

WO 2015/121333 A1

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale

WO 2015/121333 A1

(43) Date de la publication internationale

20 août 2015 (20.08.2015)

(51) Classification internationale des brevets :

C01B 33/193 (2006.01) C08K 3/06 (2006.01)
B29D 30/00 (2006.01)

(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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2015/052921

(22) Date de dépôt international :

12 février 2015 (12.02.2015)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1400415 14 février 2014 (14.02.2014) FR

(71) Déposant : RHODIA OPERATIONS [FR/FR]; 25 rue de Clichy, F-75009 Paris (FR).

(72) Inventeurs : BOIVIN, Cédric; 1 Chemin des Escargots, F-69250 Neuville sur Saône (FR). GUY, Laurent; 25 Chemin des Iles, F-69140 Rillieux-la-Pape (FR). PERIN, Eric; Résidence Brouilly, Appt 18, 241 rue Robert Schuman, F-69400 Villefranche sur Saône (FR). LAMIRI, Kiani; 1 rue Belestat, F-69210 L' Arbresle (FR).

(74) Mandataires : FERRI, Isabella et al.; SOLVAY S.A., Viale Lombardia 20, I-20021 Bollate (MI) (IT).

(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, ST, 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, 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))

(54) Title : NOVEL METHOD FOR PREPARING PRECIPITATED SILICAS, NOVEL PRECIPITATED SILICAS AND THE USES OF SAME, IN PARTICULAR FOR REINFORCING 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, involving the following steps: - reacting a silicate with an acidifying agent in order to obtain a suspension of precipitated silica, - filtering said suspension of precipitated silica, so as to obtain a filtration cake, - subjecting said filtration cake to a spalling operation, - after the spalling operation, carrying out a step of drying, characterised in that at least one polycarboxylic acid is added to the filtration cake during or after the spalling operation. It also concerns novel precipitated silicas and the uses of same.

(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, - 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, au moins un acide polycarboxylique. Elle est également relative à de nouvelles silices précipitées et à leurs utilisations.

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

5

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 10 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 15 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 20 l'opération de délitage, au moins un acide polycarboxylique.

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 25 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.

30 L'un des objets de l'invention est un nouveau procédé 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 :

- 35 - on réalise la réaction de précipitation de la manière suivante :
(i) on forme un pied de cuve aqueux présentant un pH compris entre 2,0 et 5,0,

- (ii) on ajoute audit pied de cuve, simultanément, du silicate et de l'agent acidifiant, de telle manière que le pH du milieu réactionnel soit maintenu entre 2,0 et 5,0,
- 5 (iii) on arrête l'addition de l'agent acidifiant tout en continuant l'addition de silicate dans le milieu réactionnel jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 7,0 et 10,0,
- (iv) on ajoute au milieu réactionnel, simultanément, du silicate et de l'agent acidifiant, de telle manière que le pH du milieu réactionnel soit maintenu entre 7,0 et 10,0,
- 10 (v) on arrête l'addition du silicate tout en continuant l'addition de l'agent acidifiant dans le milieu réactionnel jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel inférieure à 6,0,
- on filtre la suspension de silice obtenue,
- on soumet le gâteau de filtration obtenu à l'issue de la filtration à une 15 opération de délitage,
- 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, au moins un acide polycarboxylique (par exemple un mélange d'acides polycarboxyliques).
- 20 Selon l'invention, le gâteau de filtration est soumis à une opération de délitage pendant laquelle ou après laquelle est introduit au moins un acide polycarboxylique. Le mélange alors obtenu (suspension de silice précipitée) est ensuite séché (généralement par atomisation).
- 25 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.

30 Dans une première variante de l'invention, cette opération de délitage est réalisée en soumettant le gâteau de filtration à une action chimique par addition d'au moins un acide polycarboxylique, 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.

35 Dans une seconde variante, cette opération de délitage est réalisée en soumettant le gâteau de filtration 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 seconde variante, on ajoute au moins un acide polycarboxylique 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 5 étant obtenu par filtration d'une partie de la suspension de silice obtenue à l'issue de l'étape (v) (cette suspension étant, préalablement à la filtration, fractionnée en plusieurs parties).

Selon l'invention, on entend par « acide polycarboxylique » des acides polycarboxyliques comprenant au moins deux groupes fonctionnels acide 10 carboxylique. L'expression « groupe fonctionnel acide carboxylique » est prise ici dans son sens habituel et se réfère au groupe fonctionnel $-\text{COOH}$.

L'acide polycarboxylique employé selon l'invention peut avoir deux, trois, quatre ou plus de quatre groupes fonctionnels acide carboxylique.

Selon l'invention, l'acide polycarboxylique est de préférence choisi parmi les 15 acides dicarboxyliques et les acides tricarboxyliques.

Selon l'invention, l'acide polycarboxylique employé peut être un acide polycarboxylique linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, aliphatique ayant de 2 à 20 atomes de carbone ou aromatique. L'acide polycarboxylique peut éventuellement comprendre des groupes hydroxyles et/ou des atomes 20 d'halogène. L'acide polycarboxylique aliphatique peut éventuellement comprendre des hétéroatomes sur la chaîne principale, par exemple N, S. Généralement, l'acide polycarboxylique employé selon l'invention est choisi dans le groupe constitué par les acides polycarboxyliques aliphatiques linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant de 2 à 16 atomes de carbone et les acides 25 polycarboxyliques aromatiques.

Parmi les acides polycarboxyliques aliphatiques, on peut mentionner les acides polycarboxyliques linéaires, saturés ou insaturés, ayant de 2 à 14 atomes de carbone, de préférence de 2 à 12 atomes de carbone. L'acide polycarboxylique employé peut avoir 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12 atomes de 30 carbone. De manière avantageuse, l'acide polycarboxylique employé peut avoir 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10 atomes de carbone, de préférence 4, 5, 6, 7 ou 8 atomes de carbone. Par exemple, l'acide polycarboxylique employé peut avoir 4, 5 ou 6 atomes de carbone.

Notamment, on peut citer comme exemples non limitatifs d'acides 35 polycarboxyliques aliphatiques linéaires utilisés dans l'invention les acides choisis dans le groupe constitué de l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide tricarballylique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique.

Parmi les acides polycarboxyliques ramifiés, on peut citer l'acide méthylsuccinique, l'acide éthylsuccinique, l'acide oxalosuccinique, l'acide méthyladipique, l'acide méthylglutarique, l'acide diméthylglutarique. Par acide méthylglutarique on entend à la fois l'acide 2-méthylglutarique et l'acide 3-méthylglutarique ainsi que le mélange de ces deux isomères en toutes proportions. L'expression « acide 2-méthylglutarique » est utilisée pour indiquer aussi bien les formes (S) et (R) du composé que le mélange racémique.

Parmi les acides polycarboxyliques insaturés, on peut citer l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide muconique, l'acide aconitique, l'acide 10 traumatique et l'acide glutaconique.

Parmi les acides polycarboxyliques comprenant des groupes hydroxyles, on peut citer l'acide malique, l'acide citrique, l'acide isocitrique et l'acide tartarique.

Parmi les acides polycarboxyliques aromatiques, on peut mentionner les acides phtaliques, à savoir l'acide phtalique, l'acide orthophtalique, l'acide 15 isophtalique, l'acide trimésique et l'acide trimellitique.

De préférence, l'acide polycarboxylique employé dans le procédé selon l'invention est choisi dans le groupe constitué par l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide tricarballylique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, 20 l'acide méthylsuccinique, l'acide éthylsuccinique, l'acide méthyladipique, l'acide méthylglutarique, l'acide diméthylglutarique, l'acide malique, l'acide citrique, l'acide isocitrique, l'acide tartarique.

De préférence, les acides dicarboxyliques et tricarboxyliques sont choisis parmi l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide éthylsuccinique, l'acide 25 glutarique, l'acide méthylglutarique, l'acide oxalique, l'acide citrique.

L'acide polycarboxylique peut également être choisi dans le groupe constitué par l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide tricarballylique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide méthylsuccinique, l'acide méthyladipique, l'acide méthylglutarique, l'acide 30 diméthylglutarique, l'acide malique, l'acide citrique, l'acide isocitrique, l'acide tartarique. De préférence, l'acide polycarboxylique peut être choisi dans le groupe constitué par l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, 35 l'acide sébacique, l'acide méthylsuccinique, l'acide éthylsuccinique, l'acide méthyladipique, l'acide méthylglutarique, l'acide diméthylglutarique, l'acide malique, l'acide citrique, l'acide isocitrique, l'acide tartarique. De manière très préférée, l'acide polycarboxylique peut être choisi dans le groupe constitué par

l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide méthylsuccinique, l'acide éthylsuccinique, l'acide méthyladipique, l'acide méthylglutarique, l'acide diméthylglutarique, l'acide malique, l'acide citrique, l'acide tartarique.

5 Dans un premier mode de réalisation de l'invention, on ajoute un unique acide polycarboxylique au gâteau de filtration.

De préférence, l'acide polycarboxylique est alors l'acide succinique.

De manière préférée, lorsque l'acide polycarboxylique est l'acide succinique, il est ajouté au gâteau de filtration après l'opération de délitage.

10 Dans un second mode de réalisation préféré de l'invention, on ajoute un mélange d'acides polycarboxyliques au gâteau de filtration, ledit mélange comprenant au moins deux acides polycarboxyliques tels que définis ci-dessus. Le mélange peut comprendre deux, trois, quatre ou plus de quatre acides polycarboxyliques.

15 De préférence, les acides polycarboxyliques du mélange sont alors choisis parmi l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide éthylsuccinique, l'acide glutarique, l'acide méthylglutarique, l'acide oxalique, l'acide citrique.

20 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.

25 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. En général le mélange consiste en trois acides dicarboxyliques, bien que des impuretés puissent être présentes en une quantité n'excédant pas généralement 2,00 % en poids du mélange total.

30 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 15,00 à 35,00 % en poids d'acide adipique, 40,00 à 60,00 % en poids d'acide glutarique et 15,00 à 25,00 % en poids d'acide succinique.

35 Le mélange d'acides polycarboxyliques selon cette première 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. Les trois acides peuvent être présents dans le mélange en toutes proportions. Par exemple, le 5 mélange d'acides polycarboxyliques comprend 60,00 à 96,00 % en poids d'acide méthylglutarique, 3,90 à 20,00 % en poids d'acide éthylsuccinique et 0,05 à 20,00 % en poids d'acide adipique.

Le mélange d'acides polycarboxyliques selon cette seconde variante préférée de l'invention peut être issu d'un procédé de fabrication de l'acide 10 adipique.

De manière avantageuse, le mélange d'acides polycarboxyliques selon cette seconde 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 15 par hydrocyanation du butadiène, l'adiponitrile étant un intermédiaire important pour la synthèse de l'hexaméthylène diamine.

Une partie ou la totalité de l' (des) acide(s) polycarboxylique(s), en particulier acides dicarboxyliques et/ou tricarboxyliques, employé(s) selon l'invention peut être sous forme de dérivé d'acide carboxylique, à savoir sous la forme 20 d'anhydride, d'ester, de sel (carboxylate) de métal alcalin (par exemple de sodium ou de potassium), de sel (carboxylate) de métal alcalino-terreux (par exemple de calcium) ou de sel (carboxylate) d'ammonium. Le terme « carboxylate » sera utilisé ci-après pour désigner les dérivés des groupes fonctionnels acide carboxylique tels que définis précédemment.

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

- de l'acide méthylglutarique (en particulier de 60,00 à 96,00 % en poids, par exemple de 90,00 à 95,50 % en poids),
- de l'anhydride éthylsuccinique (en particulier de 3,90 à 20,00 % en poids, 30 par exemple de 3,90 à 9,70 % en poids),
- de l'acide adipique (en particulier de 0,05 à 20,00 % en poids, par exemple de 0,10 à 0,30 % en poids).

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

- de l'acide méthylglutarique (en particulier de 10,00 à 50,00 % en poids, par exemple de 25,00 à 40,00 % en poids),
- de l'anhydride méthylglutarique (en particulier de 40,00 à 80,00 % en poids, par exemple de 55,00 à 70,00 % en poids),

- de l'anhydride éthylsuccinique (en particulier de 3,90 à 20,00 % en poids, par exemple de 3,90 à 9,70 %),
- de l'acide adipique (en particulier de 0,05 à 20,00 % en poids, par exemple de 0,1 à 0,3 % en poids).

5 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.

10 Cela permet notamment de modifier le pH de la silice obtenue.

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

La quantité d'acide(s) polycarboxylique(s) employée est en général telle que le rapport acide(s) polycarboxylique(s) / quantité de silice exprimée en SiO_2 15 contenue dans le gâteau de filtration (au moment de l'ajout d'au moins un acide polycarboxylique) est compris entre 0,50 et 2,00 % en poids, de préférence entre 0,60 et 2,00 % en poids, notamment entre 0,55 et 1,75 % en poids, en particulier entre 0,60 et 1,50 % en poids, par exemple entre 0,65 et 1,25 % en poids.

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

20 La mise en œuvre, au cours de ou après l'opération de délitage, d'au moins un acide polycarboxylique et la succession d'étapes particulières, et en particulier la présence d'une première addition simultanée d'agent acidifiant et de silicate en milieu acide à pH entre 2,0 et 5,0 et d'une seconde addition simultanée d'agent acidifiant et de silicate en milieu basique à pH compris entre 7,0 et 10,0, confère 25 aux produits obtenus leurs caractéristiques et propriétés particulières.

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 30 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 35 130 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 SiO₂) comprise entre 40 et 330 g/l, par exemple entre 60 et 300 g/l, en particulier entre 60 et 260 g/l.

De manière préférée, on emploie, comme agent acidifiant, l'acide sulfurique 5 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 SiO₂/Na₂O compris entre 2,0 et 4,0, en particulier entre 2,4 et 3,9, par exemple entre 3,1 et 3,8.

On forme tout d'abord lors de l'étape (i) un pied de cuve aqueux présentant 10 un pH compris entre 2,0 et 5,0.

De préférence, le pied de cuve formé présente un pH compris entre 2,5 et 5,0, notamment entre 3,0 et 4,5 ; ce pH est par exemple compris entre 3,5 et 4,5.

Ce pied de cuve initial peut être obtenu par ajout d'agent acidifiant à de l'eau de manière à obtenir une valeur de pH du pied de cuve entre 2,0 et 5,0, de 15 préférence entre 2,5 et 5,0, notamment entre 3,0 et 4,5 et par exemple entre 3,5 et 4,5.

Il peut également être obtenu par ajout d'agent acidifiant à un mélange eau + silicate de manière à obtenir cette valeur de pH.

Il peut aussi être préparé par ajout d'agent acidifiant à un pied de cuve 20 contenant des particules de silice préalablement formées à un pH inférieur à 7,0, de manière à obtenir une valeur de pH entre 2,0 et 5,0, de préférence entre 2,5 et 5,0, notamment entre 3,0 et 4,5 et par exemple entre 3,5 et 4,5.

Le pied de cuve formé dans l'étape (i) peut comprendre un électrolyte.

De préférence, le pied de cuve formé dans l'étape (i) contient un électrolyte.

Le terme d'électrolyte s'entend ici dans son acceptation normale, c'est-à-dire 25 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 30 l'agent acidifiant, par exemple le chlorure de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide chlorhydrique ou, de préférence, le sulfate de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide sulfurique.

De préférence, lorsque l'on utilise du sulfate de sodium comme électrolyte dans l'étape (i), sa concentration dans le pied de cuve initial est comprise, en 35 particulier, entre 8 et 40 g/L, notamment entre 10 et 20 g/L, par exemple entre 13 et 18 g/L.

La deuxième étape (étape (ii)) consiste en une addition simultanée d'agent acidifiant et de silicate, de telle manière (en particulier à des débits tels) que le pH

du milieu réactionnel soit maintenu entre 2,0 et 5,0, de préférence entre 2,5 et 5,0, notamment entre 3,0 et 4,5, par exemple entre 3,5 et 4,5.

Cette addition simultanée est avantageusement réalisée de manière telle que la valeur du pH du milieu réactionnel soit constamment égale (à $\pm 0,2$ près) à 5 celle atteinte à l'issue de l'étape initiale (i).

Puis, dans une étape (iii), on arrête l'addition de l'agent acidifiant tout en continuant l'addition de silicate dans le milieu réactionnel de manière à obtenir une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 7,0 et 10,0, de préférence entre 7,5 et 9,5.

10 Il peut alors être avantageux d'effectuer juste après cette étape (iii) et donc juste après l'arrêt de l'addition de silicate, un mûrissement du milieu réactionnel, notamment au pH obtenu à l'issue de l'étape (iii), et en général sous agitation ; ce mûrissement peut par exemple durer de 2 à 45 minutes, en particulier de 5 à 15 25 minutes et ne comporte préférentiellement ni addition d'agent acidifiant, ni addition de silicate.

Après l'étape (iii) et l'éventuel mûrissement, on procède à une nouvelle addition simultanée d'agent acidifiant et de silicate, de telle manière (en particulier à des débits tels) que le pH du milieu réactionnel soit maintenu entre 7,0 et 10,0, de préférence entre 7,5 et 9,5.

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

Il est à noter que l'on peut, entre l'étape (iii) et l'étape (iv), par exemple entre, 25 d'une part, l'éventuel mûrissement suivant l'étape (iii), et, d'autre part, l'étape (iv), ajouter au milieu réactionnel de l'agent acidifiant, le pH du milieu réactionnel à l'issue de cette addition d'acide étant cependant compris entre 7,0 et 9,5, de préférence entre 7,5 et 9,5.

Enfin, dans une étape (v), on arrête l'addition du silicate tout en continuant l'addition d'agent acidifiant dans le milieu réactionnel de manière à obtenir une 30 valeur du pH du milieu réactionnel inférieure à 6,0, de préférence comprise entre 3,0 et 5,5, en particulier entre 3,0 et 5,0, par exemple entre 3,0 et 4,5.

Il peut alors être avantageux d'effectuer après cette étape (v) et donc juste après l'arrêt de l'addition d'agent acidifiant, un mûrissement du milieu réactionnel, notamment au pH obtenu à l'issue de l'étape (v), et en général sous agitation ; ce 35 mûrissement peut par exemple durer de 2 à 45 minutes, en particulier de 5 à 20 minutes et ne comporte préférentiellement ni addition d'acide, ni addition de silicate.

L'enceinte réactionnelle dans laquelle est mis en œuvre l'ensemble de la réaction du silicate avec l'agent acidifiant est habituellement muni d'un équipement d'agitation et d'un équipement de chauffage adéquats.

L'ensemble de la réaction du silicate avec l'agent acidifiant est généralement 5 réalisé entre 70 et 95 °C, en particulier entre 75 et 95 °C.

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

Selon une autre variante de l'invention, la température de fin de réaction est 10 plus élevée que la température de début de réaction : ainsi, on maintient la température au début de la réaction (par exemple au cours des étapes (i) à (iii)) de préférence entre 70 et 85 °C, puis on augmente la température, de préférence jusqu'à une valeur comprise entre 85 et 95 °C, valeur à laquelle elle est maintenue (par exemple au cours des étapes (iv) et (v)) jusqu'à la fin de la 15 réaction.

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

La séparation mise en œuvre dans le procédé de préparation selon l'invention comprend habituellement une filtration, suivie d'un lavage si 20 nécessaire. La filtration s'effectue selon 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. Conformément à l'exposé ci-dessus, on ajoute au moins un acide 25 polycarboxylique au cours de ou après l'opération de délitage.

Le gâteau de filtration délité est ensuite séché.

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 30 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 35 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 de l' (des) acide(s) polycarboxylique(s) employé(s) et/ou du (des) carboxylate(s) correspondant à l' (aux) acide(s) polycarboxylique(s) employé(s).

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 CO₂, CO. On analyse ensuite ces gaz de décomposition par un détecteur infrarouge.

5 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.

10 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).

15 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/cm² 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).

20 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.

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

Matériel nécessaire

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

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

35 - sonde à ultra-sons BRANSON 1500 watts, sans embout, de diamètre de 19 mm

- eau permutée
- cristallisoir rempli de glace

- agitateur magnétique

Condition de mesure

- version Windows 3.54 du logiciel (fournie par le constructeur du granulomètre)

5

- mode fixe

- vitesse de rotation : 5000 tr/min

- durée de l'analyse : 120 minutes

- densité (silice) : 2,1

- volume de la suspension à prélever : 15 ml

10 *Préparation de l'échantillon*

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

Mettre le bécher contenant la suspension dans le cristallisoir rempli de glace.

15 Plonger la sonde à ultra-sons dans le bécher.

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

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

20 Refroidir la dispersion obtenue à la température ambiante (21 °C)

Préparation du granulomètre

Allumer l'appareil et laisser chauffer pendant au moins 30 minutes.

Rincer 2 fois le disque à l'eau permutée.

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

25 *Mesure du blanc :*

Introduire dans le disque 10 ml d'eau permutée, mettre en agitation balancier et faire une mesure du signal.

Retirer l'eau permutée.

Mesure des échantillons :

30 Introduire dans le disque 15 ml de l'échantillon à analyser, mettre en agitation balancier et faire une mesure du signal.

Faire les mesures.

Lorsque les mesures ont été effectuées :

Arrêter la rotation du disque.

35 Rincer plusieurs fois le disque à l'eau permutée.

Arrêter l'appareil.

Résultats

Dans le registre d'appareil, relever les valeurs des diamètres passant à 16 %, 50 % (ou médiane, taille pour laquelle on a 50 % en masse des agrégats de taille inférieure à cette taille) et 84 % (% massique) ainsi que la valeur du Mode (la dérivée de la courbe granulométrique cumulée donne une courbe de fréquence dont l'abscisse du maximum (abscisse de la population principale) est appelée le Mode).

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

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

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 140° 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.

$V_{(d_5 - d_{50})}$ représente le volume poreux constitué par les pores de diamètres compris entre d_5 et d_{50} , et $V_{(d_5 - d_{100})}$ représente le volume poreux constitué par les pores de diamètres compris entre d_5 et d_{100} , d_n étant ici le diamètre de pores pour lequel $n\%$ de la surface totale de tous les pores est apporté par les pores de diamètre supérieur à ce diamètre (la surface totale des pores (S_0) peut être déterminée à partir de la courbe d'intrusion de mercure).

La largeur de distribution poreuse l_{dp} s'obtient à partir de la courbe de répartition poreuse, comme indiqué à la figure 1, volume de pores (ml/g) en fonction du diamètre de pores (nm) : on relève les coordonnées du point S correspondant à la population principale, à savoir les valeurs du diamètre (nm) X_s et du volume poreux (ml/g) Y_s ; on trace une droite d'équation $Y = Y_s/2$; cette droite coupe la courbe de répartition poreuse en deux points A et B ayant pour abscisse (nm) respectivement X_A et X_B de part et d'autre de X_s ; la largeur de distribution poreuse l_{dp} est égale au rapport $(X_A - X_B) / X_s$.

En fonction de la source des matières premières utilisées pour le silicate, les silices précipitées selon l'invention peuvent contenir des éléments supplémentaires, tels que par exemple des métaux. Parmi lesdits éléments supplémentaires, on peut citer l'aluminium. Le teneur en aluminium notée (Al) est 5 en général inférieure à 1200 ppm, de préférence inférieure à 700 ppm, en particulier inférieure à 600 ppm, de manière plus préférée inférieure à 500 ppm.

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 10 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 15 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 20 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 t_0 , le temps mort de la colonne.

La soustraction de ce temps mort t_0 au temps de rétention de la sonde injectée conduit au temps de rétention net (t_N) de celle-ci.

25 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 30 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]).

$$V_g^0 = \frac{D_c t_N}{M_s} \cdot \frac{273,15}{T} \quad \text{formule [1]}$$

Ce dernier correspond au volume de gaz vecteur (ramené à 0°C) nécessaire 35 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 : M_s , la masse de solide dans la colonne, D_c le débit de gaz vecteur et T la température de mesure.

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

$$\Delta G_a = RT \cdot \ln(V_g^0) \quad \text{formule [2]}$$

Cette grandeur ΔG_a 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 (ΔG_a) 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

15

On peut alors déterminer la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d à partir de la pente $\Delta G_a(CH_2)$ 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.

20 La composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d est alors reliée à l'enthalpie libre d'adsorption $\Delta G_a(CH_2)$ du groupe méthylène (méthode Dorris et Gray, *J. Colloid Interface Sci.*, 77 (180), 353-362) par la relation suivante :

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

25

dans laquelle N_A est le nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), a_{CH_2} l'aire occupée par un groupement méthylène adsorbée ($0,06 \text{ nm}^2$) et γ_{CH_2} l'énergie de surface d'un solide constitué uniquement de groupe méthylène et déterminée sur le polyéthylène ($35,6 \text{ mJ/m}^2$ à 20°C).

30 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 %.

10 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 ;
- 15 - 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
- 20 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.

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

25 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

30 sonificateur VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), utilisé à 80 % de la puissance maximale, équipé d'une sonde de diamètre 19 mm. La mesure granulométrique est effectuée par diffraction laser sur un granulomètre MALVERN (Mastersizer 2000) en mettant en œuvre la théorie de Fraunhofer.

On introduit 1 gramme (+/- 0,1 gramme) de silice dans un bêcher de 50 ml (hauteur : 7,5 cm et diamètre : 4,5 cm) et l'on complète à 50 grammes par ajout de 49 grammes (+/- 0,1 gramme) d'eau permutée. On obtient ainsi une suspension aqueuse à 2 % de silice.

On procède ensuite à la désagglomération sous ultra-sons pendant 7 minutes.

On réalise ensuite la mesure granulométrique en introduisant dans la cuve du granulomètre la totalité de la suspension homogénisée.

- 5 Le diamètre médian \varnothing_{50M} (ou diamètre médian Malvern), après désagglomération aux ultra-sons, est tel que 50 % des particules en volume ont une taille inférieure à \varnothing_{50M} et 50 % ont une taille supérieure à \varnothing_{50M} . La valeur du diamètre médian \varnothing_{50M} que l'on obtient est d'autant plus faible que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée.
- 10 Il est également possible de déterminer de la même façon le facteur de désagglomération Malvern F_{DM} 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 15 sous ultra-sons est effectuée à l'aide d'un sonificateur VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), utilisé à 80 % de la puissance maximale, équipé d'une sonde de diamètre 19 mm. La mesure granulométrique est effectuée par diffraction laser sur un granulomètre MALVERN (Mastersizer 2000) en mettant en œuvre la théorie de Fraunhofer.
- 20 On introduit 1 gramme (+/- 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 49 grammes (+/- 0,1 gramme) d'eau permutée. On obtient ainsi une suspension aqueuse à 2 % de silice.
- 25 On procède ensuite à la désagglomération sous ultra-sons pendant 7 minutes.
- On réalise ensuite la mesure granulométrique en introduisant dans la cuve du granulomètre la totalité de la suspension homogénisée.
- 30 Ce facteur de désagglomération est déterminé par le rapport (10 x valeur de l'obscurcation du laser bleu / valeur de l'obscurcation du laser rouge), cette densité optique correspondant à la valeur réelle détectée par le granulomètre lors de l'introduction de la silice.
- 35 Ce rapport (facteur de désagglomération Malvern F_{DM}) 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
- 5 - 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 10 (agitation magnétique) pendant 10 minutes. La mesure du pH est alors effectuée.

Selon une première variante de l'invention, la silice précipitée selon l'invention est caractérisée en ce qu'elle possède :

- une surface spécifique BET comprise entre 45 et 550 m²/g, notamment entre 70 et 370 m²/g, en particulier entre 80 et 350 m²/g,
- 15 - une surface spécifique CTAB comprise entre 40 et 525 m²/g, notamment entre 70 et 350 m²/g, en particulier entre 80 et 310 m²/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,
- 20 - une largeur Ld ((d₈₄ – d₁₆)/d₅₀) de distribution de taille d'objets mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons d'au moins 0,91, en particulier d'au moins 0,94 et,
- une répartition du volume poreux telle que le rapport V_(d5 – d₅₀)/V_(d5 – d₁₀₀) est d'au moins 0,65, notamment d'au moins 0,66, en particulier d'au moins 0,68

25 La silice selon cette variante de l'invention possède par exemple :

- une largeur Ld ((d₈₄ – d₁₆)/d₅₀) de distribution de taille de distribution de taille d'objets mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons d'au moins 1,04 et
- une répartition du volume poreux telle que le rapport V_(d5 – d₅₀)/V_(d5 – d₁₀₀) est d'au moins 0,70, notamment d'au moins 0,71.

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

Selon une seconde variante de l'invention, la silice précipitée selon 35 l'invention est caractérisée en ce qu'elle possède :

- une surface spécifique BET comprise entre 45 et 550 m²/g, notamment entre 70 et 370 m²/g, en particulier entre 80 et 350 m²/g,

- une surface spécifique CTAB comprise entre 40 et 525 m²/g, notamment entre 70 et 350 m²/g, en particulier entre 80 et 310 m²/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 largeur de distribution poreuse ldp supérieure à 0,65, notamment supérieure à 0,70, en particulier supérieure à 0,80.

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

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

15 Les silices précipitées selon l'invention (c'est-à dire, conformes à l'une des deux variantes de l'invention) peuvent notamment présenter une surface spécifique BET comprise entre 100 et 320 m²/g, en particulier entre 120 et 300 m²/g, par exemple entre 130 et 280 m²/g.

20 Les silices précipitées selon l'invention peuvent notamment présenter une surface spécifique CTAB comprise entre 100 et 300 m²/g, en particulier entre 120 et 280 m²/g, par exemple entre 130 et 260 m²/g.

En général, les silices précipitées selon l'invention présentent 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.

25 Les silices précipitées selon l'invention peuvent notamment présenter une teneur (C) en acide polycarboxylique + carboxylate correspondant, exprimée en carbone total, d'au moins 0,24 % 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.

30 Elles présentent généralement une teneur en acide polycarboxylique + carboxylate (C) d'au plus 10,00 % en poids, en particulier d'au plus 5,00 % en poids.

35 La présence des acides polycarboxyliques et/ou des carboxylates correspondants aux acides polycarboxyliques à la surface des silices 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 les silices précipitées selon l'invention présentent à leur surface des molécules de l' (des) acide(s) polycarboxylique(s) précité(s), en particulier des acides polycarboxyliques des mélanges précités, et/ou du (des) 5 carboxylate(s) correspondant à l' (aux) acide(s) polycarboxylique(s) précité(s), en particulier correspondant aux acides polycarboxyliques des mélanges précités.

Par exemple, elles peuvent présenter à leur surface :

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

10 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 15 carboxylate.

Par exemple, elles peuvent présenter à leur 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.

25

De préférence, les silices selon l'invention présentent une composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d inférieure à 52 mJ/m², notamment inférieure à 50 mJ/m², en particulier d'au plus 45 mJ/m², par exemple inférieure à 40 mJ/m², voire inférieure à 35 mJ/m².

30

De préférence, les silices selon l'invention possèdent une largeur L'd ((d84 - d16)/d50) de distribution de taille d'objets inférieure à 500 nm, mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons, d'au moins 0,95.

Dans les silices selon l'invention, le volume poreux apporté par les pores les plus gros représente habituellement la plus grande partie de la structure.

35

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

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

De même la largeur L_d de distribution de taille d'objets (inférieure à 500 nm) 5 des silices selon l'invention peut être par exemple d'au moins 1,0, en particulier d'au moins 1,10, notamment d'au moins 1,20.

Les silices précipitées selon l'invention peuvent 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 %.

10 En général, les silices précipitées selon l'invention présentent une aptitude à la dispersion (notamment dans les élastomères) et à la désagglomération élevée.

Les silices précipitées selon l'invention peuvent présenter un diamètre médian \varnothing_{50M} après désagglomération aux ultra-sons d'au plus 10,0 μm , de préférence d'au plus 9,0 μm , notamment compris entre 3,5 et 8,5 μm .

15 Les silices précipitées selon l'invention peuvent présenter un facteur de désagglomération aux ultra-sons F_{DM} supérieur à 5,5 ml, en particulier supérieur à 7,5 ml, par exemple supérieur à 12,0 ml.

20 Les silices précipitées selon l'invention présentent, de préférence, un pH compris entre 3,5 et 7,5, de manière encore plus préférée entre 4,0 et 7,0, en particulier entre 4,5 et 6,5.

L'état physique dans lequel se présentent les silices précipitées selon l'invention peut être quelconque, c'est-à-dire qu'elles peuvent se présenter sous forme de billes sensiblement sphériques (microperles), de poudre ou de granulés.

25 Elles peuvent 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 %.

30 Elles peuvent également se présenter sous forme de poudre de taille moyenne d'au moins 15 μm , en particulier d'au moins 20 μm , de préférence d'au moins 30 μm .

35 Elles peuvent 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.

Les silices selon l'invention sont de préférence obtenues par le procédé décrit précédemment.

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 5 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 hystérotiques. De manière préférée, elles présentent une bonne aptitude à la dispersion et à la désagglomération dans les 10 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, 15 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, 20 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 25 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 30 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, 35 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 et les polymères fluorés (tels que le polyfluorure de vinylidène).

On peut également mentionner les polymères thermoplastiques tels que le 5 polyéthylène.

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 10 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 15 éthylène-propylène-diène (EPDM) ainsi que les polymères fonctionnalisés associés (présentant par exemple des groupements polaires inclus dans la chaîne, pendant ou en bout de chaîne et pouvant interagir avec la silice).

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

20 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 25 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, 30 trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C₁-C₄)-alkyl(C₁-C₄)silyl-alkyl(C₁-C₄)), 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 35 thiols masqués ou non, à fonction amines.

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.

5 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 0,1 à 3,0 fois en poids, en particulier 0,1 à 2,0 fois en poids, notamment 0,2 à 1,5 fois en poids, 10 par exemple 0,2 à 1,2 fois en poids, voire 0,3 à 0,8 fois en poids, 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).

15 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 ou traitée avec un agent de couplage tel qu'un silane) ; une 20 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.

25 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 30 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, 35 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.

5 **EXEMPLES**

EXEMPLE 1

Dans un réacteur de 2000 litres, on introduit 700 litres d'eau industrielle. Cette solution est portée à 80 °C par chauffage par injection directe de vapeur. Sous agitation (95 tr/min), de l'acide sulfurique, de concentration égale à 80 g/l, 10 est introduit jusqu'à ce que le pH atteigne une valeur de 4.

On introduit simultanément dans le réacteur pendant 35 minutes une solution de silicate de sodium (de rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,52) ayant une concentration de 230 g/l à un débit de 190 l/h et de l'acide sulfurique, de concentration égale à 80 g/l, à un débit régulé de manière à maintenir le pH du 15 milieu réactionnel à une valeur de 4.

Au terme des 35 minutes d'addition simultanée, l'introduction d'acide est arrêtée tant que le pH n'a pas atteint une valeur égale à 8. Une nouvelle addition simultanée est ensuite réalisée pendant 40 minutes avec un débit de silicate de sodium de 190 l/h (même silicate de sodium que pour la première addition 20 simultanée) et un débit d'acide sulfurique, de concentration égale à 80 g/l, régulé de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de 8.

A l'issue de cette addition simultanée, le milieu réactionnel est amené à un pH de 5,2 par de l'acide sulfurique de concentration égale à 80 g/l. Le milieu est mûri pendant 5 minutes à pH 5,2.

25 La bouille est filtrée et lavée sous filtre presse et on obtient un gâteau de silice précipitée ayant un extrait sec de 22 %.

EXEMPLE 2

Une partie du gâteau de silice obtenu à l'exemple 1 est ensuite soumis à 30 une étape de délitage.

Lors de l'opération de délitage, on utilise une solution d'un mélange MGA à 34 % massique (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).

35 On fait subir au gâteau obtenu à l'étape de filtration une opération de délitage dans un réacteur fortement agité continu avec ajout au gâteau de 36,8 grammes de la solution de MGA (rapport pondéral mélange MGA / SiO_2 de 1 %).

Ce gâteau délité (ayant un extrait sec de 22 % en poids) est ensuite séché au moyen d'un atomiseur à buses bi-fluide en pulvérisant le gâteau délité au travers d'une buse SU5 (Spraying System) de 2,54 mm avec une pression de 1 bar sous les conditions moyennes de débit et de températures suivantes :

- 5 Température d'entrée moyenne : 250 °C
 Température de sortie moyenne : 135 °C
 Débit moyen : 15 l/h.

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

10

BET (m ² /g)	217
Teneur en acide polycarboxylique + carboxylate (C) (%)	0,42
Teneur en aluminium (Al) (%)	0,08
CTAB (m ² /g)	214
γ_s^d (mJ/m ²)	42,8
Largeur Ld (XDC)	1,02
$V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$	0,71
Largeur de distribution poreuse ldp	1,07
Largeur L'd (XDC)	0,95
Reprise en eau (%)	8,4
\varnothing_{50M} (μm) après désagglomération aux ultra-sons	4,1
F _{DM} après désagglomération aux ultra-sons	16,1
pH	3,96

EXEMPLE 3 (Comparatif)

Une partie du gâteau de silice obtenu à l'exemple 1 est ensuite soumis à 15 une étape de délitage.

On fait subir au gâteau obtenu à l'étape de filtration une opération de délitage dans un réacteur fortement agité continu avec ajout simultané au gâteau de 27,8 grammes d'une solution d'aluminate de sodium (rapport pondéral Al/SiO₂ de 0,3 %) et de 29,8 grammes d'une solution d'acide sulfurique à 7,7 % 20 massique.

Ce gâteau délité (ayant un extrait sec de 22 % en poids) est ensuite séché au moyen d'un atomiseur à buses bi-fluide en pulvérisant le gâteau délité au travers d'une buse SU5 (Spraying System) de 2,54 mm avec une pression de 1 bar sous les conditions moyennes de débit et de températures suivantes :

- 25 Température d'entrée moyenne : 250 °C

Température de sortie moyenne : 135 °C

Débit moyen : 15 l/h.

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

5

BET (m ² /g)	221
Teneur en acide polycarboxylique + carboxylate (C) (%)	-
Teneur en aluminium (Al) (%)	0,4
CTAB (m ² /g)	206
γ_s^d (mJ/m ²)	59,6
Largeur Ld (XDC)	1,08
$V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$	0,69
Largeur de distribution poreuse ldp	1,06
Largeur L'd (XDC)	0,97
Reprise en eau (%)	8,9
\varnothing_{50M} (μm) après désagglomération aux ultra-sons	6,2
F _{DM} après désagglomération aux ultra-sons	15,3
pH	6,47

EXEMPLE 4

Dans un mélangeur interne de type Brabender (380 ml), on prépare les 10 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)	70	70
BR (1)	30	30
Silice C1 (2)	75	
Silice S1 (3)		75
Agent de couplage (4)	6,6	6,6
Plastifiant (5)	20	20
Noir de carbone (N330)	5,0	5,0
ZnO	2,5	2,5
Acide stéarique	2,0	2,0
Antioxydant (6)	1,9	1,9
DPG (7)	2,0	2,0

CBS (8)	1,7	1,7
Soufre	1,5	1,5

- (1) S-SBR (HPR355 de la société JSR) fonctionnalisé avec 57 % de motifs vinyl ; 27 % de motifs styrène ; Tg voisin de -27°C / BR (Buna CB 25 de la société Lanxess)
- 5 (2) Silice C1 (délitage avec addition simultanée d'aluminate de sodium et d'acide sulfurique (exemple 3 – comparatif))
- (3) Silice S1 selon la présente invention (délitage avec addition d'un mélange d'acides MGA (exemple 2 ci-dessus))
- (4) Bis-triéthoxysilylpropyldisulfidosilane (JH-S75 TESPD de la société 10 Castle Chemicals)
- (5) Huile plastifiante de type TDAE (Vivatec 500 de la société Hansen & Rosenthal KG)
- (6) N-1,3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylenediamine (Santoflex 6-PPD de la société Flexsys)
- 15 (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 élastomériques :

20 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.

25 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 115-170°C.

30 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.

35 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

15 - 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.

20 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	166	136
Relaxation Mooney	Initial	0,204	0,229
ML (1+4) – 100°C	Après 17 jours (23 +/- 3°C)	182	154
Relaxation Mooney	Après 17 jours (23 +/- 3°C)	0,175	0,206
ML (1+4) – 100°C	Après 21 jours (23 +/- 3°C)	183	155
Relaxation Mooney	Après 21 jours (23 +/- 3°C)	0,183	0,201

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 5 (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.

10

- 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.

15

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.

20

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) ;

25 - le delta-couple ($\Delta C = C_{\text{max}} - C_{\text{min}}$) qui reflète le taux de réticulation entraîné par l'action du système de réticulation et, s'il y a lieu, des agents de couplage ;

30

- 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) ;

35 - 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)	32,6	28,1
Cmax (dN.m)	73,9	69,3
Delta couple (dN.m)	41,3	41,2
TS2 (min)	3,1	4,6
T98 (min)	27,1	27,2

5 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 au mélange témoin (Témoin 1) sans pénaliser le comportement en vulcanisation.

On constate également que l'utilisation de la silice S1 de la présente invention (Composition 1) permet l'amélioration du temps de grillage TS2 par rapport au mélange témoin (Témoin 1) sans pénaliser le temps T98.

10

Propriétés mécaniques des vulcanisats :

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

15 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, et la résistance à la rupture sont exprimés en MPa ; l'allongement à la rupture est exprimé en %. Il est possible de déterminer un indice de renforcement (I.R.) qui est égal au rapport 20 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.

25

Tableau IV

Compositions	Témoin 1	Composition 1
Module 10 % (Mpa)	0,91	0,93
Module 100 % (Mpa)	3,1	3,1
Module 300 % (Mpa)	12,2	11,9
Résistance rupture (MPa)	16,1	16,7
Allongement à la rupture (%)	373	387

I.R.	3,9	3,8
Dureté Shore A-15s (pts)	73	70

L'utilisation d'une silice S1 de la présente invention (Composition 1) permet d'obtenir un niveau de renforcement satisfaisant par rapport au mélange témoin (Témoin 1) et en particulier de conserver un niveau important du module 300 % de déformation.

Propriétés dynamiques des vulcanisats :

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

10 Les valeurs de facteur de perte ($\tan \delta$) 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 15 60°C et à une fréquence de 10 Hz.

Les résultats, présentés dans le tableau V, sont ainsi le module complexe en compression ($E^* - 60^\circ\text{C} - 10 \text{ Hz}$) et le facteur de perte ($\tan \delta - 60^\circ\text{C} - 10 \text{ Hz}$).

Tableau V

Compositions	Témoin 1	Composition 1
$E^* - 60^\circ\text{C} - 10 \text{ Hz} (\text{MPa})$	13,6	13,3
$\tan \delta - 60^\circ\text{C} - 10 \text{ Hz}$	0,164	0,160

20 L'utilisation d'une silice S1 de la présente invention (Composition 1) permet de maintenir les propriétés dynamiques au niveau de celle du mélange témoin (Témoin 1).

25 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 hystérotiques 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.

30

EXEMPLE 5

Dans un réacteur de 2500 litres, on introduit 955 litres d'eau industrielle. Cette solution est portée à 90°C par chauffage par injection directe de vapeur.

Sous agitation (95 tr/min), 15 kg de sulfate de sodium solide sont introduits dans le réacteur. Puis, on ajoute de l'acide sulfurique, présentant une concentration massique de 7,7 % et une densité de 1050 g/l, jusqu'à ce que le pH atteigne une valeur de 3,6.

5 On introduit simultanément dans le réacteur pendant 35 minutes une solution de silicate de sodium (de rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,52 et de densité égale à 1,237 kg/l) à un débit de 190 l/h et de l'acide sulfurique (présentant une concentration massique de 7,7 % et une densité de 1050 g/l), à un débit régulé de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de
10 3,6.

Au terme des 35 minutes d'addition simultanée, l'introduction d'acide est arrêtée tant que le pH n'a pas atteint une valeur égale à 8. Une nouvelle addition simultanée est ensuite réalisée pendant 40 minutes avec un débit de silicate de sodium de 190 l/h (même silicate de sodium que pour la première addition
15 simultanée) et un débit d'acide sulfurique (présentant une concentration massique de 7,7 % et une densité de 1050 g/l) régulé de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur de 8.

A l'issue de cette addition simultanée, le milieu réactionnel est amené à un pH de 5,6 par l'introduction de l'acide sulfurique (présentant une concentration
20 massique de 7,7 % et une densité de 1050 g/l). On obtient 2090 litres de bouillie à l'issue de cette réaction.

La bouille est filtrée et lavée sous filtre presse et on obtient un gâteau de silice précipitée ayant un extrait sec de 20 %.

25 EXAMPLE 6

Une partie du gâteau de silice obtenu à l'exemple 5 est ensuite soumis à une étape de délitage.

Lors de l'opération de délitage, on utilise une solution d'un mélange MGA à
34 % massique (mélange d'acides polycarboxyliques : 94,8 % en poids d'acide
30 méthylglutarique, 4,9 % en poids d'anhydride éthylsuccinique, 0,2 % en poids d'acide adipique, 0,1 % autres).

On fait subir au gâteau obtenu à l'étape de filtration une opération de délitage dans un réacteur fortement agité continu avec ajout au gâteau de 15,83 grammes de la solution de MGA (rapport pondéral mélange MGA / SiO_2 de
35 1,0 %).

Ce gâteau délité (ayant un extrait sec de 20 % en poids) est ensuite séché au moyen d'un atomiseur à buses bi-fluide en pulvérisant le gâteau délité au

travers d'une buse SU5 (Spraying System) de 2,54 mm avec une pression de 1 bar sous les conditions moyennes de débit et de températures suivantes :

Température d'entrée moyenne : 250 °C

Température de sortie moyenne : 140 °C

5 Débit moyen : 8,9 l/h.

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

BET (m ² /g)	256
Teneur en acide polycarboxylique + carboxylate (C) (%)	0,40
Teneur en aluminium (Al) (%)	0,06
CTAB (m ² /g)	251
γ_s^d (mJ/m ²)	39,0
Largeur Ld (XDC)	1,15
$V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$	0,70
Largeur de distribution poreuse ldp	0,88
Largeur L'd (XDC)	1,12
Reprise en eau (%)	8,5
\varnothing_{50M} (μm) après désagglomération aux ultra-sons	4,8
F_{DM} après désagglomération aux ultra-sons	13,3
pH	4,2

10

EXEMPLE 7 (Comparatif)

Une partie du gâteau de silice obtenu à l'exemple 5 est ensuite soumis à une étape de délitage.

15 On fait subir au gâteau obtenu à l'étape de filtration une opération de délitage dans un réacteur fortement agité continu avec ajout simultané au gâteau de 15,32 grammes d'une solution d'aluminate de sodium (rapport pondéral Al/SiO₂ de 0,3 %) et de 37,9 grammes d'une solution d'acide sulfurique à 7,7 % massique.

20 Ce gâteau délité (ayant un extrait sec de 20 % en poids) est ensuite séché au moyen d'un atomiseur à buses bi-fluide en pulvérisant le gâteau délité au travers d'une buse SU5 (Spraying System) de 2,54 mm avec une pression de 1 bar sous les conditions moyennes de débit et de températures suivantes :

Température d'entrée moyenne : 250 °C

25 Température de sortie moyenne : 140 °C

Débit moyen : 9,8 l/h.

Les caractéristiques de la silice C2 obtenue (sous forme de billes sensiblement sphériques) sont alors les suivantes :

5

BET (m ² /g)	254
Teneur en acide polycarboxylique + carboxylate (C) (%)	-
Teneur en aluminium (Al) (%)	0,42
CTAB (m ² /g)	250
γ_s^d (mJ/m ²)	65,9
Largeur Ld (XDC)	1,23
$V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$	0,68
Largeur de distribution poreuse ldp	0,70
Largeur L'd (XDC)	1,08
Reprise en eau (%)	9,3
\varnothing_{50M} (μm) après désagglomération aux ultra-sons	6,7
F _{DM} après désagglomération aux ultra-sons	14,4
pH	6,2

EXEMPLE 8

Dans un mélangeur interne de type Brabender (380 ml), on prépare les compositions élastomériques dont la constitution, exprimée en partie en poids 10 pour 100 parties d'élastomères (pce), est indiquée dans le tableau I ci-dessous :

Tableau VI

Composition	Témoin 2	Composition 2
SBR (1)	103	103
BR (1)	25	25
Silice C2 (2)	80	
Silice S2 (3)		80
Agent de couplage (4)	10	10
Plastifiant (5)	12	12
Noir de carbone (N234)	3	3
ZnO	2,5	2,5
Acide stéarique	2	2
Antioxydant (6)	1,2	1,2
DPG (7)	2,5	2,5
CBS (8)	2,3	2,3

Soufre	1,6	1,6
--------	-----	-----

- (1) SBR solution (Buna VSL4526-2 de la société Lanxess) avec 44,5+/-4 % de motifs vinyl ; 26+/-2 % de motifs styrène ; Tg voisin de -30°C ; 100 phr de SBR étendu avec 37,5+/-2,8 % en poids d'huile / BR (Buna CB 25 de la société Lanxess)
- 5 (2) Silice C2 (délitage avec addition simultanée d'aluminate de sodium et d'acide sulfurique (exemple 7 – comparatif))
- (3) Silice S2 selon la présente invention (délitage avec addition simultanée d'aluminate de sodium et d'un mélange d'acides MGA (exemple 6 ci-dessus))
- 10 (4) Bis-triéthoxysilylpropyldisulfidosilane (HP 1589 TESPD de la société HungPai)
- (5) Huile plastifiante de type TDAE (Vivatec 500 de la société Hansen & Rosenthal KG)
- 15 (6) N-1,3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylenediamine (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)

20

Procédé de préparation des compositions élastomériques :

Le procédé de préparation des compositions de caoutchouc est conduit en deux phases de préparation successives en suivant la même procédure que pour l'exemple 4.

25

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.

30

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.

35

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 2 semaines, puis 28 jours à une température de 23 +/- 3°C.

Tableau VII

Références		Témoin 2	Composition 2
ML (1+4) – 100°C	Initial	129	100
Relaxation Mooney	Initial	0,176	0,228
ML (1+4) – 100°C	Après 14 jours (23 +/- 3°C)	144	122
Relaxation Mooney	Après 14 jours (23 +/- 3°C)	0,155	0,198
ML (1+4) – 100°C	Après 28 jours (23 +/- 3°C)	151	130
Relaxation Mooney	Après 28 jours (23 +/- 3°C)	0,145	0,178

5

On constate que la silice S2 de la présente invention (Composition 2) permet une réduction conséquente de la viscosité à cru initiale, par rapport à la valeur du mélange avec la référence (Témoin 2).

On constate également que la silice S2 de la présente invention 10 (Composition 2) permet de conserver l'avantage en viscosité à cru réduite, par rapport à la valeur du mélange avec la référence (Témoin 2), après 28 jours de stockage.

15 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 VIII les résultats concernant le test de rhéologie qui est conduit à 20 160°C au moyen d'un rhéomètre ODR MONSANTO selon la norme NF ISO 3417 et telle que décrite à l'exemple 4.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau VIII.

Tableau VIII

Compositions	Témoin 2	Composition 2
Cmin (dN.m)	36,3	27,7
Cmax (dN.m)	76,5	71,1
Delta couple (dN.m)	40,1	43,4
TS2 (min)	3,2	5,5
T98 (min)	27,0	26,0

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

On constate également que l'utilisation de la silice S2 de la présente invention (Composition 2) permet l'amélioration du temps de grillage TS2 par rapport au mélange témoin (Témoin 2) sans pénaliser le temps T98.

10

Propriétés mécaniques des vulcanisats :

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

15 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, et la résistance à la rupture sont exprimés en MPa ; l'allongement à la rupture est exprimé en %. Il est possible de déterminer un indice de renforcement (I.R.) qui est égal au rapport 20 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 IX.

25

Tableau IX

Compositions	Témoin 2	Composition 2
Module 10 % (Mpa)	0,9	0,8
Module 100 % (Mpa)	2,6	2,4
Module 300 % (Mpa)	9,9	9,7
Résistance rupture (MPa)	16,9	18,5
Allongement à la rupture (%)	450	479
I.R.	3,8	4,0
Dureté Shore A-15s (pts)	72	70

5 L'utilisation de la silice S2 de la présente invention (Composition 2) permet d'obtenir un niveau de renforcement satisfaisant par rapport au mélange témoin (Témoin 2) et en particulier de conserver un niveau important du module 300 % de déformation et de propriétés ultimes (résistance rupture et allongement).

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

Propriétés dynamiques des vulcanisats :

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

15 Les valeurs de facteur de perte ($\tan \delta$) et de module élastique en cisaillement dynamique ($G^*_{12\%}$) sont enregistrées sur des échantillons vulcanisés (éprouvette parallélépipédique de section 8 mm² 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 20 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 ($\tan \delta$ max retour- 40°C - 10 Hz) ainsi que le module élastique $G^*_{12\%}$.

25

Tableau X

Compositions	Témoin 2	Composition 2
$G^*_{12\%}$ - 40°C - 10 Hz (MPa)	2,0	1,8
Tan δ max retour- 40°C - 10 Hz	0,282	0,286

L'utilisation de la silice S2 de la présente invention (Composition 2) permet de maintenir les propriétés dynamiques au niveau de celle du mélange témoin (Témoin 2).

L'examen des différents tableaux VII à X montre que la composition 5 conforme à l'invention (Composition 2) permet d'améliorer le compromis mise en œuvre / renforcement / propriétés hystérotiques à 40°C par rapport à la composition témoin (Témoin 2) et notamment un gain conséquent en viscosité à cru qui reste stable au stockage dans le temps.

REVENDICATIONS

- 5 1- Procédé 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, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- on réalise la réaction de précipitation de la manière suivante :
- 10 (i) on forme un pied de cuve aqueux présentant un pH compris entre 2,0 et 5,0, de préférence entre 2,5 et 5,0,
- (ii) on ajoute audit pied de cuve, simultanément, du silicate et de l'agent acidifiant, de telle manière que le pH du milieu réactionnel soit maintenu entre 2,0 et 5,0,
- 15 (iii) on arrête l'addition de l'agent acidifiant tout en continuant l'addition de silicate dans le milieu réactionnel jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 7,0 et 10,0,
- (iv) on ajoute au milieu réactionnel, simultanément, du silicate et de l'agent acidifiant, de telle manière que le pH du milieu réactionnel soit maintenu entre 7,0 et 10,0,
- 20 (V) on arrête l'addition du silicate tout en continuant l'addition de l'agent acidifiant dans le milieu réactionnel jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel inférieure à 6,0,
- on filtre la suspension de silice obtenue,
- 25 - on soumet le gâteau de filtration obtenu à l'issue de la filtration à une opération de délitage,
- 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, au moins un acide polycarboxylique.
- 30 2- Procédé selon la revendication 1, dans lequel, au cours de l'opération de délitage, au moins un acide polycarboxylique est ajouté au gâteau de filtration.
- 35 3- Procédé selon la revendication 1, dans lequel au moins un acide polycarboxylique est ajouté au gâteau de filtration après l'opération de délitage.

- 4- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel ledit acide polycarboxylique est choisi parmi les acides dicarboxyliques et les acides tricarboxyliques.
- 5 5- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel ledit acide polycarboxylique est choisi parmi les acides polycarboxyliques linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, aliphatiques ayant de 2 à 20 atomes de carbone ou aromatiques.
- 10 6- Procédé selon la revendication 5, dans lequel ledit acide polycarboxylique est choisi parmi l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide éthylsuccinique, l'acide glutarique, l'acide méthylglutarique, l'acide oxalique, l'acide citrique.
- 15 7- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel on ajoute un mélange d'acides polycarboxyliques au gâteau de filtration.
- 20 8- Procédé selon la revendication 7, 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.
- 25 9- Procédé selon l'une des revendications 7 et 8, dans lequel le mélange d'acides polycarboxyliques comprend les acides suivants : acide adipique, acide glutarique et acide succinique.
- 30 10- Procédé selon la revendication 9, dans lequel le mélange d'acides polycarboxyliques comprend 15,00 à 35,00 % en poids d'acide adipique, 40,00 à 60,00 % en poids d'acide glutarique et 15,00 à 25,00 % en poids d'acide succinique.
- 35 11- Procédé selon l'une des revendications 7 et 8, dans lequel le mélange d'acides polycarboxyliques comprend les acides suivants : acide méthylglutarique, acide éthylsuccinique et acide adipique.
- 12- Procédé selon la revendication 11, dans lequel le mélange d'acides polycarboxyliques comprend 60 à 96 % en poids d'acide méthylglutarique, 3,90 à

20,00 % en poids d'acide éthylsuccinique et 0,05 à 20,00 % en poids d'acide adipique.

13- Procédé selon l'une des revendications 7 à 12, dans lequel une partie ou la 5 totalité du ou des acides polycarboxyliques employés est sous forme d'anhydride, d'ester, de sel (carboxylate) de métal alcalin, de sel (carboxylate) de métal alcalino-terreux ou de sel (carboxylate) d'ammonium.

14- Procédé selon la revendication 13, dans lequel le mélange d'acides 10 polycarboxyliques est un mélange comprenant :

- de l'acide méthylglutarique, en particulier dans une proportion de 60,00 à 96,00 % en poids,
- de l'anhydride éthylsuccinique, en particulier dans une proportion de 3,90 à 20,00 % en poids,
- 15 - de l'acide adipique, en particulier dans une proportion de 0,05 à 20,00 % en poids.

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

- 20 - de l'acide méthylglutarique, en particulier dans une proportion de 10,00 à 50,00 % en poids,
- de l'anhydride méthylglutarique, en particulier dans une proportion de 40,00 à 80,00 % en poids,
- de l'anhydride éthylsuccinique, en particulier dans une proportion de 3,90 25 à 20,00 % en poids,
- de l'acide adipique, en particulier dans une proportion de 0,05 à 20,00 % en poids.

16- Silice précipitée, caractérisée en ce qu'elle possède :

- 30 - une surface spécifique BET comprise entre 45 et 550 m²/g, notamment entre 70 et 370 m²/g, en particulier entre 80 et 350 m²/g,
- une surface spécifique CTAB comprise entre 40 et 525 m²/g, notamment entre 70 et 350 m²/g, en particulier entre 80 et 310 m²/g,
- une teneur (C) en acide polycarboxylique + carboxylate correspondant, 35 exprimée en carbone total, d'au moins 0,15 % en poids, notamment d'au moins 0,20 % en poids,
- une largeur Ld ((d84 – d16)/d50) de distribution de taille d'objets mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons d'au moins 0,91 et

- une répartition du volume poreux telle que le rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ est d'au moins 0,65, notamment d'au moins 0,66.

17- Silice précipitée selon la revendication 16, caractérisée en ce qu'elle possède
5 une largeur Ld de distribution de taille d'objets d'au moins 0,94.

18- Silice précipitée selon l'une des revendications 16 et 17, caractérisée en ce que son rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ est d'au moins 0,68.

10 19- Silice précipitée selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisée en ce qu'elle possède :

- une largeur Ld $((d84 - d16)/d50)$ de distribution de taille d'objets mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons d'au moins 1,04 et

- une répartition du volume poreux telle que le rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ est d'au moins 0,70, notamment d'au moins 0,71.

20- Silice précipitée, caractérisée en ce qu'elle possède :

- une surface spécifique BET comprise entre 45 et 550 m²/g, notamment entre 70 et 370 m²/g, en particulier entre 80 et 350 m²/g,

20 - une surface spécifique CTAB comprise entre 40 et 525 m²/g, notamment entre 70 et 350 m²/g, en particulier entre 80 et 310 m²/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,

25 - une largeur de distribution poreuse ldp supérieure à 0,65, notamment supérieure à 0,70, en particulier supérieure à 0,80.

21- Silice précipitée selon la revendication 20, caractérisée en ce qu'elle possède une largeur Ld $((d84 - d16)/d50)$ de distribution de taille d'objets mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons d'au moins 0,91, en particulier d'au moins 0,94.

22- Silice précipitée selon l'une des revendications 16 à 21, caractérisée en ce qu'elle possède une surface spécifique BET comprise entre 100 et 320 m²/g, en

35 particulier entre 120 et 300 m²/g.

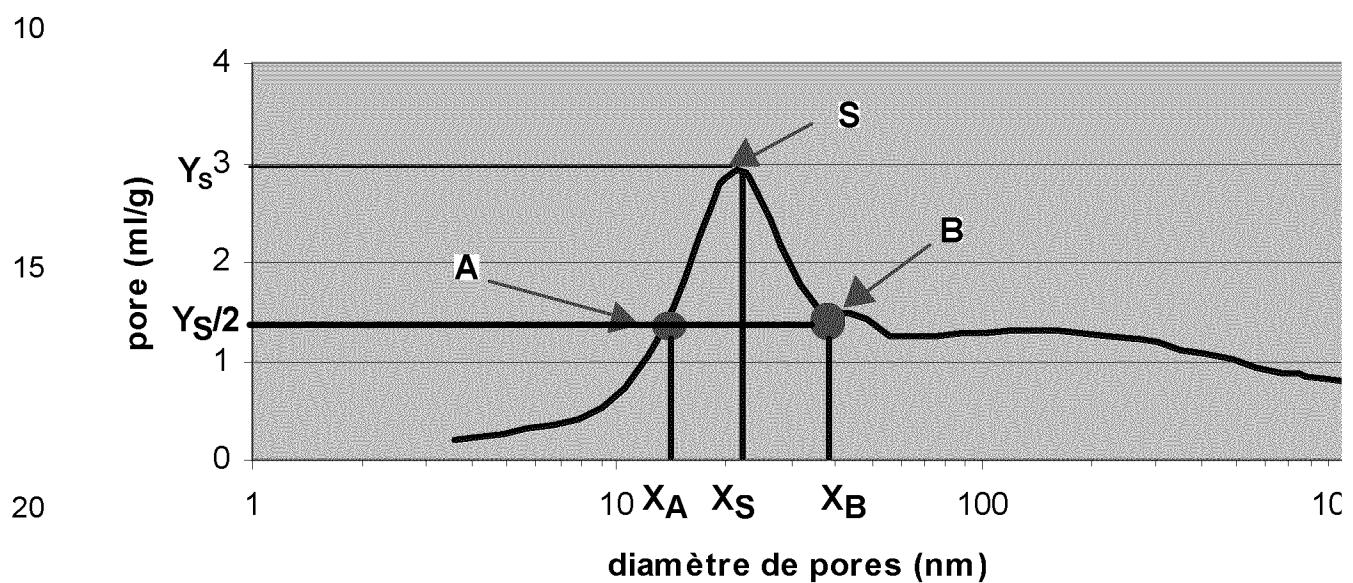
23- Silice précipitée selon l'une des revendications 16 à 22, caractérisée en ce qu'elle possède une surface spécifique CTAB comprise entre 100 et 300 m²/g, en particulier entre 120 et 280 m²/g.

- 5 24- Silice précipitée selon l'une des revendications 16 à 23, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur (C) en acide polycarboxylique + carboxylate correspondant, exprimée en carbone total, d'au moins 0,24 % en poids, en particulier d'au moins 0,30 % en poids.
- 10 25- Silice précipitée selon l'une des revendications 16 à 24, caractérisée en ce qu'elle présente une composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d inférieure à 52 mJ/m², notamment inférieure à 50 mJ/m², en particulier d'au plus 45 mJ/m², par exemple inférieure à 40 mJ/m².
- 15 26- Silice précipitée selon l'une des revendications 16 à 25, caractérisée en ce qu'elle présente une reprise en eau supérieure à 6 %, en particulier supérieure à 7 %.
- 20 27- Utilisation comme charge renforçante pour polymères, notamment pour pneumatiques, d'une silice précipitée selon l'une des revendications 16 à 26 ou obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 15.
- 25 28- Utilisation d'une silice précipitée selon l'une des revendications 16 à 26 ou obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 15 dans une composition de polymères, pour diminuer la viscosité de ladite composition.
- 30 29- Composition de polymères comprenant une silice précipitée selon l'une des revendications 16 à 26 ou obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 15.
- 30 30- Article comprenant au moins une composition selon la revendication 29, 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.

31- Pneumatique selon la revendication 30.

Figure 1

5



25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/052921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B33/193 B29D30/00 C08K3/36
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 B29D C08K

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/092745 A1 (RHODIA OPERATIONS [FR]) 27 June 2013 (2013-06-27) abstract example 2 claims 1-18 ----- FR 2 886 285 A1 (RHODIA CHIMIE SA [FR]) 1 December 2006 (2006-12-01) abstract pages 2,3,20 claims 1-31 ----- EP 1 674 520 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; JSR CORP [JP]) 28 June 2006 (2006-06-28) abstract paragraph [0089] ----- - / --	1-31 1-31 1-31

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier 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
21 April 2015	29/04/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Mertins, Frédéric

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/052921

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 800 608 A (BOMAL YVES [FR] ET AL) 1 September 1998 (1998-09-01) abstract claim 9 -----	1-31
1		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/052921

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2013092745	A1	27-06-2013	AU CA CN EP JP KR TW WO	2012357112 A1 2859570 A1 104136371 A 2794479 A1 2015506327 A 20140111297 A 201339095 A 2013092745 A1		10-07-2014 27-06-2013 05-11-2014 29-10-2014 02-03-2015 18-09-2014 01-10-2013 27-06-2013
FR 2886285	A1	01-12-2006	EP FR JP JP US WO	1885654 A1 2886285 A1 5222133 B2 2008542163 A 2009214449 A1 2006125927 A1		13-02-2008 01-12-2006 26-06-2013 27-11-2008 27-08-2009 30-11-2006
EP 1674520	A1	28-06-2006	EP JP US WO	1674520 A1 2008525545 A 2009076210 A1 2006066922 A2		28-06-2006 17-07-2008 19-03-2009 29-06-2006
US 5800608	A	01-09-1998	AR AT AU AU BR CA CN DE DE EP ES FR GR JP JP JP PL PT RU TR US US WO	001453 A1 188952 T 709789 B2 5338196 A 9606286 A 2191486 A1 1152295 A 69606244 D1 69606244 T2 0762993 A1 2144233 T3 2732328 A1 3032920 T3 3304097 B2 H10504012 A 317376 A1 762993 E 2129985 C1 9600954 T1 5800608 A 2003066459 A1 9630304 A1		22-10-1997 15-02-2000 09-09-1999 16-10-1996 23-09-1997 03-10-1996 18-06-1997 24-02-2000 10-08-2000 19-03-1997 01-06-2000 04-10-1996 31-07-2000 22-07-2002 14-04-1998 01-04-1997 31-05-2000 10-05-1999 21-03-1997 01-09-1998 10-04-2003 03-10-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2015/052921

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C01B33/193 B29D30/00 C08K3/36
 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 B29D C08K

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2013/092745 A1 (RHODIA OPERATIONS [FR]) 27 juin 2013 (2013-06-27) abrégé exemple 2 revendications 1-18 ----- FR 2 886 285 A1 (RHODIA CHIMIE SA [FR]) 1 décembre 2006 (2006-12-01) abrégé pages 2,3,20 revendications 1-31 ----- EP 1 674 520 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; JSR CORP [JP]) 28 juin 2006 (2006-06-28) abrégé alinéa [0089] ----- - / --	1-31 1-31 1-31

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

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
21 avril 2015	29/04/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Mertins, Frédéric

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2015/052921

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 800 608 A (BOMAL YVES [FR] ET AL) 1 septembre 1998 (1998-09-01) abrégé revendication 9 -----	1-31
1		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2015/052921

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
WO 2013092745	A1 27-06-2013	AU CA CN EP JP KR TW WO	2012357112 A1 2859570 A1 104136371 A 2794479 A1 2015506327 A 20140111297 A 201339095 A 2013092745 A1		10-07-2014 27-06-2013 05-11-2014 29-10-2014 02-03-2015 18-09-2014 01-10-2013 27-06-2013
FR 2886285	A1 01-12-2006	EP FR JP JP US WO	1885654 A1 2886285 A1 5222133 B2 2008542163 A 2009214449 A1 2006125927 A1		13-02-2008 01-12-2006 26-06-2013 27-11-2008 27-08-2009 30-11-2006
EP 1674520	A1 28-06-2006	EP JP US WO	1674520 A1 2008525545 A 2009076210 A1 2006066922 A2		28-06-2006 17-07-2008 19-03-2009 29-06-2006
US 5800608	A 01-09-1998	AR AT AU AU BR CA CN DE DE EP ES FR GR JP JP PL PT RU TR US US WO	001453 A1 188952 T 709789 B2 5338196 A 9606286 A 2191486 A1 1152295 A 69606244 D1 69606244 T2 0762993 A1 2144233 T3 2732328 A1 3032920 T3 3304097 B2 H10504012 A 317376 A1 762993 E 2129985 C1 9600954 T1 5800608 A 2003066459 A1 9630304 A1		22-10-1997 15-02-2000 09-09-1999 16-10-1996 23-09-1997 03-10-1996 18-06-1997 24-02-2000 10-08-2000 19-03-1997 01-06-2000 04-10-1996 31-07-2000 22-07-2002 14-04-1998 01-04-1997 31-05-2000 10-05-1999 21-03-1997 01-09-1998 10-04-2003 03-10-1996