

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 880 351**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **04 14097**

⑤① Int Cl⁸ : C 08 K 3/36 (2006.01), C 08 J 3/20, C 08 L 23/12

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 30.12.04.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 07.07.06 Bulletin 06/27.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *RHODIA CHIMIE Société par actions simplifiée* — FR.

⑦② Inventeur(s) : BOMAL YVES et GUIU ANTOINE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤④ UTILISATION DE SILICES SPECIFIQUES POUR AUGMENTER LA RIGIDITE D'UN THERMOPLASTIQUE EN MAINTENANT OU AMELIORANT SA RESISTANCE AU CHOC.

⑤⑦ La présente invention concerne l'utilisation, d'une silice ayant une surface spécifique BET d'au moins 60 m²/g, pour augmenter la rigidité d'un matériau polymère thermo-plastique, tout en maintenant, voire en améliorant, sa résistance au choc.

La silice utilisée est du type de celles obtenues selon un procédé comprenant le séchage d'une suspension de silice obtenue par réaction d'un silicate avec un agent acidifiant selon les étapes successives suivantes:

(i) on forme un pied de cuve aqueux présentant un pH compris entre 2 et 5;

(ii) on ajoute, simultanément, du silicate et de l'agent acidifiant, en maintenant le pH entre 2 et 5,

(iii) on continue uniquement l'addition de silicate jusqu'à l'obtention d'un pH compris entre 7 et 10,

(iv) on ajoute, simultanément, du silicate et de l'agent acidifiant, en maintenant le pH du milieu réactionnel entre 7 et 10; et

(v) on continue uniquement l'addition de l'agent acidifiant jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH inférieure à 6.

L'invention concerne également les matériaux obtenus dans ce cadre.

FR 2 880 351 - A1



La présente invention a trait au renfort de matériaux polymères thermoplastiques, et elle concerne plus spécifiquement la rigidification de matériaux polymères thermoplastiques, et notamment celle de matériaux à base de polyoléfines, telles que le polypropylène.

5 La rigidité d'une composition polymère thermoplastique peut notamment être mesurée par son module de flexion, qui reflète la pression qu'il est nécessaire d'appliquer au matériau pour le déformer. Par "module de flexion", on entend plus précisément, au sens de la présente description, le module d'Young du matériau en flexion. Pour un matériau polymère thermoplastique donné, ce
10 module de flexion peut notamment être mesuré selon la méthode de la norme ISO 178, qui consiste à fournir une éprouvette constituée du matériau à tester, à la supporter sur deux appuis écartés d'une distance donnée, et à appliquer une vitesse de déformation constante au centre de l'éprouvette, en mesurant en continu la charge appliquée sur l'éprouvette, afin d'en déduire la contrainte en
15 fonction du déplacement.

Il s'avère souvent souhaitable d'améliorer la rigidité des matériaux polymères utilisés pour la constitution de matériaux, en particulier lorsqu'on souhaite obtenir des pièces de faible épaisseur ayant de bonnes propriétés mécaniques. Une rigidification de ce type s'avère en particulier souvent
20 nécessaire pour les matériaux à base de polyoléfines telles que le polypropylène, qui présentent en général un module de flexion relativement faible, à l'état brut.

De façon générale, il est connu que, pour rigidifier des matériaux polymères thermoplastiques, on peut y incorporer des charges minérales, naturelles ou synthétiques. Toutefois, si l'addition de telles charges minérales a,
25 certes, un impact positif sur la rigidité, elle induit le plus souvent, en contrepartie, une diminution de la résistance au choc du matériau.

Au sens où il est employé dans la présente description, le terme de "résistance au choc" (ou "tenue au choc") d'un matériau polymère désigne l'aptitude plus ou moins élevée que présente ce matériau polymère à résister à la
30 rupture sous l'effet d'un choc, en particulier sous l'effet d'un impact à grande vitesse. La résistance au choc d'un polymère peut notamment être mesurée par

la méthode dite "essai au choc". Ce type d'essai consiste en général à entailler une éprouvette constituée du matériau à tester (entaille en U ou, le plus souvent, en V), puis à casser cette éprouvette entaillée sous l'impact d'un poids (pendule ou marteau), et à mesurer l'énergie absorbée par la fracture de l'éprouvette, ce qui reflète l'énergie de résistance à la rupture (ou "résilience") du matériau. Plus l'énergie absorbée est importante, plus le matériau est résistant au choc. Dans ce cadre, la résistance au choc d'un matériau polymère peut notamment être déterminée par la méthode dite "essai au choc Charpy", par exemple selon la méthode spécifique de la norme ISO 179.

10 Dans le cas le plus général, la diminution de la résistance au choc qui est observée lorsqu'on introduit des charges minérales dans un matériau polymère thermoplastique se traduit, concrètement, par une fragilisation du matériau, en même temps qu'on augmente la rigidité.

Pour éviter une telle fragilisation, une première solution qui a été proposée consiste à modifier le polymère, par exemple en y ajoutant une résine élastomère, comme proposé dans le brevet US 4,209,504, ou bien encore d'autres polymères spécifiques, comme ceux envisagés par exemple dans les brevets US 5,525,703 ou US 5,041,491.

20 Une autre solution fournie à cet effet consiste à traiter la charge minérale utilisée par des composés organiques tels que des acides gras. Dans ce cadre, il est notamment connu de *Polymer*, vol. 44, pp. 261-275 (2003), d'utiliser des carbonates de calcium traités par de l'acide stéarique. De façon plus générale, on pourra également se reporter à la demande WO 00/49081.

25 Un but de la présente invention est de fournir des charges minérales qui permettent d'améliorer la rigidité du matériau, mais sans effet négatif sur sa résistance au choc. Dans ce cadre, l'invention vise en particulier à fournir des charges minérales capables d'assurer un tel effet, sans avoir à modifier la composition du polymère par ajout des charges polymères spécifiques du type précité, ni à utiliser des charges minérales traitées par des composés de type
30 acide gras.

A cet effet, la présente invention a pour objet l'utilisation de silices particulières, ayant notamment une surface spécifique BET d'au moins 60 m²/g, à titre de charge minérale dans un matériau polymère thermoplastique pour augmenter la rigidité dudit matériau, et ce tout en maintenant ou en améliorant sa
5 résistance au choc.

Plus précisément, les inventeurs ont maintenant mis en évidence que les silices spécifiques du type de celles qui sont décrites dans la demande WO 03/016215 assurent un tel effet dans des matériaux polymères thermoplastiques, lorsqu'elles ont une surface spécifique BET d'au moins 60
10 m²/g. Au sens de la présente description, on entend par "surface spécifique BET" la surface spécifique de la silice telle que déterminée selon la méthode de BRUNAUER - EMMET - TELLER décrite dans *The journal of the American Chemical Society*, volume 60, page 309, février 1938, et correspondant à la norme internationale ISO 5794/1 (annexe D).

15 Ainsi, contre toute attente, les inventeurs ont maintenant découvert que, lorsqu'on disperse des silices du type de celles décrites dans la demande WO 03/016215 et ayant une surface spécifique BET d'au moins 60 m²/g dans un matériau polymère thermoplastique, on observe une augmentation de la rigidité du matériau, qui ne s'accompagne pas d'une diminution conjointe de la
20 résistance au choc du matériau. Ce résultat est tout à fait surprenant, dans la mesure où il est connu que l'incorporation d'une charge minérale dans un matériau polymère tend, en règle générale, à diminuer la résistance au choc, en particulier lorsque la charge minérale n'est pas prétraitée par un agent de type acide gras.

25 De façon encore plus inattendue, il s'avère qu'en utilisant des silices du type de celles décrites dans la demande WO 03/016215 et ayant une surface spécifique BET d'au moins 60 m²/g, on peut même observer, dans certains cas de figure, une augmentation de la résistance au choc du matériau, par exemple lorsque la silice est finement dispersée dans le matériau. En d'autres termes, on
30 obtient, dans ce cas, une augmentation à la fois la résistance au choc et de la rigidité du matériau. La possibilité d'une telle amélioration conjointe de ces deux paramètres par la mise en œuvre d'une unique charge dans le polymère est tout

à fait surprenante. En effet, le plus souvent, lorsqu'on introduit une charge dans un matériau polymère, on observe une amélioration sélective soit de la résistance au choc, soit de la rigidité du matériau, et l'amélioration de l'une de ces propriétés se fait en général au détriment de l'autre, ce qui oblige le plus souvent à utiliser
5 un mélange de charges de natures différentes lorsqu'on souhaite obtenir à la fois une augmentation des propriétés de rigidité et de résistance au choc.

En outre, les travaux des inventeurs ont montré qu'en plus des avantages précités, l'incorporation d'une silice du type de celles décrites dans la demande WO 03/016215 et ayant une surface spécifique d'au moins $60 \text{ m}^2/\text{g}$
10 dans un matériau polymère thermoplastique conduit, dans la plupart des cas, à une amélioration inattendue d'autres caractéristiques mécaniques du matériau.

En particulier, l'incorporation de telles silices accroît, en règle générale, les caractéristiques d'allongement en traction du matériau (notamment l'allongement à la rupture en traction du matériau, telle que mesurée par exemple
15 selon la norme ISO 527) ce qui peut se révéler avantageux en particulier lorsque le matériau est destiné à être soumis à de fortes flexions, par exemple lorsqu'il est utilisé dans des pièces injectées de formes complexes, ou bien lorsqu'il est destiné à assurer un rôle de charnière entre deux pièces.

Par ailleurs, il s'avère que l'incorporation d'une silice du type de celles
20 décrites dans la demande WO 03/016215 dans un matériau polymère thermoplastique induit le plus souvent une augmentation de la résistance à la rayure du matériau.

Les silices qui sont utilisées dans le cadre de la présente invention sont de préférence des silices telles que décrites dans la demande WO 03/016215, et
25 qui ont spécifiquement une surface spécifique BET d'au moins $60 \text{ m}^2/\text{g}$. Alternativement, il peut s'agir de silices analogues, présentant des propriétés similaires et ayant une surface spécifique BET d'au moins $60 \text{ m}^2/\text{g}$. Plus précisément, les silices utilisables selon l'invention vont être décrites en détail dans la description qui suit.

Selon un premier mode de réalisation particulièrement intéressant, la silice utilisée selon l'invention est une silice, dite "silice S" ci-après, qui a une surface spécifique BET d'au moins 60 m²/g et qui est obtenue (ou plus généralement qui est susceptible d'être obtenue) selon un procédé (désigné par "procédé P" dans la suite de la description) qui comprend la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice, puis la séparation et le séchage de cette suspension, et où la réaction du silicate avec l'agent acidifiant est réalisée selon les étapes successives suivantes :

- (i) on forme un pied de cuve aqueux présentant un pH compris entre 2 et 5, de préférence à un pH au moins égal à 2,5 ;
- (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 et 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 et 10,
- (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 et 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.

De préférence, la silice S utilisée selon ce premier mode est une silice directement obtenue selon le procédé P tel que défini ci-dessus. Compte tenu de ses étapes particulières, en particulier la première addition simultanée d'agent acidifiant et de silicate en milieu acide de l'étape (ii) et la seconde addition simultanée d'agent acidifiant et de silicate en milieu basique de l'étape (iii) , le procédé P confère en effet à la silice obtenu des caractéristiques et propriétés particulières. Alternativement, la silice S peut être une silice préparée selon un autre procédé mais présentant des caractéristiques similaires à celles des silices

obtenues selon le procédé P. De façon générale, la silice S est plutôt une silice de type silice précipitée.

Dans le procédé P précité, on peut utiliser, à titre de silicate, toute forme courante de silicate, par exemple un métasilicate et/ou un disilicate. 5 Avantageusement, le silicate employé est un silicate de métal alcalin, comme le silicate de sodium ou le silicate de potassium. De préférence, il s'agit d'un silicate de sodium, lequel présente avantageusement un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 2,5 et 4, par exemple entre 3,2 et 3,8 (typiquement entre 3,4 et 3,7, par exemple entre 3,5 et 3,6)

10 Quelle que soit sa nature, le silicate est typiquement mis en oeuvre sous la forme d'une solution, en général aqueuse, ayant une concentration (exprimée en SiO_2) comprise entre 40 et 330 g/l, typiquement entre 60 et 300 g/l, en particulier entre 60 et 260 g/l (par exemple de l'ordre de 200 à 250 g/l, notamment de l'ordre de 230 g/l, notamment lorsqu'on emploie un silicate de sodium).

15 Par ailleurs, l'agent acidifiant utilisé dans le procédé P est en général un acide fort minéral tel que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique, ou, alternativement, un acide organique tel que l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide carbonique, par exemple. Quel que soit sa nature, l'agent acidifiant peut être utilisé à l'état dilué ou concentré. Il peut par exemple être 20 utilisé sous forme d'une solution, généralement aqueuse, de normalité comprise par exemple entre 0,4 et 36 N, en particulier entre 0,6 et 1,5 N.

Selon un mode de réalisation avantageux, l'agent acidifiant utilisé dans le procédé P est l'acide sulfurique. Dans ce cas, il est de préférence mis en oeuvre sous la forme d'une solution, en général aqueuse, ayant une concentration 25 comprise entre 40 et 180 g/l, par exemple entre 60 et 130 g/l (typiquement de l'ordre de 80 g/l).

De préférence, dans le procédé P, on emploie de l'acide sulfurique comme agent acidifiant, et du silicate de sodium à titre de silicate.

Dans le procédé P, quelle que soit la nature de l'agent acidifiant et du silicate, la réaction entre ces composés se fait d'une manière très spécifique selon les étapes suivantes.

On forme tout d'abord, dans l'étape (i), un pied de cuve aqueux présentant un pH compris entre 2 et 5. De préférence, ce pied de cuve a un pH compris entre 2,5 et 5, notamment entre 3 et 4,5. Ce pH est par exemple compris entre 3,5 et 4,5, et il est typiquement de l'ordre de 4.

Le pied de cuve initial de l'étape (i) 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 et 5, de préférence entre 2,5 et 5, notamment entre 3 et 4,5 et par exemple entre 3,5 et 4,5.

Selon un autre mode de réalisation, le pied de cuve initial de l'étape (i) peut être obtenu par ajout d'agent acidifiant à un mélange eau/silicate de manière à obtenir cette valeur de pH.

Ce pied de cuve peut aussi être préparé par ajout d'agent acidifiant à un pied de cuve contenant des particules de silice préalablement formées à un pH inférieur à 7, de manière à obtenir une valeur de pH entre 2 et 5, de préférence entre 2,5 et 5, notamment entre 3 et 4,5 et par exemple entre 3,5 et 4,5 (typiquement, ce pH est de l'ordre de 4).

Par ailleurs, le pied de cuve formé dans l'étape (i) peut éventuellement comprendre un électrolyte. Néanmoins, de façon préférentielle, aucun électrolyte n'est ajouté au pied de cuve dans l'étape (i). De façon plus générale, il est préférable de n'ajouter aucun électrolyte au milieu au cours du procédé P.

Au sens de la présente description, le terme "électrolyte" s'entend dans son acception usuelle, c'est-à-dire comme désignant toute substance ionique ou moléculaire qui, lorsqu'elle est en solution, se décompose ou se dissocie pour former des ions ou des particules chargées. Comme exemple d'électrolyte éventuellement présent dans le pied de cuve, on peut notamment citer un sel du groupe des sels des métaux alcalins et alcalino-terreux, notamment le sel du métal du silicate utilisé et de l'agent acidifiant, par exemple le sulfate de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide sulfurique, ou bien

le chlorure de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide chlorhydrique.

Dans l'étape (ii) du procédé P, on additionne simultanément (à savoir conjointement et généralement de façon progressive) de l'agent acidifiant et du silicate. Cette addition simultanée est effectuée de telle sorte que le pH du milieu réactionnel soit maintenu entre 2 et 5, de préférence entre 2,5 et 5, notamment entre 3 et 4,5, par exemple entre 3,5 et 4,5, au cours de l'addition. Ce maintien du pH dans les gammes indiquées peut notamment être assuré en contrôlant les débits d'introduction respectifs d'agent acidifiant et de silicate. Typiquement, pour ce faire, on introduit le silicate à débit constant (en général compris entre 150 et 250 l/h, par exemple de l'ordre de 180 à 200 l/h), et on introduit conjointement l'agent acidifiant avec un débit variable, qui est contrôlé pour maintenir le pH à la valeur souhaitée.

L'addition simultanée de l'étape (ii) est avantageusement réalisée de manière telle que la valeur du pH du milieu réactionnel soit constamment égale (à $\pm 0,2$ unité près, et de préférence à $\pm 0,1$ unité près) à une valeur de pH comprise entre 3 et 4,5, en général la valeur de pH atteinte à l'issue de l'étape (i) (typiquement, le pH est maintenu à une valeur de 4 à $\pm 0,2$ unité près, et de préférence à $\pm 0,1$ unité près).

Dans l'étape (iii) ultérieure, l'addition d'agent acidifiant est arrêtée, tandis qu'on poursuit l'addition de silicate dans le milieu réactionnel. Il s'ensuit donc une augmentation du pH du milieu, qui est mise à profit pour atteindre une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 7 et 10, de préférence entre 7,5 et 9,5, par exemple entre 7,5 et 8,5. Typiquement, le pH atteint à l'issue de l'étape (iii) est de l'ordre de 8.

Entre l'étape (iii) et l'étape (iv) ultérieure, c'est-à-dire juste après l'arrêt de l'addition de silicate et avant la seconde addition simultanée, on peut éventuellement effectuer un mûrissement du milieu réactionnel. Le cas échéant, ce mûrissement est avantageusement conduit en laissant évoluer le milieu au pH obtenu à l'issue de l'étape (iii), en général sous agitation. Un tel mûrissement est typiquement conduit pendant une durée de l'ordre de 2 à 45 minutes, par exemple entre 5 et 25 minutes. De préférence, ce mûrissement ne comporte ni

addition d'agent acidifiant, ni addition de silicate. De façon plus générale, on n'ajoute le plus souvent aucun composé au milieu lors d'un tel mûrissement.

Selon un mode de réalisation particulier, on peut ajouter au milieu réactionnel de l'agent acidifiant entre l'étape (iii) et l'étape (iv), par exemple entre le mûrissement précité (lorsqu'il a lieu) et l'étape (iv), ou bien immédiatement après l'arrêt de l'addition de silicate de l'étape (iii). Dans ce cas, le pH du milieu réactionnel à l'issue de cette addition d'agent acidifiant reste toutefois compris entre 7 et 9,5, de préférence entre 7,5 et 9,5.

Après l'étape (iii) et les éventuels mûrissement et/ou addition d'agent acidifiant précités, on procède, dans l'étape (iv), à une nouvelle addition simultanée d'agent acidifiant et de silicate, de telle manière que le pH du milieu réactionnel soit maintenu entre 7 et 10, de préférence entre 7,5 et 9,5, par exemple entre 7,5 et 8,5. Là encore, le maintien du pH dans les gammes indiquées est en général assuré en contrôlant les débits d'introduction respectifs d'agent acidifiant et de silicate, typiquement, en introduisant le silicate à débit constant (en général compris entre 150 et 250 l/h, par exemple de l'ordre de 180 à 200 l/h), et en introduisant conjointement l'agent acidifiant avec un débit variable, contrôlé pour maintenir le pH à la valeur souhaitée.

L'addition simultanée de l'étape (iii) est avantageusement réalisée de manière telle que la valeur du pH du milieu réactionnel soit constamment égale (à $\pm 0,2$ unité près, et de préférence à $\pm 0,1$ unité près) à une valeur de pH comprise entre 7 et 10, de préférence entre 7,5 et 9,5, par exemple entre 7,5 et 8,5, en général à la valeur de pH atteinte à l'issue de l'étape précédente (typiquement, dans l'étape (iv), le pH est maintenu à une valeur de 8 à $\pm 0,2$ unité près, et de préférence à $\pm 0,1$ unité près).

Enfin, dans l'étape (v), on arrête l'addition du silicate, tout en continuant l'addition d'agent acidifiant dans le milieu réactionnel de manière à obtenir une valeur du pH du milieu réactionnel inférieure à 6, de préférence comprise entre 3 et 5,5, en particulier entre 5 et 5,5, par exemple de l'ordre de 5,2.

Après cette étape (v), à savoir juste après l'arrêt de l'addition d'agent acidifiant, il peut être avantageux d'effectuer un mûrissement du milieu

réactionnel. Dans ce cas, le mûrissement est avantageusement conduit en laissant évoluer le milieu au pH obtenu à l'issue de l'étape (v), en général sous agitation. Ce mûrissement est typiquement conduit pendant 2 à 45 minutes, par exemple entre 5 et 25 minutes. De préférence, il ne comporte ni addition d'agent
5 acidifiant, ni addition de silicate. De façon plus générale, on n'ajoute le plus souvent aucun composé au milieu lors d'un tel mûrissement.

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

10 L'ensemble de la réaction du silicate avec l'agent acidifiant est généralement réalisé entre 70 et 95 °C, en particulier entre 75 et 90 °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 90 °C, typiquement entre 80
15 et 90°C.

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

Dans le procédé P, on obtient, à l'issue des étapes qui viennent d'être décrites, une suspension de silice. Cette suspension de silice est ensuite
25 soumise à une séparation, en général de type liquide/solide. Cette séparation comprend habituellement une filtration, qui est éventuellement suivie d'un lavage, si nécessaire, par exemple par de l'eau, ce qui permet notamment d'éliminer des silicates n'ayant pas réagi, de l'agent acidifiant, et/ou au moins une partie des sels formés. La filtration précitée s'effectue selon toute méthode adaptée, par
30 exemple au moyen d'un filtre presse, d'un filtre à bande, ou d'un filtre sous vide.

A l'issue de cette séparation, on récupère une bouillie de silice, à savoir un milieu aqueux enrichi en silice et appauvri en eau (gâteau de filtration, dans le cas où la séparation est une filtration).

La bouillie de silice concentrée ainsi obtenue est ensuite séchée.

5 De préférence, ce séchage se fait par atomisation. A cet effet, on peut utiliser tout type d'atomiseur convenable, notamment un atomiseur à turbines, à buses, à pression liquide ou à deux fluides. En général, lorsque la filtration est effectuée à l'aide d'un filtre presse, on utilise un atomiseur à buses, et, lorsque la filtration est effectuée à l'aide d'un filtre sous vide, on utilise un atomiseur à
10 turbines.

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

Lorsque le séchage est effectué à l'aide d'un atomiseur à buses, la silice obtenue à l'issue du séchage se présente habituellement sous forme de billes
25 sensiblement sphériques. A l'issue du séchage, on peut éventuellement procéder à une étape de broyage sur le produit récupéré, pour obtenir la silice sous la forme d'une poudre.

Lorsque le séchage est effectué à l'aide d'un atomiseur à turbines, la silice obtenue se présente le plus souvent sous la forme d'une poudre.

30 La silice obtenue sous forme de poudre, telle qu'obtenue par exemple après séchage par atomiseur à buse et broyage, ou telle qu'obtenue après séchage par

atomiseur à turbine, peut éventuellement être soumise à une étape ultérieure d'agglomération, par exemple par compression directe, granulation voie humide (c'est-à-dire avec utilisation d'un liant tel que eau, suspension de silice ...), extrusion ou, de préférence, compactage à sec. Lorsque l'on met en œuvre cette dernière technique, il peut s'avérer opportun, avant de procéder au compactage, de désaérer (opération appelée également pré-densification, ou dégazage) les produits pulvérulents de manière à éliminer l'air inclus dans ceux-ci et assurer un compactage plus régulier. La silice obtenue par cette étape d'agglomération se présente généralement sous la forme de granulés.

10 Ainsi, la silice S susceptible d'être obtenue selon le procédé P peut se présenter sous forme de poudre, de billes ou de granulats compactés.

Avantageusement, la silice S utilisée selon l'invention est sous forme de poudre. De préférence il s'agit des poudres précitées, obtenues par séchage par atomiseur à buse et broyage, ou obtenues après séchage par atomiseur à turbine. Alternativement, il peut également s'agir d'une poudre issue du broyage des granulats compactés de silice décrits ci-dessus.

Alternativement, la silice S utilisée selon l'invention peut être sous forme de billes sensiblement sphériques, susceptibles d'être obtenues par le séchage par atomiseur à buse précité.

20 Selon une variante particulièrement intéressante, le procédé P de préparation de la silice S comprend (et par exemple consiste en) les étapes successives suivantes :

(i) on forme un pied de cuve aqueux ayant un pH compris entre 3 et 4,5, de préférence entre 3,5 et 4,5 (typiquement de l'ordre de 4) ;

25 (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 à la valeur atteinte à l'issue de l'étape (i) à $\pm 0,2$ unité près, et de préférence à $\pm 0,1$ unité près ;

30 (iii) après avoir éventuellement laissé mûrir le milieu, 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 et 9,5, de préférence entre 7,5 et 9,5 (typiquement de l'ordre de 8) ;

(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 à la valeur atteinte à l'issue de l'étape (iii) à $\pm 0,2$ unité près, et de préférence à $\pm 0,1$ unité près ;

(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 comprise entre 3 et 5,5, de préférence entre 5 et 5,5 (typiquement de l'ordre de 5,2) ;

(vi) on laisse mûrir le milieu, de préférence sous agitation, typiquement pendant 2 à 20 minutes, par exemple pendant 5 minutes ;

(vii) on filtre la suspension de silice obtenue à l'issue de l'étape (vi), ce par quoi on obtient un gâteau de filtration ;

(viii) on délite le gâteau de filtration mécaniquement en présence d'aluminate de sodium ;

(ix) on sèche le gâteau délité obtenu, et broyer éventuellement la silice séchée obtenue.

Selon cette variante spécifique du procédé P, les étapes (i) à (vi) sont avantageusement mises en œuvre à une température comprise entre 75 et 95°C, de préférence entre 80 et 90°C (à une température de l'ordre de 80°C ou de 86°C, par exemple).

Par ailleurs le silicate utilisé selon cette variante spécifique est avantageusement un silicate de sodium, ayant avantageusement un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 3,2 et 3,8, typiquement entre 3,5 et 3,6, par exemple de l'ordre de 3,52. Ce silicate est de préférence mis en œuvre sous la forme d'une solution ayant une concentration (exprimée en SiO_2) comprise entre 200 à 250 g/l, typiquement de l'ordre de 230 g/l. Cette solution est en général introduite avec un débit constant compris entre 150 et 250 l/h, par exemple entre 180 à 200 l/h, typiquement de l'ordre de 190 l/h dans les étapes (iii) et (v).

L'agent acidifiant est quant à lui de préférence l'acide sulfurique, avantageusement sous la forme d'une solution ayant une concentration comprise entre 60 et 130 g/l, par exemple entre 70 et 100 g/l, typiquement de l'ordre de 80 g/l.

5 Selon un deuxième mode intéressant de réalisation de l'invention, la silice utilisée est une silice, dite "silice S1", qui a les caractéristiques suivantes :

- une surface spécifique BET comprise entre 60 et 550 m²/g ;
- une surface spécifique CTAB comprise entre 40 et 525 m²/g ;
- une largeur Ld de distribution de taille d'objets mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultrasons d'au moins 0,91 ; et
- 10 - une répartition du volume poreux telle que le rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ est d'au moins 0,66.

Cette silice S1 est avantageusement une silice de précipitation. Selon un mode de réalisation particulier, il s'agit une silice obtenue selon le procédé P
15 défini plus haut dans la présente description.

La "surface spécifique CTAB" à laquelle il est fait référence ici, comme dans le reste de la présente description, désigne la surface externe telle que déterminée selon la norme NF T 45007 (novembre 1987) (5.12).

Par ailleurs, la "méthode d'analyse granulométrique XDC" à laquelle il est
20 fait référence dans la présente description est une méthode d'analyse granulométrique sédimentation centrifuge, à l'aide de laquelle on peut mesurer, d'une part, les largeurs de distribution de taille d'objets d'une silice, et, d'autre part, le mode XDC illustrant sa taille d'objets. Cette méthode est décrite ci-après :

Matériel nécessaire

- 25 - granulomètre à sédimentation centrifuge BI-XDC (BROOKHAVEN-INSTRUMENT X DISC CENTRIFUGE) commercialisé par la société Brookhaven Instrument Corporation)
- bécher forme haute de 50 ml
- éprouvette graduée de 50 ml

- sonde à ultrasons BRANSON 1500 watts, sans embout, de diamètre de 13 mm,
- eau permutée
- cristalliseur rempli de glace
- agitateur magnétique

5 **Conditions de mesure**

- version DOS 1.35 du logiciel (fournie par le constructeur du granulomètre)
- mode fixe
- vitesse de rotation
- durée de l'analyse : 120 minutes

- 10 - densité (silice) : 2,1
- volume de la suspension à prélever : 15 ml

Préparation de l'échantillon

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

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

- 15 Plonger la sonde à ultrasons dans le bécher.

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

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

20 **Préparation du granulomètre**

Allumer l'appareil et laisser chauffer pendant 30 minutes.

Rincer 2 fois le disque à l'eau permutée.

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

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

- 25 Faire les mesures.

Lorsque les mesures ont été effectuées :

Arrêter la rotation du disque.

Rincer plusieurs fois le disque à l'eau permutée.

Arrêter l'appareil.

30 **Résultats**

Dans le registre d'appareil, relever les valeurs des diamètres passant à 16 %, 50 % (ou médiane) et 84 % (% massique) ainsi que la valeur du Mode (la dérivée

de la courbe granulométrique cumulée donne une courbe de fréquence dont l'abscisse du maximum (abscisse de la population principale) est appelé le "Mode").

La "largeur Ld de distribution de taille d'objets", mesurée par granulométrie XDC, après désagglomération aux ultrasons (dans l'eau), est égale au rapport (d84 - d16)/d50, dans lequel chacun des termes dn (n= 16, 50 et 84) désigne la taille pour laquelle on a n% de particules (en masse) de taille inférieure à cette taille (la largeur Ld de distribution est donc calculée sur la courbe granulométrique cumulée, prise dans sa totalité).

Pour une silice S1 cette largeur Ld de distribution de taille d'objets, mesurée par granulométrie XDC, après désagglomération aux ultrasons (dans l'eau) est d'au moins 0,91, par exemple d'au moins 0,94, et elle peut être d'au moins 1,04.

Il est également fait référence dans la présente description à une "largeur L'd de distribution de taille d'objets inférieure à 500 nm", mesurée par granulométrie XDC, après désagglomération aux ultrasons (dans l'eau). Cette largeur L'd est égale au rapport (d84 - d16)/d50 dans lequel chacun des termes dn (n= 16, 50 et 84) désigne 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).

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

("geometric mean (Xg)", selon l'appellation du logiciel), notée d_w , est calculée par le logiciel à partir de l'équation suivante :

$$\log d_w = (\sum_{i=1}^{i=n} m_i \log d_i) / \sum_{i=1}^{i=n} m_i ,$$

où chacun des termes m_i (pour $i=1$ à n) désigne la masse de l'ensemble des objets dans la classe de taille d_i .

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

Au sens de la présente description, le volume poreux dit " $V_{(d5 - d50)}$ " désigne le volume poreux constitué par les pores de diamètres compris entre $d5$ et $d50$, et le volume poreux dit " $V_{(d5 - d100)}$ " représente le volume poreux constitué par les pores de diamètres compris entre $d5$ et $d100$, où chacun des d_n désigne 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_{tot}) peut être déterminée à partir de la courbe d'intrusion du mercure).

Le rapport des volumes $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ est caractéristique de la répartition du volume poreux.

Dans une silice S1, ce rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ est d'au moins 0,66, par exemple d'au moins 0,68, et typiquement d'au moins 0,71. Ce rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ peut être d'au moins 0,73, en particulier d'au moins 0,74. Dans certains cas, ce rapport est d'au moins 0,78, notamment d'au moins 0,80, voire d'au moins 0,84.

On peut, d'autre part, déterminer une "largeur de distribution poreuse ldp " à partir de la courbe de répartition poreuse représentant volume de pores (en

ml/g) en fonction du diamètre de pores (en nm). Plus précisément, comme indiqué dans la demande WO 03/016215, cette largeur de distribution poreuse l_{dp} est déterminée comme suit : on relève les coordonnées X_S (en nm) et Y_S (en ml/g) du point correspondant à la population principale (typiquement, le maximum de la courbe de répartition poreuse). 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 respectivement X_A et X_B (en nm) de part et d'autre de X_S . La largeur de distribution poreuse est égale au rapport suivant :

$$l_{dp} = (X_A - X_B) / X_S.$$

La largeur de distribution de taille de pore peut éventuellement être également reflétée par le paramètre "L/IF" déterminé par porosimétrie au mercure. La mesure est réalisée à l'aide des porosimètres PASCAL 140 et PASCAL 440 commercialisés par ThermoFinnigan, en opérant de la façon suivante : une quantité d'échantillon comprise entre 50 et 500 mg (dans le cas présent 140 mg) est introduite dans une cellule de mesure. Cette cellule de mesure est installée sur le poste de mesure de l'appareil PASCAL 140. L'échantillon est ensuite dégazé sous vide, pendant le temps nécessaire pour atteindre une pression de 0,01 kPa (typiquement de l'ordre de 10 minutes). La cellule de mesure est ensuite remplie de mercure. La première partie (pressions inférieures à 400 kPa) de la courbe d'intrusion du mercure $V_p = f(P)$, où V_p est le volume d'intrusion du mercure et P la pression appliquée, est déterminée sur le porosimètre PASCAL 140. La cellule de mesure est ensuite installée sur le poste de mesure du porosimètre PASCAL 440, la seconde partie de la courbe d'intrusion du mercure $V_p = f(P)$ (pressions comprises entre 100 kPa et 400 MPa) étant déterminée sur le porosimètre PASCAL 440. Les porosimètres sont utilisés en mode «PASCAL», de façon à ajuster en permanence la vitesse d'intrusion du mercure en fonction des variations du volume d'intrusion. Le paramètre de vitesse en mode «PASCAL » est fixé à 5. Les rayons de pore R_p sont calculés à partir des valeurs de pression P à l'aide de la relation de WASHBURN, avec une hypothèse de pores cylindriques, en choisissant un angle de contact θ égal à 140° et une tension superficielle γ égale à 480 Dynes/cm (ou N/m). Les volumes poreux V_p sont rapportés à la masse de silice introduite et exprimés en

cm³/g. Le signal $V_p = f(R_p)$ est lissé en combinant un filtre logarithmique (paramètre de filtre «smooth dumping factor » $F = 0,96$) et un filtre à moyenne mobile (paramètre de filtre «number of points to average » $f = 20$). La distribution de taille de pore est obtenue en calculant la dérivée dV_p/dR_p de la courbe d'intrusion lissée. L'indice de finesse IF est la valeur de rayon de pore (exprimée en angströms) correspondant au maximum de la distribution de taille de pore dV_p/dR_p . On note L la largeur à mi-hauteur de la distribution de taille de pore dV_p/dR_p .

Une silice S1 utile selon l'invention peut par exemple avoir les caractéristiques suivantes :

- une largeur $L_d ((d_{84} - d_{16})/d_{50})$ de distribution de taille d'objets mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultrasons d'au moins 1,04 ; et
- une répartition du volume poreux en fonction de la taille des pores telle que le rapport $V_{(d_5 - d_{50})}/V_{(d_5 - d_{100})}$ est d'au moins 0,71, par exemple d'au moins 0,73, en particulier d'au moins 0,74, voire, dans certains cas, d'au moins 0,78, notamment d'au moins 0,80, ou même d'au moins 0,84.

Selon un troisième mode avantageux de réalisation de l'invention, la silice utilisée est une silice, dite "silice S2", qui a les caractéristiques suivantes :

- une surface spécifique BET comprise entre 60 et 550 m²/g ;
- une surface spécifique CTAB comprise entre 40 et 525 m²/g ;
- une largeur de distribution poreuse l_{dp} supérieure à 0,70.

Cette silice S2 est avantageusement une silice de précipitation. De préférence, il s'agit d'une silice obtenue selon le procédé P défini plus haut dans la présente description.

La silice S2 peut notamment avoir une largeur de distribution poreuse l_{dp} supérieure à 0,80, par exemple supérieure à 0,85. Dans certains cas, cette largeur de distribution poreuse l_{dp} est supérieure à 1,05, par exemple supérieure à 1,25, voire supérieure à 1,40.

Par ailleurs, la silice S2 possède de préférence une largeur L_d $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$ de distribution de taille d'objets mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultrasons (dans l'eau) d'au moins 0,91, par exemple d'au moins 0,94, notamment d'au moins 1, typiquement d'au moins 1,04.

5 Selon un quatrième mode avantageux de réalisation, la silice utilisée selon la présente invention est une silice, dite "silice S3", qui a les caractéristiques suivantes :

- une surface spécifique BET comprise entre 60 et 550 m²/g ;
- une surface spécifique CTAB comprise entre 40 et 525 m²/g ;
- 10 - une largeur L_d $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$ de distribution de taille d'objets inférieure à 500 nm, mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultrasons, d'au moins 0,95 ; et
- une répartition du volume poreux telle que le rapport $V_{(d_5 - d_{50})}/V_{(d_5 - d_{100})}$ d'au moins 0,71.

15 Cette silice S3 est avantageusement une silice de précipitation. De préférence, il s'agit une silice obtenue selon le procédé P défini plus haut dans la présente description.

La silice S3 peut en particulier présenter un rapport $V(d_5 - d_{50})/V(d_5 - d_{100})$ 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.

20

Enfin, selon un cinquième mode avantageux de réalisation de l'invention, la silice utilisée selon la présente invention est une silice, dite "silice S4", qui a les caractéristiques suivantes :

- une surface spécifique BET comprise entre 60 et 550 m²/g ;
- 25 - une surface spécifique CTAB comprise entre 40 et 525 m²/g ;
- une largeur L_d $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$ de distribution de taille d'objets inférieure à 500 nm, mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultrasons, d'au moins 0,90, en particulier d'au moins 0,92 ; et

- une répartition du volume poreux telle que le rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ d'au moins 0,74.

Cette silice S4 est avantageusement une silice de précipitation. De préférence, il s'agit d'une silice obtenue selon le procédé P défini plus haut dans la présente description.

Cette silice S4 peut par exemple présenter un rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ d'au moins 0,78, notamment d'au moins 0,80, voire d'au moins 0,84.

Selon une variante particulière, les silices S, S1, S2, S3 et S4 précitées ont les caractéristiques suivantes :

- 10 - une surface spécifique BET comprise entre 70 et 350 m²/g, en particulier entre 90 et 320 m²/g ; et
- une surface spécifique CTAB comprise entre 60 et 330 m²/g, par exemple entre 80 et 290 m²/g.

Dans ce cadre, leur surface spécifique BET peut être comprise entre 110 et 270 m²/g, notamment entre 115 et 250 m²/g, par exemple entre 135 et 235 m²/g. Par ailleurs, leur surface spécifique CTAB peut être comprise entre 90 et 230 m²/g, notamment entre 95 et 200 m²/g, par exemple entre 120 et 190 m²/g.

Selon une autre variante, les silices S, S1, S2, S3 et S4 présentent les caractéristiques suivantes :

- 20 - une surface spécifique BET comprise entre 60 et 400 m²/g, en particulier entre 60 et 300 m²/g ; et
- une surface spécifique CTAB comprise entre 40 et 380 m²/g, en particulier entre 45 et 280 m²/g.

Selon cette autre variante, leur surface spécifique BET peut être comprise entre 120 et 280 m²/g, notamment entre 150 et 280 m²/g. Par ailleurs, leur surface spécifique CTAB peut être comprise entre 115 et 260 m²/g, notamment entre 145 et 260 m²/g.

De façon générale, les silices S, S1, S2, S3 et S4 peuvent présenter une certaine microporosité. Ainsi, le plus souvent, la différence entre leur surface spécifique BET et leur surface spécifique CTAB ($S_{\text{BET}} - S_{\text{CTAB}}$) est supérieure ou

égale à 5 m²/g, typiquement supérieure ou égale à 15 m²/g, par exemple supérieure ou égale à 25 m²/g, cette différence restant toutefois le plus souvent inférieure à 50 m²/g, de préférence inférieure à 40 m²/g.

Par ailleurs, dans les silices S, S1, S2, S3 et S4, le volume poreux apporté par les pores les plus gros représente habituellement la plus grande partie de la structure.

Ces silices S1, S2, S3 et S4 peuvent posséder un volume poreux constitué par les pores de diamètres compris entre 3,7 et 80 nm d'au moins 1,35 cm³/g, en particulier d'au moins 1,40 cm³/g, voire d'au moins 1,50 cm³/g.

D'autre part, les silices S, S1, S2, S3 et S4 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 Ld de distribution de taille d'objets des silices S, S1, S2, S3 et S4 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 des silices S, S1, S2, S3 et S4 peut être par exemple d'au moins 1,0, en particulier d'au moins 1,10, notamment d'au moins 1,20.

Il est également à noter que les silices S, S1, S2, S3 et S4 présentent généralement une taille d'objets élevée, qui est atypique. Ainsi, le mode de leur distribution granulométrique tel que mesuré par granulométrie XDC après désagglomération aux ultrasons (dans l'eau) peut par exemple satisfaire à la condition suivante :

$$\text{Mode XDC (nm)} \geq (5320 / \text{Surface CTAB (m}^2\text{/g)}) + 8$$

voire à la condition suivante :

$$\text{Mode XDC (nm)} \geq (5320 / \text{SCTAB (m}^2\text{/g)}) + 10.$$

Les silices S, S1, S2, S3 et S4 utiles selon l'invention peuvent par ailleurs posséder une chimie de surface particulière, telle qu'elles présentent un rapport

(nombre de Sears x 1000) / (surface spécifique BET) inférieur à 60, de préférence inférieur à 55, par exemple inférieur à 50.

Le "nombre de Sears" auquel il est fait référence ici correspond au volume de solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M qui est nécessaire pour élever
5 le pH de 4 à 9 d'une suspension de la silice testée à 10 g/l en milieu chlorure de sodium à 200 g/l, tel que déterminé selon la méthode décrite par G. W. SEARS dans *Analytical Chemistry*, vol. 28, No. 12, décembre 1956.

Pour une silice donnée, ce nombre de Sears est déterminé dans les conditions suivantes. On prépare, à partir de 400 grammes de chlorure de sodium, une solution de chlorure de sodium à 200 g/l acidifiée à pH 3 avec une
10 solution d'acide chlorhydrique 1 M. Les pesées sont effectuées à l'aide d'une balance de précision METTLER. On ajoute délicatement 150 ml de cette solution de chlorure de sodium dans un bécher de 250 ml dans lequel a été préalablement introduit une masse M (en g) de l'échantillon à analyser
15 correspondant à 1,5 gramme de silice sèche. On applique à la dispersion obtenue des ultrasons pendant 8 minutes (sonde à ultrasons BRANSON de 1500 W, amplitude de 60 %, diamètre de 13 mm), le bécher étant dans un cristalliseur rempli de glace. Puis on homogénéise la solution obtenue par agitation magnétique, à l'aide d'un barreau aimanté de dimensions 25 mm x 5 mm. On
20 vérifie que le pH de la suspension est inférieur à 4, en l'ajustant si nécessaire avec une solution d'acide chlorhydrique 1 M. On ajoute ensuite, à l'aide d'un pH-mètre titreur Metrohm (titroprocesseur 672, dosimat 655), préalablement étalonné à l'aide de solutions tampon pH 7 et pH 4, une solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M à un débit de 2 ml/min. (Le pH-mètre titreur a été programmé comme suit :
25 1) Appeler le programme «Get pH», 2) Introduire les paramètres suivants : pause (temps d'attente avant le début du titrage) : 3 s, débit de réactif : 2 ml/min, anticipation (adaptation de la vitesse de titrage à la pente de la courbe de pH) : 30, stop pH : 9,40, EP critique (sensibilité de détection du point d'équivalence) : 3, report (paramètres d'impression du rapport de titrage) : 2,3,5
30 (c'est-à-dire création d'un rapport détaillé, liste de points de mesure, courbe de titrage)). On détermine par interpolation les volumes V_1 et V_2 exacts de la solution d'hydroxyde de sodium ajoutée pour obtenir respectivement un pH de 4

méthanol résiduel est évaporé sous courant d'azote. Enfin, la silice greffée est séchée à 130 °C sous vide pendant 12 heures. La teneur en carbone est déterminée par analyseur élémentaire (analyseur NCS 2500 de CE Instruments) sur la silice brute et sur la silice greffée. Ce dosage sur la silice greffée est effectué dans les trois jours qui suivent la fin du séchage, l'humidité de l'air ou la chaleur pouvant en effet provoquer une hydrolyse du greffage méthanol. Le nombre de silanols par nm² est alors calculé par la formule suivante :

$$N_{\text{SiOH/nm}^2} = [(\%C_g - \%C_b) \times 6,023 \times 10^{23}] / [S_{\text{BET}} \times 10^{18} \times 12 \times 100]$$

avec les significations suivantes :

%C_g : pourcentage massique de carbone présent sur la silice greffée

%C_b : pourcentage massique de carbone présent sur la silice brute

S_{BET} : surface spécifique BET de la silice (exprimée en m²/g)

Quel que soit le mode exact de préparation de la silice utilisée selon l'invention et ses caractéristiques de porosité, de granulométrie, et de chimie de surface, une caractéristique importante de cette silice est sa surface spécifique, qui est supérieure ou égale à 60 m²/g, ce qui permet d'obtenir l'augmentation de la rigidité du matériau recherchée selon l'invention.

De façon générale, plus la surface spécifique d'une silice utilisée selon l'invention est importante, plus l'amélioration de la rigidité obtenue est prononcée. De ce point de vue, on préfère donc le plus souvent utiliser des silices ayant une surface spécifique BET d'au moins 80m²/g, voire d'au moins 90 m²/g, et plus préférentiellement d'au moins 100 m²/g. Selon un mode de réalisation avantageux, la silice utilisée à une surface spécifique BET d'au moins 120 m²/g, voire d'au moins 150 m²/g, par exemple d'au moins 170 m²/g.

Par ailleurs, on préfère le plus souvent qu'une silice utilisée selon l'invention soit présente à l'état d'objets (particules, agrégats et/ou agglomérats) les plus finement divisés et dispersés possible, ce qui se révèle avantageux notamment en ce qui concerne la résistance au choc du matériau. Ainsi, sans vouloir être lié à une théorie particulière, les travaux des inventeurs permettent

d'établir qu'on observe une augmentation de la résistance au choc d'autant plus prononcée que la silice est finement dispersée dans le matériau.

Il est à noter que les silices S, S1, S2, S3, et S4 qui ont été décrites plus haut dans la présente description sont des silices qui ont de hautes surfaces spécifiques BET, typiquement supérieure ou égale à 60 m²/g. De plus, ces silices spécifiques se retrouvent en général dispersées sous forme de très petits objets dans les matériaux polymères thermoplastiques où elles sont introduites à titre de charge minérale (typiquement elles se retrouvent essentiellement sous la forme d'objets de dimensions inférieures à 5 microns, et le plus souvent inférieures à 1 micron, voire bien inférieures). Ces silices se révèlent de ce fait particulièrement intéressantes pour la mise en œuvre de la présente invention.

A ce sujet, il est à souligner que les silices S, S1, S2, S3, et S4 présentent souvent une très bonne aptitude à la dispersion, notamment dans les polymères thermoplastiques.

Cette aptitude à la dispersion (et à la désagglomération) peut notamment être quantifiée au moyen de tests spécifiques de désagglomération suivants :

- un premier test de désagglomération est réalisé en appréciant la cohésion des agglomérats 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).

Dans ce test, la désagglomération sous ultrasons est effectuée à l'aide d'un sonificateur VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), équipé d'une sonde de diamètre 19 mm. La mesure granulométrique est effectuée par diffraction laser sur un granulomètre SYMPATEC. On pèse 2 grammes de silice dans un pilulier (hauteur : 6 cm et diamètre : 4 cm) et l'on complète à 50 grammes par ajout d'eau permutée : on réalise ainsi une suspension aqueuse à 4 % de silice qui est homogénéisée pendant 2 minutes par agitation magnétique. On procède ensuite à la désagglomération sous ultrasons comme suit : la sonde étant immergée sur une longueur de 4 cm, on règle la puissance de sortie de manière à obtenir une

déviations de l'aiguille du cadran de puissance indiquant 20 %. La désagglomération est effectuée pendant 420 secondes. On réalise ensuite la mesure granulométrique après avoir introduit dans la cuve du granulomètre un volume (exprimé en ml) connu de la suspension homogénéisée.

- 5 La valeur du diamètre médian Ø_{50S} (ou "diamètre médian Sympatec") que l'on obtient est d'autant plus faible que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée. On peut déterminer également le rapport (10 x volume de suspension introduite (en ml))/densité optique de la suspension détectée par le granulomètre (cette densité optique est de l'ordre de 20). Ce rapport est
- 10 indicatif du taux de particules de taille inférieure à 0,1 μm qui ne sont pas détectées par le granulomètre. Ce rapport est appelé facteur de désagglomération (Sympatec) aux ultrasons (F_{DS}).

- Un autre test de désagglomération est réalisé en appréciant la cohésion des agglomérats par une mesure granulométrique (par diffraction laser), effectuée sur
- 15 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).

Dans ce test, la désagglomération sous ultrasons est effectuée à l'aide d'un sonificateur VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), utilisé à 80 % de la puissance

20 maximale, équipé d'une sonde de diamètre 19 mm. La mesure granulométrique est effectuée par diffraction laser sur un granulomètre MALVERN (Mastersizer 2000). On pèse dans un pilulier (hauteur : 6 cm et diamètre : 4 cm) 1 gramme de silice et l'on complète à 50 grammes par ajout d'eau permutée : on réalise ainsi

25 une suspension aqueuse à 2 % de silice qui est homogénéisée pendant 2 minutes par agitation magnétique. On procède ensuite à la désagglomération sous ultrasons pendant 420 secondes. On réalise ensuite la mesure granulométrique après avoir introduit dans la cuve du granulomètre la totalité de la suspension homogénéisée.

La valeur du diamètre médian Ø_{50M} (ou "diamètre médian Malvern") que l'on

30 obtient est d'autant plus faible que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée. On peut déterminer également le rapport (10 x valeur de l'obscurité du laser bleu) / valeur de l'obscurité du laser rouge. Ce rapport

est indicatif du taux de particules de taille inférieure à 0,1 μm . Ce rapport est appelé facteur de désagglomération (Malvern) aux ultrasons (F_{DM}).

- Une vitesse de désagglomération, notée α , peut être mesurée au moyen d'un autre test de désagglomération aux ultrasons, à 100% de puissance d'une sonde de 600 watts, fonctionnant en mode pulsé (soit : 1 seconde ON, 1 seconde OFF) afin d'éviter un échauffement excessif de la sonde ultrasons pendant la mesure. Ce test connu, faisant notamment l'objet de la demande WO99/28376 (voir également les demandes WO99/28380, WO00/73372, WO00/73373), permet de mesurer en continu l'évolution de la taille moyenne (en volume) des agglomérats de particules durant une sonification, selon les indications ci-après. Le montage utilisé est constitué d'un granulomètre laser (type "MASTERSIZER S", commercialisé par Malvern Instruments - source laser He-Ne émettant dans le rouge, longueur d'onde 632,8 nm) et de son préparateur ("Malvern Small Sample Unit MSX1"), entre lesquels a été intercalée une cellule de traitement en flux continu (BIOBLOCK M72410) munie d'une sonde à ultrasons (sonificateur 12,7 mm type VIBRACELL de 600 watts commercialisé par la société Bioblock). Une faible quantité (150 mg) de silice à analyser est introduite dans le préparateur avec 160 ml d'eau, la vitesse de circulation étant fixée à son maximum. Au moins trois mesures consécutives sont réalisées pour déterminer selon la méthode de calcul connue de Fraunhofer (matrice de calcul Malvern 3\$\$\$D) le diamètre initial moyen (en volume) des agglomérats, noté $d_V[0]$. La sonification (mode pulsé : 1 s ON, 1 s OFF) est ensuite établie à une puissance de 100 % (soit 100 % de la position maximum du "tip amplitude") et on suit durant 8 minutes environ l'évolution du diamètre moyen (en volume) $d_V[t]$ en fonction du temps "t" à raison d'une mesure toutes les 10 secondes environ. Après une période d'induction (environ 3-4 minutes), il est observé que l'inverse du diamètre moyen (en volume) $1/d_V[t]$ varie linéairement, ou de manière sensiblement linéaire, avec le temps "t" (régime stable de désagglomération). La vitesse de désagglomération α est calculée par régression linéaire de la courbe d'évolution de $1/d_V[t]$ en fonction du temps "t", dans la zone de régime stable de désagglomération (en général, entre 4 et 8 minutes environ) ; elle est exprimée en $\mu\text{m}^{-1}.\text{mn}^{-1}$.

La demande WO99/28376 décrit en détail un dispositif de mesure utilisable pour la réalisation de ce test de désagglomération aux ultrasons. Ce dispositif consiste en un circuit fermé dans lequel peut circuler un flux d'agglomérats de particules en suspension dans un liquide.

5 Ce dispositif comporte essentiellement un préparateur d'échantillon, un granulomètre laser et une cellule de traitement. Une mise à la pression atmosphérique, au niveau du préparateur d'échantillon et de la cellule de traitement elle-même, permet l'élimination en continu des bulles d'air qui se forment durant la sonification (action de la sonde ultrasons). Le préparateur
10 d'échantillon ("Malvern Small Sample Unit MSX1") est destiné à recevoir l'échantillon de silice à tester (en suspension dans le liquide) et à le faire circuler à travers le circuit à la vitesse pré réglée (potentiomètre - vitesse maximum d'environ 3 l/mn), sous la forme d'un flux de suspension liquide. Ce préparateur consiste simplement en une cuve de réception qui contient, et à travers laquelle
15 circule, la suspension à analyser. Il est équipé d'un moteur d'agitation, à vitesse modulable, afin d'éviter une sédimentation des agglomérats de particules de la suspension ; une mini-pompe centrifuge est destinée à assurer la circulation de la suspension dans le circuit ; l'entrée du préparateur est reliée à l'air libre via une ouverture destinée à recevoir l'échantillon de charge à tester et/ou le liquide
20 utilisé pour la suspension. Au préparateur est connecté un granulomètre laser ("Mastersizer S") dont la fonction est de mesurer en continu, à intervalles de temps réguliers, la taille moyenne en volume " d_v " des agglomérats, au passage du flux, grâce à une cellule de mesure à laquelle sont couplés les moyens d'enregistrement et de calcul automatiques du granulomètre.

25 On rappelle ici brièvement que les granulomètres laser exploitent, de manière connue, le principe de la diffraction de la lumière par des objets solides mis en suspension dans un milieu dont l'indice de réfraction est différent de celui du solide. Selon la théorie de Fraunhofer, il existe une relation entre la taille de l'objet et l'angle de diffraction de la lumière (plus l'objet est petit et plus l'angle de
30 diffraction sera élevé).

En pratique, il suffit de mesurer la quantité de lumière diffractée pour différents angles de diffraction pour pouvoir déterminer la distribution de taille (en volume)

de l'échantillon, d_v correspondant à la taille moyenne en volume de cette distribution ($d_v = \Sigma(n_i d_i^4) / \Sigma(n_i d_i^3)$) où chacun des n_i désigne le nombre d'objets de la classe de taille ou diamètre d_i).

Intercalée entre le préparateur et le granulomètre laser se trouve enfin une cellule de traitement équipée d'une sonde ultrasons, pouvant fonctionner en mode continu ou pulsé, destinée à casser en continu les agglomérats de particules au passage du flux. Ce flux est thermostaté par l'intermédiaire d'un circuit de refroidissement disposé, au niveau de la cellule, dans une double enveloppe entourant la sonde, la température étant contrôlée par exemple par une sonde de température plongeant dans le liquide au niveau du préparateur.

Le diamètre médian \emptyset_{50S} des silices S, S1, S2, S3 et S4, après désagglomération aux ultrasons, est en général inférieur à 8,5 μm ; il peut être inférieur à 6,0 μm , par exemple inférieur à 5,5 μm .

De même, le diamètre médian \emptyset_{50M} des silices S, S1, S2, S3 et S4, après désagglomération aux ultrasons, est en général inférieur à 8,5 μm ; il peut être inférieur à 6,0 μm , par exemple inférieur à 5,5 μm .

Les silices S, S1, S2, S3 et S4 peuvent par ailleurs posséder une vitesse de désagglomération α , mesurée selon le test de désagglomération aux ultrasons en mode pulsé décrit ci-dessus, à 100 % de puissance d'une sonde à ultrasons de 600 watts, d'au moins 0,0035 $\mu\text{m}^{-1}.\text{mn}^{-1}$, en particulier d'au moins 0,0037 $\mu\text{m}^{-1}.\text{mn}^{-1}$.

Les silices S, S1, S2, S3 et S4 peuvent par ailleurs présenter un facteur de désagglomération aux ultrasons (F_{DS}) supérieur à 3 ml, en particulier supérieur à 3,5 ml, notamment supérieur à 4,5 ml. Leur facteur de désagglomération aux ultrasons (F_{DM}) peut quant à lui être supérieur à 6, en particulier supérieur à 7, notamment supérieur à 11.

D'autre part, les silices selon la présente invention peuvent présenter une taille moyenne (en masse) de particules, mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultrasons, d_w , comprise entre 20 et 300 nm, notamment entre 30 et 300 nm, par exemple entre 40 et 160 nm.

Les travaux des inventeurs permettent maintenant d'établir que les résultats particulièrement intéressants qui ont été observés avec les silices spécifiques S, S1, S2, S3, et S4 précitées sont généralisables à d'autres silices, sous réserve que ces silices (1°) présentent une surface spécifique BET d'au moins 60 m²/g, et (2°) sont dispersées à l'état d'objets à l'état suffisamment divisé dans le matériau polymère thermoplastique où elles sont incorporées.

Dans ce cadre, selon un autre aspect particulier, la présente invention a pour objet l'utilisation de toute silice (dite ci-après "silice S₀") ayant une surface spécifique BET d'au moins 60 m²/g, et présente dans le polymère essentiellement sous forme d'objets dispersés ayant une taille inférieure à 5 microns (et de préférence inférieure à 1 micron), à titre de charge minérale dans un matériau polymère thermoplastique, pour augmenter la rigidité dudit matériau, tout en maintenant ou en améliorant sa résistance au choc.

A titre d'exemple, on peut utiliser comme silice S₀ du type précité les silices spécifiques S, S1, S2, S3, et S4 décrites plus haut dans la présente description. D'autres silices qui présentent la surface spécifique requise, associée à une dispersibilité suffisante au sein du matériau polymère, sont également adaptées à la mise en œuvre de la présente invention. De façon générale, la silice S₀ est de préférence une silice de précipitation.

Le plus souvent, des silices ayant de très hautes surfaces spécifiques présentent des propriétés de dispersibilité relativement limitées, et il s'avère de ce fait généralement difficile de les disperser dans un matériau polymère sous forme d'objets de très faibles dimensions. De ce fait, en pratique, on utilise typiquement à titre de silice S₀ des silices ayant une surface spécifique BET inférieure ou égale à 300 m²/g, par exemple inférieure ou égale à 250 m²/g. Ainsi, une silice utilisée à titre de silice S₀ a, en règle générale, une surface spécifique BET comprise entre 60 et 300 m²/g, par exemple entre 100 et 250 m²/g, et notamment entre 150 et 200 m²/g. Toutefois l'utilisation de silices ayant des surfaces spécifiques plus élevée n'est pas exclue, sous réserve qu'elles puissent être dispersées dans le matériau essentiellement sous forme d'objets dispersés ayant une taille inférieure à 5 microns, et de préférence inférieure à 1 micron.

Par ailleurs, quelle que soit leur nature exacte, une caractéristique importante des silices de type S_0 est leur état de dispersion dans le matériau où elles sont incorporées. En règle générale, les propriétés de résistance au choc du matériau obtenu en mettant en œuvre une silice de type S_0 dépendent en grande partie de cet état de dispersion, et ce d'autant plus que la surface spécifique de la silice utilisée est élevée.

Dans ce cadre, il est généralement préférable que la silice S_0 soit présente dans le matériau sous forme d'agrégats, agglomérats et/ou particules dont au moins 90% en nombre, de préférence au moins 95% en nombre, et avantageusement au moins 98% en nombre, ont des dimensions inférieures à 5 microns, de préférence à 1 micron, le reste des particules ayant en général des dimensions inférieures à 10 microns.

Avantageusement, la silice S_0 est dispersée sous forme d'objets (agrégats, agglomérats et/ou particules) dont au moins 80% en nombre, de préférence au moins 90% en nombre, et avantageusement au moins 95% en nombre, ont des dimensions comprises entre 30 nm et 1000 nm, par exemple entre 50 et 900 nm, notamment entre 100 nm et 800 nm. Avec de telles conditions de dispersion de la silice, on obtient le plus souvent une augmentation à la fois de la rigidité et de la résistance au choc du matériau.

L'état de dispersion de la silice dans un matériau polymère thermoplastique du type de celui de l'invention peut par ailleurs être quantifié par analyse de plusieurs clichés de microscopie électronique à balayage (typiquement avec un grandissement $\times 1000$) effectués sur plusieurs coupes planes du matériau obtenues par ultracryotomie (typiquement des coupes de dimensions $110\mu\text{m} \times 70\mu\text{m}$). L'analyse d'image de ce type de cliché permet, par analyse d'image, de déterminer la fraction de la surface de l'image occupée par les objets de taille supérieure à $5\mu\text{m}$. On détermine dans ce cadre une fraction surfacique " $FS_{5\mu\text{m}}$ " (égale à la surface occupée par les objets de taille supérieure à $5\mu\text{m}$ rapportée à la surface totale de l'image). Le rapport de cette fraction surfacique $FS_{5\mu\text{m}}$ ramenée à la fraction volumique FV de silice dans le matériau (rapport du volume occupé par la silice dans le matériau ramené au volume total du matériau) est caractéristique de la dispersion de la silice dans le matériau.

Une dispersion adaptée selon l'invention correspond en général à un rapport $FS_{5\mu m}/FV$ inférieur ou égal à 4, de préférence inférieur ou égal à 3, avantageusement inférieur ou égal à 2, et plus préférentiellement inférieur ou égal à 1.

- 5 Typiquement, la fraction surfacique $FS_{5\mu m}$ à laquelle il est fait référence ci-dessus peut être mesurée dans les conditions suivantes :

Préparation de l'échantillon

Des coupes planes de l'échantillon sont effectuées par pré-taillage par un ultratrim (Reichert-Jung). Le surfacage définitif de l'échantillon est réalisé à l'aide d'un ultra-microtome ULTRACUT E (Reichert-Jung) équipé de couteaux en diamant DIATOME de largeur 3 mn. Le bloc surfacé obtenu a une largeur de 2mn et une longueur voisine de 4mn.

Observations

Le bloc surfacé obtenu est ensuite observé en microscopie à balayage pour l'évaluation de la macrodispersion. Le microscope utilisé est un MEB/FEG (émission à effet de champ) LEO 1525. Pour chaque échantillon, une série d'au moins 10 images en électrons secondaires est réalisée en différents endroits du matériaux, pour obtenir une mesure représentative du matériau. La taille de chaque image est de 1024*768 pixels.

Analyse des images

Les images numériques obtenues sont ensuite traitées par analyse d'image à l'aide du logiciel VISILOG, selon les étapes suivantes :

- **seuillage / binarisation** : le seuillage permet d'extraire de l'image tous les pixels ayant une valeur dans un intervalle donné, il permet donc de discriminer les particules au sein de la matrice ; la binarisation consiste à affecter à chaque pixel de l'image une valeur numérique (0 ou 1) selon son appartenance à la matrice ou à la charge (0 pour la matrice, 1 pour la charge).
- **Erosion / dilatation** : une érosion de l'image obtenue par un élément structurant de taille 2,5 microns permet de soustraire de l'image tous les objets ayant une taille inférieure à 5 microns. Une

dilatation de l'image résultante permet ensuite de reconstruire l'image.

• **Mesure** : on additionne la valeur de tous les pixels de l'image puis on normalise par la surface ; la valeur obtenue correspond alors au taux surfacique d'objets ayant une taille supérieure à 5 microns.

5

De façon plus générale, les silices S, S1, S2, S3, S4 et S₀ utiles selon l'invention ont de préférence une surface spécifique BET comprise entre 60 et 300 m²/g, par exemple entre 100 et 250 m²/g, et notamment entre 150 et 200m²/g.

10 Par ailleurs, les silices S, S1, S2, S3, S4 et S₀ utiles selon l'invention ont de préférence un pH compris entre 6,3 et 7,8, notamment entre 6,6 et 7,5. Ce pH est celui mesuré selon la norme ISO 787/9 (pH d'une suspension de la silice testée à 5 % dans l'eau).

15 Les silices S, S1, S2, S3, S4 et S₀ possèdent par ailleurs une prise d'huile DOP variant, le plus souvent, entre 220 et 330 ml/100g, par exemple entre 240 et 300 ml/100g. La prise d'huile DOP à laquelle il est fait référence dans la présente description est déterminée selon la norme NF T 30-022 (mars 1953) en mettant en œuvre le dioctylphtalate.

20 D'autre part, les silices S, S1, S2, S3, S4 et S₀ utiles selon l'invention se présentent avantageusement sous forme de poudres, de préférence des poudres ayant une taille moyenne d'au moins 15 µm, par exemple comprise entre 15 et 60 µm (notamment entre 20 et 45 µm) ou bien entre 30 et 150 µm (notamment entre 45 et 120 µm).

25 Alternativement, les silices S, S1, S2, S3, S4 et S₀ utilisées selon l'invention peuvent aussi se présenter sous forme de billes sensiblement sphériques de taille moyenne d'au moins 80 µm. Cette taille moyenne des billes peut être d'au moins 100 µm, par exemple d'au moins 150 µm ; elle est généralement d'au plus 300 µm et se situe de préférence entre 100 et 270 µm. Cette taille moyenne est déterminée selon la norme NF X 11507 (décembre

1970) par tamisage à sec et détermination du diamètre correspondant à un refus cumulé de 50 %.

Quelle que soit leur nature exacte, les silices S, S1, S2, S3, S4 et S₀ précitées se révèlent particulièrement adaptées à titre de charge minérales pour améliorer la rigidité de matériau polymères thermoplastiques, et ce sans diminuer la résistance au choc, voire en améliorant cette résistance au choc dans certains cas, et en améliorant le plus souvent, dans le même temps, d'autres caractéristiques, telles que l'allongement en traction du matériau et la résistance à la rayure.

Au sens de la présente description, on entend par "matériau polymère thermoplastique" un matériau comprenant à titre de constituant majoritaire un polymère thermoplastique ou un mélange de polymères thermoplastiques, et se comportant globalement comme un polymère thermoplastique. Ainsi, un matériau polymère thermoplastique au sens de la présente description comprend généralement au moins 50% en masse d'un polymère thermoplastique ou d'un mélange de polymères thermoplastiques, le plus souvent au moins 75% en masse, par exemple au moins 80% en masse, et typiquement d'au moins 90%, voire au moins 95% en masse. Outre ce ou ces polymère(s) thermoplastique(s) et la silice utilisée à titre de charge, le matériau polymère thermoplastique peut comprendre d'autres ingrédients tels que des additifs permettant la conservation ou la bonne mise en oeuvre du polymère, ou bien des additifs permettant d'améliorer encore les propriétés de résistance au choc du matériau (charges polymères ou charges minérales traitées en surface par des acides gras, par exemple). La silice de l'invention peut également être utilisée en combinaison avec d'autres charges minérales, telles que d'autres silices, du talc, de la wollastonite, du kaolin, du mica, du carbonate de calcium, des fibres de verres, et/ou silicates. La présence de ces agents additionnels peut permettre d'améliorer encore l'effet d'amélioration de la rigidité recherché selon l'invention, et/ou d'améliorer d'autres caractéristiques du matériau, notamment la résistance au choc. En particulier, la mise en oeuvre de la silice de l'invention conjointement à d'autres charges minérales peut s'avérer avantageuse pour améliorer la résistance à la rayure du matériau.

Néanmoins, la présence de tels composants additionnels n'est aucunement requise pour obtenir l'effet d'amélioration de la rigidité recherchée selon l'invention. Selon un mode particulier de réalisation, la silice de l'invention est utilisée à titre d'unique charge minérale dans le matériau polymère thermoplastique.

Par ailleurs, il est à souligner que la silice utilisée selon l'invention ne nécessite, en général, aucun traitement de surface, en particulier par des molécules organiques telles que des acides gras, pour assurer l'effet d'amélioration de la rigidité de l'invention. Néanmoins, selon un mode de réalisation envisageable, le matériau polymère peut comprendre un additif choisi parmi les silanes, les acides gras, les acides phosphoniques, les titanates, les cires de polypropylène, les cires de polyéthylène et/ou les polypropylènes greffés anhydride maléique, ce qui permet notamment d'assurer une meilleure compatibilité entre la silice (et les éventuelles autres charges minérales présentes) et les polymères thermoplastiques.

Les silices de l'invention se révèlent particulièrement avantageuses à titre de charges minérales dans des matériaux polymères thermoplastiques à base d'un ou plusieurs polymères choisis parmi les polyoléfines, les polyamides (notamment les polyamides 6, les polyamides 66, les polyamides 11, les polyamides 12, les polyméthyxylylènediamines, les mélanges et les copolymères à base de ces polyamides), les polyesters, les poly(arylène) oxydes, les polychlorures de vinyle, le polychlorure de vinylidène, le polyacétate de vinyle, les mélanges de ces polymères et les copolymères à base de ces polymères.

En particulier, les silices de l'invention sont tout particulièrement adaptées pour améliorer la résistance au choc de matériaux polymères thermoplastiques à base d'une ou plusieurs polyoléfines, et en particulier les matériaux polymères qui comprennent :

- une homopolyoléfine choisie parmi un polyéthylène, un polypropylène, un polybutylène, ou un poly(méthylpentène) ;
- une polyoléfine copolymère, à base d'au moins deux types d'unités choisies parmi les unités éthylène, propylène, butylène et méthylpentène ; ou

- un mélange de deux ou plus desdites homopolyoléfines et/ou desdites polyoléfines copolymères.

Les silices utiles selon l'invention sont par exemple bien adaptées à titre de charge dans des matériaux thermoplastiques à base de polypropylène, de polyéthylène ou à base de mélanges de ces polymères ou de leurs copolymères. Selon un mode de réalisation intéressant, le matériau polymère thermoplastique où est incorporée la charge de silice selon l'invention est un matériau à base de polypropylène ou d'un copolymère de propylène et d'éthylène.

Quelle que soit la nature du matériau thermoplastique, la silice utilisée à titre de charge selon l'invention est généralement en une teneur comprise entre 0,5% et 10 % en masse, par exemple entre 1 et 7%, par exemple entre 2 et 6%, par rapport à la masse totale du matériau polymère thermoplastique incluant la silice.

L'incorporation de la silice dans le matériau peut se faire selon tout moyen connu en soi pour l'incorporation de charges minérales dans une matrice polymère thermoplastique, sous réserve qu'elle conduise à une dispersion de la silice telle que requise selon l'invention. A cet effet, cette incorporation est avantageusement effectuée en mélangeant sous contrainte la silice et le ou polymères du matériau au-delà de leur température de transition vitreuse, éventuellement en présence d'additifs, par exemple des stabilisants thermiques du type de l'IRGANOX®B225 commercialisé par la société Ciba, avantageusement en utilisant des dispositifs de types mélangeurs internes ou extrudeuses.

Selon un aspect particulier, l'invention a également pour objet les matériaux polymères thermoplastiques comprenant une silice S, S1, S2, S3, S4, ou S0, du type précité, à titre de charge minérale améliorant leur rigidité.

Ces matériaux sont en particulier adaptés pour la fabrication de couches de revêtement, pièces mécaniques ou de pièces pour l'automobile, et en particulier pour la fabrication de pièces de faible épaisseur ayant de bonnes propriétés mécaniques.

De façon plus spécifique, l'invention a également pour objet les matériaux polymères thermoplastiques de ce type qui comprennent une ou plusieurs polyoléfinés à titre de constituant majoritaire (à savoir constituant plus de 50% en masse, en général au moins 75% en masse, par exemple au moins 90%, voire 5 95% en masse du matériau), et plus spécifiquement des matériaux de ce type comprenant du polypropylène à titre de constituant majoritaire. Dans ces matériaux, l'introduction de la silice de l'invention à titre de charge minérale conduit le plus souvent à l'obtention de matériaux polymères présentant des propriétés optiques similaires au matériau non chargé, contrairement à ce qui est 10 observé avec la plupart des charges minérales qui conduisent à une modification de la teinte du matériau, de sa transparence ou de ses propriétés de diffusion de la lumière. La conservation de propriétés optiques du matériau de départ est souvent telle que l'introduction de la silice dans le matériau ne conduit pas à une modification de l'aspect du matériau visuellement. La modification des propriétés 15 du matériau peut par ailleurs être chiffrée de façon plus précise, par exemple par spectro-colorimétrie, d'où il ressort le plus souvent que l'introduction d'une silice selon l'invention dans un matériau polymère à base d'une polyoléfine telle que le polyéthylène conduit tout au plus à des modifications très faibles des propriétés de transparence, de transmission de la lumière et de coloration du matériau.

20 Ces propriétés permettent notamment d'obtenir des matériaux polyoléfiniques thermoplastiques résistant au choc et présentant de bonnes propriétés de transparence.

Différents aspects et avantages de l'invention ressortiront encore des 25 exemples illustratifs et non limitatifs donnés ci-après, dans lesquels on a utilisé, à titre de silice selon l'invention, une silice S qui est une silice ayant une surface spécifique BET supérieure à 100 m²/g, et qui est obtenue selon le procédé P tel que défini plus haut dans la présente description.

EXEMPLE 1**Utilisation de la silice S pour améliorer la résistance au choc d'un matériau thermoplastique à base de polypropylène (incorporation de la silice dans le matériau au moyen d'un mélangeur interne)**

- 5 La silice S a été utilisée à titre de charge minérale pour l'amélioration de la résistance au choc d'un matériau polymère ayant la Formulation (1) suivante (les pourcentages indiqués sont des pourcentages en masse par rapport à la masse totale de la formulation) :

	- polypropylène :	96,8%
10	- stabilisant thermique :	0,2%
	- silice S :	3%

Le polypropylène utilisé dans cet exemple est le polypropylène commercialisé sous le nom de PPH 4060 par la société Atofina (polypropylène homopolymère ayant un indice de fluidité à chaud (230°C sous 2,16 kg) de 3g/10min).

- 15 Le stabilisant thermique est quant à lui l'IRGANOX®B225 commercialisé par la société Ciba (mélange d'antioxydants à base de composés phénoliques).

Le matériau polymère incorporant la silice a été préparé en introduisant 35 g de polypropylène, 0,07 g de stabilisant thermique et 1,1 g de silice S dans un mélangeur interne Brabenber initialement porté à un température de 150°C, avec
20 un taux de remplissage de 0,7, où la cuve du mélangeur interne est munie de deux rotors de type W50 pour thermoplastique, tournant à une vitesse de 125 tours par minute.

On a effectué un mélange des constituants introduits dans ces conditions pendant 5 minutes, la température s'élevant au cours du mélange compte tenu
25 du cisaillement interne, conduisant à une température finale de l'ordre de 180°C.

Une partie de la formulation ainsi obtenue a été moulée par pressage dans un moule parallélépipédique de dimensions 100 mm x 100 mm x 10 mm, entre deux plateaux de compression chauffés à 200°C, sous une pression de 200 bars

(2.10^{-3} Pa) pendant 2 minutes. Le moule a ensuite été refroidi entre les deux plateaux portés à 18°C sous une pression de 200 bars, pendant 4 minutes.

Sur la plaque de polymère obtenue, on a effectué plusieurs clichés de microscopie électronique en différents endroits sur la base desquels on a
5 déterminé la fraction surfacique $FS_{5\mu m}$ (proportion de surface occupée par les objets de taille supérieure à 5 μm sur les images obtenues), par analyse d'image dans les conditions spécifiques définies plus haut dans la description. La fraction surfacique $FS_{5\mu m}$ ainsi mesurée est de 4%.

Dans cet exemple, la fraction volumique FV de silice dans le matériau (rapport du
10 volume occupé par la silice dans le matériau ramené au volume total du matériau) est de 1,4% (fraction massique de 3%). Le rapport $FS_{5\mu m} / FV$ du matériau est donc de 2,93 dans cet exemple.

Par ailleurs, dans la plaque de polymère obtenue à l'issue du moulage, on a
découpé deux éprouvettes parallélépipédiques de dimensions 80 mm x 4 mm x
15 10 mm.

Sur la première éprouvette, on a mesuré le module de flexion dans les conditions de la norme ISO 178 à 23° C.

Sur la seconde éprouvette, on a mesuré l'énergie de rupture selon de test de résistance au choc Charpy à 23°C sur éprouvette entaillée, dans les conditions
20 de la norme ISO 179 à 23° C.

A titre de comparaison, les mêmes tests ont été réalisés sur des éprouvettes préparées dans les mêmes conditions, mais à partir d'une formulation témoin (T1) sans silice.

Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau I ci-dessous, d'où il ressort
25 que la présence de silice à titre de charge minérale dans la formulation accroît à la fois la rigidité (augmentation du module de flexion) et la résistance au choc (augmentation de l'énergie de rupture).

Tableau I

	Formulation (1)	Témoïn (T1)
polypropylène (PPH 4060)	96,8%	99,8%
stabilisant thermique (IRGANOX®B225)	0,2%	0,2%
silice S	3%	-
Module de flexion (GPa)	1,53	1,30
résistance au choc Charpy à 23°C (kJ/m ²)	5,5	5,1

EXEMPLE 2

Utilisation de la silice S pour améliorer la résistance au choc d'un matériau thermoplastique à base de polypropylène (incorporation de la silice dans le matériau au moyen d'une extrudeuse)

La silice S a été utilisée à titre de charge minérale pour l'amélioration de la résistance au choc d'un matériau polymère ayant globalement la même formulation que celle de l'exemple 2, mais différant par le mode d'incorporation de la silice.

Plus précisément, dans cet exemple, le matériau polymère a la Formulation (2) suivante :

- polypropylène PPH 4060: 96,8%
- stabilisant thermique IRGANOX®B225 : 0,2%
- silice S : 3%

L'incorporation de la silice dans le matériau a été effectuée en introduisant 2420 g de polypropylène, 5 g de stabilisant thermique et 75 g de silice S dans un mélangeur cube et en mélangeant pendant 10 minutes à 150°C, puis en introduisant le mélange dans une extrudeuse WERNER double vis ZSK30

(filière), avec un profil de température dans l'extrudeuse de 168°C/168°C/182°C/188°C/182°C, une vitesse de rotation des vis co-rotatives de 230 tours par minute, et un débit d'introduction des constituants à l'entrée ajusté pour obtenir un couple de 45% du couple maximal de l'extrudeuse.

- 5 Le jonc obtenu en sortie de filière a été refroidi puis débité en granulés, puis les granulés obtenus ont été introduits dans un moule d'injection ARBURG avec un profil de température de 180°C/180°C/180°C/180°C/40°C, et une pression d'injection fixé à 55% de la pression maximale de la machine, de façon à former une plaque de polymère.
- 10 Sur cette plaque de polymère, comme dans l'exemple précédent, on a effectué plusieurs clichés de microscopie électroniques en différents endroits sur la base desquels on a déterminé la fraction surfacique $FS_{5\mu m}$, par analyse d'image dans les conditions spécifiques définies plus haut dans la description. La fraction surfacique $FS_{5\mu m}$ ainsi mesurée est, dans cet exemple, de 5,5%.
- 15 Là encore, la fraction volumique FV de silice dans le matériau est de 1,4% (fraction massique de 3%). Le rapport $FS_{5\mu m} / FV$ du matériau est donc de 4.

Par ailleurs, on a découpé dans la plaque de polymère deux éprouvettes parallélépipédiques de dimensions 80 mm x 4 mm x 10 mm, qui ont été utilisées comme dans l'exemple 1 :

- 20 - sur la première éprouvette, on a mesuré le module de flexion dans les conditions de la norme ISO 178.
- sur une seconde éprouvette, on a mesuré l'énergie de rupture selon de test de résistance au choc Charpy à 23°C sur éprouvette entaillée, dans les conditions de la norme ISO 179.
- 25 Par ailleurs, on a également découpé une éprouvette en haltère pour déterminer l'allongement à la rupture en traction selon la norme ISO 527.

- 30 On a également mesuré les propriétés de résistance à la rayure dynamique du matériau et en déplaçant un stylet de diamant ayant un angle interne de 90° et un rayon de pointe de 90 microns sur la surface d'un échantillon du matériau à la vitesse de 1 mm/s, en appliquant sur la surface une force normale contrôlée.

Cette opération a été effectuée plusieurs fois pour réaliser plusieurs rayures sur le matériau avec des forces appliquées croissantes (0,25N, 0,5N, 1N, 5N) jusqu'à obtention d'une rayure d'au moins 200 microns de large, les résultats étant ensuite analysés à l'aide d'un profilomètre ALTI SURF 500 permettant de mesurer les caractéristiques topologiques des rayures (profondeur, largeur, profil). On a mesuré la profondeur de rayure pour une force appliquée de 1N, et la dureté de rayure H_s pour 100 microns (déterminée selon la formule $H_s = 4F/\pi D^2$, où F désigne la force normale qu'il faut appliquer pour créer une fissure dynamique de 100 microns d'épaisseur et D désigne cette largeur de rayure de 100 microns).

A titre de comparaison, les mêmes tests ont été réalisés sur des éprouvettes préparées dans les mêmes conditions, mais à partir d'une formulation témoin (T2) sans silice.

Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau II ci-après, qui fait apparaître que, là encore, l'incorporation de silice dans le matériau polymère induit à la fois une augmentation de la résistance au choc et de la rigidité, avec, en plus une augmentation de l'allongement à la rupture en traction.

Tableau II

	Formulation (2)	Témoin (T2)
polypropylène (PPH 4060)	96,8%	99,8%
stabilisant thermique (IRGANOX®B225)	0,2%	0,2%
silice S	3%	-
Module de flexion (GPa)	1,52	1,36
résistance au choc Charpy à 23°C (kJ/m ²)	3,2	3,3

Tableau II (suite)

	Formulation (2)	Témoin (T2)
Allongement à la rupture en traction	2,3	0,7
Profondeur de la rayure à 1N (μm)	3,4	4,9
Hs à 100 microns (MPa)	91	70

5

Dans cet exemple, on a également comparé les propriétés optiques des deux matériaux à l'aide d'un spectro-colorimètre MINOLTA CM508. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau III ci-dessous, d'où il ressort que les deux matériaux ont des qualités optiques similaires.

10

Tableau III

Propriétés optiques	L*	a*	b*	contraste
Formulation (2)	66	0,5	10	23
Témoin (T2)	68	0,7	8,6	28

L* : luminance sur fond noir

a* : indice colorimétrique (axe rouge-vert)

b* : indice colorimétrique (axe jaune-bleu)

contraste : contraste fond noir/fond blanc ; reflète les propriétés de

15 transmission de la lumière

REVENDEICATIONS

1. Utilisation d'une silice (S) ayant une surface spécifique BET d'au moins 60 m²/g, et qui est susceptible d'être obtenue selon un procédé (P) comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice, puis la séparation et le séchage de cette suspension, et où la réaction du silicate avec l'agent acidifiant est réalisée selon les étapes successives suivantes :

- (i) on forme un pied de cuve aqueux présentant un pH compris entre 2 et 5 ;
- (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 et 5, de préférence entre 2,5 et 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 et 10 ;
- (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 et 10 ; et
- (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,

à titre de charge minérale dans un matériau polymère thermoplastique, pour augmenter la rigidité dudit matériau tout en maintenant ou en améliorant sa résistance au choc.

2. Utilisation selon la revendication 1, où dans l'étape (ii) du procédé P, l'addition de l'agent acidifiant et du silicate est effectuée de telle sorte que le pH du milieu réactionnel est maintenu entre 3 et 4,5, par exemple entre 3,5 et 4,5, au cours de l'addition.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou selon la revendication 2, où l'addition simultanée de l'étape (ii) du procédé P est réalisée de manière telle que la valeur du pH du milieu réactionnel soit constamment égale à la valeur de pH atteinte à l'issue de l'étape (i), à $\pm 0,2$ unité près.
- 5 4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, où, dans l'étape (iv) du procédé P, l'addition de l'agent acidifiant et du silicate est effectuée de telle sorte que le pH du milieu réactionnel est maintenu 7,5 et 9,5, par exemple entre 7,5 et 8,5.
5. Utilisation selon la revendication 6, où l'addition simultanée de l'étape (iv)
10 du procédé P est réalisée de manière telle que la valeur du pH du milieu réactionnel soit constamment égale à une valeur de pH comprise 7,5 et 9,5, à $\pm 0,2$ unité près.
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, où, dans le procédé P, le séchage de la suspension se fait par atomisation.
- 15 7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, où la silice (S) est susceptible d'être obtenue selon un procédé comprenant les étapes successives suivantes
- (i) on forme un pied de cuve aqueux ayant un pH compris entre 3 et 4,5, de préférence entre 3,5 et 4,5 ;
 - 20 (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 à la valeur atteinte à l'issue de l'étape (i) à $\pm 0,2$ unité près ;
 - (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
25 milieu réactionnel comprise entre 7 et 9,5, de préférence entre 7,5 et 9,5 ;
 - (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 à la valeur atteinte à l'issue de l'étape (iii) à $\pm 0,2$ unité près ;

- (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 comprise entre 3 et 5,5, de préférence entre 5 et 5,5 ;
- (vi) on laisse mûrir le milieu ;
- 5 (vii) on filtre la suspension de silice obtenue à l'issue de l'étape (vi), ce par quoi on obtient un gâteau de filtration ;
- (viii) on délite le gâteau de filtration mécaniquement en présence d'aluminate de sodium ;
- (ix) on sèche le gâteau délité obtenu.
- 10 8. Utilisation d'une silice (S1) ayant les caractéristiques suivantes :
- une surface spécifique BET comprise entre 60 et 550 m²/g ;
 - une surface spécifique CTAB comprise entre 40 et 525 m²/g ;
 - une largeur Ld ((d84 - d16)/d50) de distribution de taille d'objets mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultrasons d'au moins
- 15 0,91 ; et
- une répartition du volume poreux telle que le rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ est d'au moins 0,66,
- à titre de charge minérale dans un matériau polymère thermoplastique, pour augmenter la rigidité dudit matériau tout en maintenant ou en améliorant sa
- 20 résistance au choc.
9. Utilisation selon la revendication 8, où la silice (S1) est une silice obtenue selon le procédé P tel que défini dans la revendication 1.
- 10 Utilisation selon la revendication 8 ou selon la revendication 9, où la silice (S1) a :
- 25 - une largeur Ld ((d84 - d16)/d50) de distribution de taille d'objets mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultrasons d'au moins 1,04 ; et

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

11. Utilisation d'une silice (S2) ayant les caractéristiques suivantes :

- une surface spécifique BET comprise entre 60 et 550 m²/g ;
- 5 - une surface spécifique CTAB comprise entre 40 et 525 m²/g ; et
- une largeur de distribution poreuse l_{dp} supérieure à 0,70,

à titre de charge minérale dans un matériau polymère thermoplastique, pour augmenter la rigidité dudit matériau tout en maintenant ou en améliorant sa résistance au choc.

10 12. Utilisation selon la revendication 11, où la silice (S2) est une silice obtenue selon le procédé P tel que défini dans la revendication 1.

13 Utilisation selon la revendication 11 ou selon la revendication 12, où la silice (S2) a une largeur de distribution poreuse l_{dp} supérieure à 0,80.

14 Utilisation selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, où la silice
15 (S2) a en outre une largeur L_d $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$ de distribution de taille d'objets mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultrasons d'au moins 0,91

15. Utilisation d'une silice (S3) ayant les caractéristiques suivantes :

- une surface spécifique BET comprise entre 60 et 550 m²/g ;
- 20 - une surface spécifique CTAB comprise entre 40 et 525 m²/g ;
- une largeur $L'd$ $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$ de distribution de taille d'objets inférieure à 500 nm, mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultrasons, d'au moins 0,95 ;et
- une répartition du volume poreux telle que le rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ d'au
25 moins 0,71,

à titre de charge minérale dans un matériau polymère thermoplastique, pour augmenter la rigidité dudit matériau tout en maintenant ou en améliorant sa résistance au choc.

16. Utilisation selon la revendication 15, où la silice (S3) est une silice obtenue selon le procédé P tel que défini dans la revendication 1.

17 Utilisation selon la revendication 15 ou selon la revendication 16, où la silice (S3) a un rapport $V(d5 - d50)/V(d5 - d100)$ d'au moins 0,73.

18. Utilisation d'une silice (S4) ayant les caractéristiques suivantes :

- une surface spécifique BET comprise entre 60 et 550 m²/g ;
- 10 - une surface spécifique CTAB comprise entre 40 et 525 m²/g ;
- une largeur L'd ((d84 - d16)/d50) de distribution de taille d'objets inférieure à 500 nm, mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultrasons, d'au moins 0,90, en particulier d'au moins 0,92 ; et
- une répartition du volume poreux telle que le rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ d'au
- 15 moins 0,74,

à titre de charge minérale dans un matériau polymère thermoplastique, pour augmenter la rigidité dudit matériau tout en maintenant ou en améliorant sa résistance au choc.

19. Utilisation selon la revendication 18, où la silice (S4) est une silice obtenue selon le procédé P tel que défini dans la revendication 1.

20 Utilisation selon la revendication 18 ou selon la revendication 19, où la silice (S3) a un rapport $V(d5 - d50)/V(d5 - d100)$ d'au moins 0,78.

21. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, où la silice utilisée (S, S1, S2, S3 ou S4) a :

- 25 - une surface spécifique BET comprise entre 70 et 350 m²/g ; et
- une surface spécifique CTAB comprise entre 60 et 330 m²/g.

22. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, où la silice utilisée (S, S1, S2, S3 ou S4) a :
- une surface spécifique BET comprise entre 60 et 400 m²/g ; et
 - une surface spécifique CTAB comprise entre 40 et 380 m²/g.
23. Utilisation d'une silice (S₀) ayant une surface spécifique BET d'au moins 60 m²/g, et présente dans le polymère essentiellement sous forme d'objets dispersés ayant une taille inférieure à 5 microns, à titre de charge minérale dans un matériau polymère thermoplastique, pour augmenter la rigidité dudit matériau, tout en maintenant ou en améliorant sa résistance au choc.
24. Utilisation selon la revendication 23, où la silice (S₀) est une silice (S, S1, S2, S3, ou S4) telle que définie dans l'une des revendications 1 à 22.
25. Utilisation selon la revendication 23 ou selon la revendication 24, où la silice (S₀) a une surface spécifique BET comprise entre 60 et 300 m²/g, par exemple entre 100 et 250 m²/g.
26. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, où la silice (S₀) utilisée est présente dans le matériau sous forme d'agrégats, agglomérats et/ou particules dont au moins 90% en nombre ont des dimensions inférieures à 1 micron, le reste des particules ayant des dimensions inférieures à 10 microns.
27. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 23 à 26, où la silice (S₀) est dispersées sous forme d'objets dont au moins 80% en nombre ont des dimensions comprises entre 30 nm et 1000 nm.
28. Utilisation selon la revendication 27, pour augmenter la rigidité du polymère tout en améliorant sa résistance au choc.
29. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, où le rapport FS_{5μm} / FV de la fraction surfacique (FS_{5μm}) du volume occupé par les objets de taille supérieure à 5μm sur des clichés de microscopie électronique à balayage effectués sur plusieurs coupes planes du matériau obtenues par ultracryotomie, rapportée à la fraction volumique (FV) de silice dans le matériau est inférieur ou égal à 4, de préférence inférieur ou égal à 3.

30. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, où la silice utilisée (S, S1, S2, S3, S4, ou S₀) a une surface spécifique BET comprise entre 60 et 300 m²/g, par exemple entre 100 et 250 m²/g.
31. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, où la silice utilisée
5 (S, S1, S2, S3, S4, ou S₀) est sous forme de poudre.
32. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, où le matériau polymère thermoplastique est à base d'un ou plusieurs polymères choisis parmi les polyoléfines, les polyamides, les polyesters, les poly(arylène) oxydes, les polychlorures de vinyle, le polychlorure de vinylidène, le polyacétate de vinyle, les
10 mélanges de ces polymères et les copolymères à base de ces polymères.
33. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, où la silice (S, S1, S2, S3, S4, ou S₀) est introduite dans le matériau polymère thermoplastique en une teneur comprise entre 0,5% et 10 % en masse, par rapport à la masse totale du matériau polymère thermoplastique incluant la silice..
- 15 34. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, où le matériau polymère thermoplastique est à base d'une ou plusieurs polyoléfines.
35. Utilisation selon la revendication 34, où le matériau polymère thermoplastique comprend :
- une homopolyoléfine choisie parmi un polyéthylène, un polypropylène, un
20 polybutylène, ou un poly(méthylpentène) ;
 - une polyoléfine copolymère, à base d'au moins deux types d'unités choisies parmi les unités éthylène, propylène, butylène et méthylpentène ; ou
 - un mélange de deux ou plus desdites homopolyoléfines et/ou desdites polyoléfines copolymères.
- 25 36. Utilisation selon la revendication 35, où le matériau polymère thermoplastique est à base de polypropylène ou d'un copolymère de propylène et d'éthylène.

- 37 Utilisation selon l'une des revendications précédentes, où la silice est introduite dans le matériau polymère thermoplastique en une teneur comprise entre 0,5% et 10 % en masse, par rapport à la masse totale du matériau polymère thermoplastique incluant la silice.
- 5 38. Matériau polymère thermoplastique comprenant une silice (S, S1, S2, S3, S4, ou S₀) telle que définie dans l'une des revendications 1 à 27 à titre de charge minérale améliorant la résistance au choc.
39. Matériau polymère thermoplastique selon la revendication 38, comprenant une ou plusieurs polyoléfinés à titre de constituant majoritaire.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 660713
FR 0414097

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,X	WO 03/016215 A (RHODIA CHIMIE) 27 février 2003 (2003-02-27) * page 19, ligne 13 - page 21, ligne 28; revendications 1-51 *	1-39	C08K3/36 C08J3/20 C08L23/12
X	WO 01/07364 A (AKZO-PQ SILICA VOF) 1 février 2001 (2001-02-01) * page 8, ligne 22 - page 9, ligne 8; revendications 1-9 *	1-39	
X	FR 2 763 581 A (RHODIA CHIMIE) 27 novembre 1998 (1998-11-27) * page 11, ligne 17 - ligne 24; revendications 1-26 *	1-39	
A	US 3 857 925 A (A. F. SIRIANNI) 31 décembre 1974 (1974-12-31) * revendications 1-15 *	1	
A	DE 14 67 019 A (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT) 9 janvier 1969 (1969-01-09) * page 5, alinéa 2; revendications 1-4 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C08K
A	EP 0 396 450 A (RHONE POULENC CHIMIE) 7 novembre 1990 (1990-11-07) * revendications 1-21 *	1	
A	EP 0 901 986 A (DEGUSSA AG) 17 mars 1999 (1999-03-17) * page 4, ligne 56 - page 5, ligne 36; revendications 1-15 *	1	
A	EP 1 241 136 A (DEGUSSA AG) 18 septembre 2002 (2002-09-18) * revendications 1-11 *	1	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 mai 2005		Permentier, W	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0414097 FA 660713**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 23-05-2005

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 03016215	A	27-02-2003	BR 0211703 A	28-09-2004
			CA 2457769 A1	27-02-2003
			CN 1541186 A	27-10-2004
			EP 1419106 A1	19-05-2004
			WO 03016215 A1	27-02-2003
			JP 2005500238 T	06-01-2005
			MX PA04001133 A	20-05-2004
			US 2005032965 A1	10-02-2005

WO 0107364	A	01-02-2001	AT 250007 T	15-10-2003
			AU 6436300 A	13-02-2001
			CZ 20020310 A3	15-01-2003
			DE 60005367 D1	23-10-2003
			DE 60005367 T2	24-06-2004
			WO 0107364 A1	01-02-2001
			EP 1200346 A1	02-05-2002
			ES 2213031 T3	16-08-2004
			HU 0204138 A2	28-03-2003
			PL 354091 A1	29-12-2003
			TR 200200235 T2	22-07-2002
			ZA 200200537 A	17-04-2003

FR 2763581	A	27-11-1998	FR 2763581 A1	27-11-1998
			AT 244683 T	15-07-2003
			AU 743439 B2	24-01-2002
			AU 7773598 A	30-12-1998
			BR 9804926 A	08-09-1999
			CA 2261618 A1	03-12-1998
			CN 1230936 A ,C	06-10-1999
			DE 69816233 D1	14-08-2003
			DE 69816233 T2	03-06-2004
			EP 0917519 A1	26-05-1999
			ES 2198055 T3	16-01-2004
			WO 9854090 A1	03-12-1998
			ID 21812 A	29-07-1999
			JP 11513976 T	30-11-1999
			JP 3325029 B2	17-09-2002
			KR 2000029476 A	25-05-2000
			PL 331327 A1	05-07-1999
			PT 917519 T	28-11-2003
			RU 2170212 C2	10-07-2001
			TR 9900182 T1	21-07-1999
US 6468493 B1	22-10-2002			
US 2003118500 A1	26-06-2003			

US 3857925	A	31-12-1974	CA 947946 A1	28-05-1974

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0414097 FA 660713**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 23-05-2005

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3857925	A	GB 1393039 A	07-05-1975

DE 1467019	A	09-01-1969	US 3235331 A
			15-02-1966
		BE 629129 A	
		CH 437229 A	15-06-1967
		DE 1467019 A1	09-01-1969
		FR 1352354 A	14-02-1964
		GB 1043282 A	21-09-1966
		NL 128870 C	
		NL 289590 A	
		SE 306309 B	25-11-1968

EP 0396450	A	07-11-1990	FR 2646673 A1
			09-11-1990
		AT 97108 T	15-11-1993
		AU 632806 B2	14-01-1993
		AU 5458390 A	08-11-1990
		BR 9002018 A	13-08-1991
		CA 2015795 A1	02-11-1990
		CN 1046917 A ,C	14-11-1990
		DE 69004482 D1	16-12-1993
		DE 69004482 T2	11-05-1994
		DK 396450 T3	20-12-1993
		EP 0396450 A1	07-11-1990
		ES 2048452 T3	16-03-1994
		FI 93823 B	28-02-1995
		IE 63628 B1	17-05-1995
		JP 1932422 C	26-05-1995
		JP 2302312 A	14-12-1990
		JP 6060011 B	10-08-1994
		KR 9515028 B1	21-12-1995
		MA 21825 A1	31-12-1990
		NO 901850 A	05-11-1990
		PH 26912 A	03-12-1992
		PT 93937 A ,B	08-01-1991
		TR 24228 A	01-07-1991
		US 6107226 A	22-08-2000
		US 6290924 B1	18-09-2001
		ZA 9003324 A	27-02-1991

EP 0901986	A	17-03-1999	DE 19740440 A1
			18-03-1999
		AT 212954 T	15-02-2002
		BR 9803966 A	07-12-1999
		DE 59803001 D1	21-03-2002
		DK 901986 T3	21-05-2002
		EP 0901986 A1	17-03-1999
		ES 2141693 T1	01-04-2000

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0414097 FA 660713**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 23-05-2005

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0901986 A		JP 11157826 A	15-06-1999
		PL 328556 A1	29-03-1999
		PT 901986 T	31-07-2002
		TR 9801831 A2	21-10-1999
		TW 446683 B	21-07-2001
		US 6180076 B1	30-01-2001

EP 1241136 A	18-09-2002	DE 10112441 A1	19-09-2002
		AT 291000 T	15-04-2005
		BR 0200743 A	07-01-2003
		CA 2376654 A1	15-09-2002
		DE 50202454 D1	21-04-2005
		EP 1241136 A2	18-09-2002
		JP 2002338227 A	27-11-2002
		MX PA01011620 A	23-09-2002
		US 2003003040 A1	02-01-2003
		ZA 200202104 A	10-10-2002
