-93
		CA-A-	2072399	27-12-92
		CN-A-	1069244	24-02-93
		JP-A-	5201719	10-08-93
		JP-B-	6074127	21-09-94
		US-A-	5403570	04-04-95
FR-A-2303763	08-10-76	AU-B-	505536	22-11-79
		AU-B-	1143676	01-09-77
		BE-A-	839462	13-09-76
		CA-A-	1093789	20-01-81
		CH-A-	612897	31-08-79
		DE-A-	2610207	23-09-76
		GB-A-	1536199	20-12-78
		JP-C-	1677474	13-07-92
		JP-A-	51136841	26-11-76
		JP-B-	62050403	24-10-87
		LU-A-	74534	11-07-77
		NL-A-	7602568	14-09-76
		SE-B-	413237	12-05-80
		SE-A-	7602791	13-09-76
		SE-B-	446503	22-09-86
		SE-A-	7907276	31-08-79
		US-A-	4336245	22-06-82
		US-A-	4422880	27-12-83
		US-A-	4132806	02-01-79
		US-A-	4157920	12-06-79
		US-A-	4161455	17-07-79
US-A-3967563	06-07-76	AU-B-	7334874	18-03-76
		CA-A-	1062439	18-09-79
		GB-A-	1478387	29-06-77
		JP-C-	1288231	14-11-85
		JP-A-	50064197	31-05-75
		JP-B-	60004129	01-02-85
		US-A-	3993497	23-11-76
US-A-4040858	09-08-77	US-A-	3988162	26-10-76

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

..ernational Application No
PCT/FR 96/00464

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4040858		US-A- 4015996	05-04-77
		US-I- B564255	30-03-76
		US-A- 4144321	13-03-79

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

:mande Internationale No
PCT/FR 96/00464

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C01B33/193 C09C1/30 C08K3/36

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)
CIB 6 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure ou 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 520 862 (RHONE-POULENC CHIMIE) 30 Décembre 1992 voir revendications 1,3-9,16,23-25,29-31,39 voir revendication 41 ---	1-5, 12-19, 21,34
A	FR,A,2 303 763 (RHONE POULENC INDUSTRIES) 8 Octobre 1976 voir revendications 1,3,5,10 voir page 20, ligne 10 - page 32, ligne 32 ---	1-5,8,9, 21,34
A	US,A,3 967 563 (WASON) 6 Juillet 1976 voir revendications 1-6 voir colonne 2, ligne 49 - colonne 3, ligne 47 voir exemple 1 ---	1-5,8,9, 21

-/--

[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'appartenenant 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

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
8 Juillet 1996	2 2. 07. 96

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, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Rigondaud, B

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

mande Internationale No
PCT/FR 96/00464

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US,A,4 040 858 (WASON) 9 Août 1977 voir revendications 1-11 voir colonne 2, ligne 54 - colonne 3, ligne 14 voir colonne 4, ligne 63 - colonne 5, ligne 14 voir colonne 5, ligne 40 - ligne 55 voir exemples 13-23 -----	1-5,8,9, 21

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

mande Internationale No
PCT/FR 96/00464

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP-A-520862	30-12-92	FR-A-	2678259	31-12-92
		AU-B-	647282	17-03-94
		AU-B-	1853692	21-01-93
		CA-A-	2072399	27-12-92
		CN-A-	1069244	24-02-93
		JP-A-	5201719	10-08-93
		JP-B-	6074127	21-09-94
		US-A-	5403570	04-04-95
FR-A-2303763	08-10-76	AU-B-	505536	22-11-79
		AU-B-	1143676	01-09-77
		BE-A-	839462	13-09-76
		CA-A-	1093789	20-01-81
		CH-A-	612897	31-08-79
		DE-A-	2610207	23-09-76
		GB-A-	1536199	20-12-78
		JP-C-	1677474	13-07-92
		JP-A-	51136841	26-11-76
		JP-B-	62050403	24-10-87
		LU-A-	74534	11-07-77
		NL-A-	7602568	14-09-76
		SE-B-	413237	12-05-80
		SE-A-	7602791	13-09-76
		SE-B-	446503	22-09-86
		SE-A-	7907276	31-08-79
		US-A-	4336245	22-06-82
		US-A-	4422880	27-12-83
		US-A-	4132806	02-01-79
		US-A-	4157920	12-06-79
		US-A-	4161455	17-07-79
US-A-3967563	06-07-76	AU-B-	7334874	18-03-76
		CA-A-	1062439	18-09-79
		GB-A-	1478387	29-06-77
		JP-C-	1288231	14-11-85
		JP-A-	50064197	31-05-75
		JP-B-	60004129	01-02-85
		US-A-	3993497	23-11-76
US-A-4040858	09-08-77	US-A-	3988162	26-10-76

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

ıande Internationale No	PCT/FR 96/00464

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-4040858		US-A- 4015996	05-04-77
		US-I- B564255	30-03-76
		US-A- 4144321	13-03-79