

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 25 août 1983.

③① Priorité CA, 1^{er} septembre 1982, n° 410 560.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 9 du 2 mars 1984.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : Société dite : POLYSAR LIMITED. —
CA.

⑦② Inventeur(s) : Erhardt Fischer et Douglas Cameron Ed-
wards.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Rinuy, Santarelli.

⑤④ Procédé de production d'un mélange de polymère synthétique et de silice.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de production d'un mé-
lange de polymère synthétique et de silice.

Le procédé consiste à mélanger de la silice, de l'eau et un
halogénure d'alkyltriméthylammonium, à ajouter ce mélange à
un latex du polymère synthétique, à coaguler le mélange et à
recueillir le mélange silice-polymère.

De tels mélanges peuvent être utilisés pour la production de
vulcanisats caoutchouteux tels que semelles de chaussure,
articles façonnés légèrement colorés, etc.

La présente invention a trait à un procédé de production d'un mélange d'un polymère synthétique et de silice par coagulation d'un mélange d'une dispersion aqueuse de silice et d'un latex de polymère synthétique.

- 5 Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 616 860 fait connaître un procédé par lequel des polymères en émulsion sont mélangés avec une dispersion aqueuse de silice hydratée contenant une polyéthylène-polyamine et sont coagulés pour obtenir un mélange de polymère et de silice.
- 10 Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 098 837 décrit la coagulation d'un mélange d'une dispersion aqueuse de silice et d'un latex d'un polymère de butadiène et de 2-méthyl-5-vinylpyridine. Le brevet allemand N° 1 188 797 fait connaître un procédé par lequel la filtration de mélanges
- 15 coagulés de silice et de polymères styrène-butadiène est améliorée lorsque certains émulsionnants cationiques, comprenant des halogénures d'ammonium alkylés quaternaires, sont ajoutés au stade de la coagulation. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 686 113 enseigne le traitement
- 20 d'une silice jamais sèche préparée spécialement, avec des composés oléophiles d'ammonium quaternaire, puis mélangée avec une dispersion aqueuse d'un élastomère contenant un agent dispersant anionique et coagulée par contact avec des agents de coagulation particuliers. Le brevet des
- 25 Etats-Unis d'Amérique N° 3 689 452 enseigne le traitement d'une silice jamais sèche, préparée spécialement, avec un composé oléophile d'ammonium quaternaire, puis mélangée avec une dispersion d'un élastomère dans un solvant organique, et un mélange silice-élastomère est recueilli.
- 30 Malgré les connaissances de l'art antérieur dans le domaine de la production de mélanges de polymères synthétiques et de silice, aucun procédé industriel n'existe pour la production de tels mélanges. En outre, les pertes de silice subies par de nombreux procédés de l'art antérieur sont
- 35 élevées et, pour les réduire, on doit utiliser une silice spéciale et/ou des polymères spéciaux.

La Demanderesse vient de découvrir un procédé de production de mélanges de silice et d'un polymère synthé-

tique, procédé qui utilise de la silice ordinaire et qui ne subit pas de pertes importantes de silice.

Conformément à la présente invention, il est proposé un procédé de production d'un mélange de silice et d'un polymère synthétique, procédé qui comprend l'ensemble des opérations suivantes :

(a) mélange (i) d'environ 7 à environ 15 parties en poids de silice en particules de dimension moyenne allant d'environ 10 à environ 100 nm avec (ii) environ 84 à environ 93 parties en poids d'eau et avec (iii) environ 0,1 à environ 1 partie en poids d'un bromure ou chlorure d'alkyltriméthylammonium dont le groupe alkyle contient 8 à 20 atomes de carbone, pour un total de 100 parties en poids, ce mélange étant effectué sous agitation à faible vitesse, pour former une dispersion de silice dans l'eau,

(b) addition de ladite dispersion de silice à un latex d'un polymère synthétique contenant une dioléfine conjuguée en C_4 à C_6 sous agitation à faible vitesse, le rapport de ladite dispersion de silice audit latex étant choisi de manière qu'il y ait un rapport en poids de la silice au polymère d'environ 25:100 à environ 90:100, ledit latex contenant environ 10 à environ 30 % en poids de polymère renfermant une dioléfine conjuguée,

(c) addition du mélange de (b) à un mélange à coaguler sous agitation, maintenu à une température d'environ 50 à environ 80°C, ledit mélange à coaguler comprenant ou bien un mélange de chlorure de sodium et d'acide sulfurique maintenu à un pH d'environ 3 à environ 4,5 ou bien du chlorure de calcium,

(d) séparation, isolement et séchage du mélange silice-polymère ainsi coagulé.

Les polymères que l'on utilise dans la présente invention sont les polymères synthétiques contenant une dioléfine conjuguée en C_4 à C_6 . Des dioléfines conjuguées en C_4 à C_6 comprennent le butadiène, l'isoprène et le diméthylbutadiène. Des polymères contenant des dioléfines en C_4 à C_6 conjuguées peuvent être des homopolymères

de ces dioléfinés, par exemple polybutadiène ou polyisoprène, et peuvent être des polymères contenant ces dioléfinés copolymérisés avec des monomères copolymérisables contenant un groupe vinyle ou vinylidène tels que le
5 styrène, l'alpha-méthylstyrène, le vinyltoluène, le divinylbenzène, l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile. On préconise l'utilisation de polymères butadiène-styrène dans lesquels la teneur en styrène va d'environ 15 à environ 60 % en poids. On utilise conformément à l'inven-
10 tion les polymères sous la forme de latex, et le latex peut contenir environ 10 à environ 30 % en poids de polymère, de préférence environ 20 à environ 30 % en poids de polymère. Le pH du latex peut être ajusté à une valeur d'environ 10 à environ 11 par l'addition d'une solution
15 aqueuse diluée d'alcali. Ces polymères sous forme de latex peuvent être préparés par des procédés bien connus de polymérisation en émulsion par radicaux libres. Les émulsionnants normalement utilisés dans la préparation de polymères butadiène-styrène sous forme de latex sont
20 les émulsionnants bien connus à base d'acides gras ou d'acides de la colophane ou leurs mélanges.

La silice qu'on utilise dans la présente invention est choisie parmi celles qui sont bien connues dans l'art antérieur. La silice a une dimension moyenne
25 des particules d'environ 10 à environ 100 nm et il s'agit avantageusement de silice hydratée ou de silice précipitée. La silice a avantageusement une dimension moyenne de particules d'environ 15 à 50 nm. Dans la préparation de la dispersion de silice dans l'eau, on mélange environ 7 à environ
30 15 parties en poids, de préférence environ 8 à environ 12 parties en poids de silice avec l'eau. La quantité d'eau que l'on utilise va d'environ 84 à environ 93 parties en poids. La silice et l'eau sont mélangées sous agitation à faible vitesse. Si le mélange est soumis à une agitation
35 à grande vitesse et sous fort cisaillement, le procédé ne convient pas parce que, après mélange avec le latex de polymère, puis coagulation, le mélange silice-polymère est sous la forme de très petites particules qui ne peuvent

pas être séparées aisément de l'eau.

On ajoute également au mélange silice-eau un bromure ou chlorure d'alkyltriméthylammonium. Les sels d'ammonium quaternaire de ce genre sont bien connus. Le
5 groupe alkyle du bromure ou chlorure d'alkyltriméthylammonium contient 8 à 20 atomes de carbone et comprend les groupes octyle, décyle, dodécyle, tétradécyle, octadécyle et des mélanges de sels d'ammonium quaternaire contenant différents groupes alkyle de ce genre, par exemple des
10 mélanges de bromure ou de chlorure de dodécyl- et tétradécyltriméthylammonium et de bromure ou chlorure d'hexadécyl- et octadécyltriméthylammonium. On préfère utiliser conformément à l'invention des chlorures d'ammonium quaternaire, notamment le chlorure de dodécyltriméthylammonium;
15 on considère que le produit du commerce contient environ 10 % en poids de chlorure de tétradécyltriméthylammonium. La quantité de ces sels d'ammonium quaternaire que l'on utilise va d'environ 0,1 à environ 1 partie en poids, ajoutée à la silice et à l'eau. On préconise l'utilisation
20 d'une quantité suffisante de sel d'ammonium quaternaire pour qu'il y ait environ 1,5 à environ 8 parties en poids, notamment environ 2 à environ 4 parties en poids de ce sel pour 100 parties en poids de silice.

La silice, l'eau et le sel d'ammonium quaternaire peuvent être mélangés à toute température allant
25 d'environ 10 à environ 40°C, de préférence d'environ 15 à environ 25°C, et le mélange peut être effectué pendant une période d'environ 1 minute, suffisante pour former une dispersion de silice dans l'eau, et jusqu'à toute période
30 nécessaire en vue de l'entreposage de la dispersion avant son utilisation. On préconise l'utilisation de la dispersion au cours des 24 heures environ qui suivent la préparation, mais on peut la conserver pendant une période allant jusqu'à environ 7 jours sous agitation à faible vitesse.

35 Le pH de la dispersion de silice dans l'eau est avantageusement ajusté à une valeur comprise entre environ 7 et environ 9,5, notamment entre 7 et 8,5, par l'addition d'un alcali aqueux dilué tel que l'hydroxyde de

sodium ou de potassium. On préconise d'ajuster le pH au moment du mélange ou juste après le mélange de la silice, de l'eau et du sel d'ammonium quaternaire. On a constaté qu'en maintenant le pH dans les plages définies, la dispersion de silice dans l'eau ne provoquait pas de coagulation prématurée du latex au moment de son addition.

L'étape suivante du procédé de l'invention consiste à mélanger la dispersion de silice dans l'eau avec le latex. On a constaté qu'il était nécessaire d'ajouter la dispersion de silice dans l'eau au latex. Si le latex est ajouté à la dispersion de silice, le polymère contenu dans le latex subit une coagulation prématurée. La dispersion de silice est ajoutée au latex et mélangée avec lui dans des conditions de lente agitation. Si l'on utilise une agitation à grande vitesse et sous fort cisaillement, il se produit une coagulation prématurée ou la formation de très petites particules de mélange de silice et de polymère. L'opération de mélange peut être conduite à une température allant d'environ 10 à environ 50°C, de préférence d'environ 15 à environ 40°C et pendant une période allant d'environ 1 minute à environ 24 heures, de préférence d'environ 1 minute à environ 1 heure. Le rapport de la dispersion de silice au latex est choisi de manière qu'il y ait un rapport en poids de la silice au polymère d'environ 25:100 à environ 90:100, de préférence d'environ 30:100 à environ 80:100 et notamment d'environ 40:100 à environ 70:100.

Le mélange de la dispersion de silice et du latex est ensuite coagulé par addition de ce mélange à un mélange à coaguler sous agitation contenu dans un récipient. Le mélange à coaguler est maintenu à une température d'environ 50 à environ 80°C et de préférence à une température d'environ 65 à environ 75°C. Le mélange à coaguler comprend ou bien une solution aqueuse d'un mélange de chlorure de sodium et d'acide sulfurique maintenu à un pH d'environ 3 à environ 4,5, dans laquelle le chlorure de sodium peut être présent à une concentration d'environ 2 à environ 6 % en poids et l'acide sulfurique peut être présent

à une concentration convenable pour maintenir le pH au niveau désiré, ou une solution aqueuse de chlorure de calcium dans laquelle le chlorure de calcium peut être présent à une concentration d'environ 0,3 à environ 1 % en poids.

5 Cette coagulation peut être une opération discontinue ou une opération continue.

Le mélange silice-polymère coagulé est ensuite séparé de la phase aqueuse, par exemple par filtration ou par passage dans un séparateur mécanique, le mélange séparé
10 peut être lavé à l'eau, le cas échéant, recueilli et séché, par exemple par passage dans un dispositif de séchage à air chaud ou dans un dispositif de séchage et d'extrusion. Le mélange silice-polymère sec est ensuite placé sous emballage.

15 Il est surprenant de constater qu'un mélange silice-polymère peut être préparé par un procédé aussi simple et que la silice est efficacement incorporée au polymère en ne laissant essentiellement pas de silice dans la phase aqueuse après l'opération de coagulation, et que
20 la silice ne peut pas être éliminée du mélange par lavage.

Les mélanges silice-polymère de l'invention peuvent être utilisés pour la production de vulcanisats caoutchouteux. Il est bien connu dans l'art antérieur que le mélange mécanique de silice et de polymères caoutchouteux consomme de l'énergie : en conséquence, l'utilisation
25 des mélanges silice-polymère peut réduire l'énergie nécessaire à la production des vulcanisats caoutchouteux. Ces derniers comprennent des semelles de chaussure, des articles façonnés légèrement colorés et des articles renforcés à
30 l'aide d'un tissu.

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

EXEMPLE 1

On a préparé une solution de bromure de cétyl-
35 triméthylammonium (CTAB) dans l'eau de manière qu'elle contienne 2 g de bromure dans 100 ml d'eau. Dans un essai, on a chargé dans un récipient contenant 200 ml d'eau à une température d'environ 25°C et 50 ml de la solution de CTAB,

en agitant à faible vitesse, 25 g de silice en fines particules (HiSil[®] 233) de manière à obtenir une dispersion de silice dans l'eau. La dispersion de silice a été ajoutée, sous agitation à faible vitesse, à 200 g d'un latex de polymère styrène-butadiène contenu dans un récipient à une température d'environ 25°C, la proportion de polymère étant d'environ 25,3 % en poids. Le mélange a été stable et n'a présenté aucun signe de séparation en phases individuelles en étant encore sous agitation. Le mélange silice-polymère a été lentement ajouté à un mélange à coaguler sous agitation, contenu dans un récipient de grande capacité, en même temps que du mélange à coaguler était encore ajouté. Le mélange à coaguler contenait environ 4 % en poids de chlorure de sodium et environ 0,5 % en poids d'acide sulfurique dans l'eau, il a été maintenu à environ 66°C par l'addition de vapeur d'eau et il avait un pH d'environ 4. Le mélange silice-polymère coagulé s'est aisément séparé de l'eau, la phase aqueuse résiduelle était claire et le lavage du mélange silice-polymère coagulé n'a pas entraîné d'élimination de silice. Le mélange silice-polymère a été séché dans un dispositif de séchage à air chaud et on a constaté que ce mélange était uniforme.

Dans une seconde expérience, on a répété le mode opératoire décrit ci-dessus, à la différence qu'on a utilisé 25 ml de la solution de CTAB au lieu de 50 ml. On a également trouvé que le mélange silice-polymère était un mélange uniforme, sans silice libre.

EXEMPLE 2

On a préparé une solution à 2 % de chlorure de dodécyltriméthylammonium (DTAC) dans l'eau (on considère que le DTAC contient environ 10 % en poids de chlorure de tétradécyltriméthylammonium). On a préparé des quantités en double de dispersion de silice en ajoutant 25 ml de la solution de DTAC à 200 ml d'eau à environ 25°C et en ajoutant ensuite 25 g de silice tout en agitant lentement la phase aqueuse. On a ajouté lentement une quantité de la dispersion de silice à 220 g d'un latex à environ 25°C contenant environ 22,7 % en poids de polymère styrène-

butadiène, le latex étant lentement agité pendant l'addition de silice. Ce mélange a été coagulé par lente addition à 2 litres d'une solution à 0,5 % en poids de chlorure de calcium dans de l'eau maintenue à 66°C par addition de vapeur d'eau. Le mélange coagulé a été recueilli et séché dans un dispositif de séchage à air chaud en donnant un Echantillon 1. L'autre quantité de dispersion de silice a été lentement ajoutée, sous agitation, à 261 g d'un latex contenant environ 19,2 % en poids de polymère styrène-butadiène. Ce mélange a été coagulé par lente addition à 2 litres d'une solution à 0,5 % en poids de chlorure de calcium dans l'eau maintenue à 71°C par addition de vapeur d'eau. Le mélange coagulé a été recueilli et séché dans un dispositif de séchage à air chaud en donnant l'Echantillon 2. Pour les deux coagulations, la phase aqueuse a été claire, de la silice libre n'a pas été détectée et les deux Echantillons avaient un aspect uniforme et ne contenaient pas de silice libre. Les deux Echantillons 1 et 2 ont été formulés dans les compositions indiquées sur le tableau (quantités exprimées en poids) et vulcanisés par chauffage à 160°C pendant 30 minutes ; les vulcanisats ont eu les propriétés indiquées sur le tableau.

TABLEAU

N° de l'essai	21	22	23	24
25 Echantillon 1	150	150	-	-
Echantillon 2	-	-	150	150
Oxyde de zinc	2	2	2	2
Acide stéarique	1	1	1	1
Soufre	2	2	2	2
30 2-(morpholinothio)-benzothiazole	3	3	3	3
Polyéthylène-glycol	-	2,5	-	2,5
Diaryl-p-phénylène-diamine	1	1	1	1
35 Vulcanisation à 160°C pendant 30 minutes.				
Résistance à la traction, MPa	19,4	20,0	18,4	17,0
Allongement, %	870	620	580	540
Module à 100 %, MPa	1,0	1,6	1,4	1,6
40 Module à 300 %, MPa	1,8	3,8	3,8	5,0

Remarque : Les deux échantillons 1 et 2 contiennent 100 parties de polymère et 50 parties de silice.

EXEMPLE 3

5 On a préparé et évalué quatre échantillons de mélange silice-polymère.

On a préparé une dispersion de silice en ajoutant lentement 216 g de silice à un mélange de 200 ml d'une solution à 2 % de chlorure de dodécyltriméthyl-
10 ammonium dans l'eau et 1,6 litre d'eau à environ 25°C. La dispersion de silice ainsi formée a été agitée lentement avant son utilisation, puis transférée dans un dispositif d'addition. On a chargé dans un second dispositif d'addition 1760 g d'un latex contenant environ 22,7 % en
15 poids de polymère styrène-butadiène à environ 25°C. La dispersion de silice s'écoulant du dispositif d'addition est entrée en contact et s'est mélangée avec le latex arrivant du second dispositif d'addition et le mélange entier s'est ensuite écoulé dans un récipient de coagulation équipé d'un agitateur et contenant 6 litres d'une
20 solution à 0,66 % en poids de chlorure de calcium dans de l'eau maintenue à 74°C. Le mélange coagulé a été recueilli, lavé et séché en donnant un Echantillon 3 contenant environ 50 parties de silice pour 100 parties
25 de polymère.

On a préparé une dispersion de silice en ajoutant lentement 324 g de silice à un mélange de 300 ml d'une solution à 2 % de chlorure de dodécyltriméthyl-
ammonium dans l'eau et 2,4 litres d'eau à environ 25°C.
30 La dispersion de silice ainsi formée a été transférée dans un dispositif d'addition. On a chargé 1760 g du latex utilisé ci-dessus, à environ 25°C, dans un second dispositif d'addition. La dispersion de silice s'écoulant du dispositif d'addition est entrée en contact et s'est
35 mélangée avec le latex venant du second dispositif d'addition et le mélange entier s'est ensuite écoulé dans un récipient de coagulation équipé d'un agitateur et contenant 6 litres d'une solution à 0,66 % en poids de chlorure de

calcium dans l'eau maintenue à 71°C. Le mélange coagulé a été recueilli, lavé et séché en donnant un Echantillon 4 contenant environ 75 parties de silice pour 100 parties de polymère.

5 L'Echantillon 5 a été préparé de la même façon que l'Echantillon 4, à la différence qu'on a ajouté 27,5 g de silice à un mélange de 25 ml d'une solution à 2 % de chlorure de dodécyltriméthylammonium et 200 ml d'eau à environ 25°C, puis le mélange a été ajouté à 261 g
10 d'un latex contenant environ 19,1 % en poids de polymère styrène-butadiène et coagulé comme indiqué ci-dessus. L'Echantillon 5 contenait environ 55 parties de silice pour 100 parties de polymère.

On a préparé un Echantillon 6 par lente addition de 50 g de silice à un mélange de 50 ml d'une solution à 2 % de chlorure de dodécyltriméthylammonium dans
15 l'eau et 200 ml d'eau à environ 25°C. La dispersion de silice a été ajoutée à 522 g d'un latex à environ 25°C contenant environ 19,1 % en poids de polymère styrène-butadiène, sous lente agitation. Aucune coagulation de
20 ce mélange n'est apparue. Le mélange a été ensuite lentement ajouté à un récipient de coagulation équipé d'un agitateur et contenant 4 litres d'eau renfermant 160 g de chlorure de sodium, en même temps qu'on a ajouté une
25 quantité suffisante de solution contenant 4 % en poids de chlorure de sodium et 0,5 % en poids d'acide sulfurique pour maintenir le pH à 4. La température a été maintenue à 71°C. Le mélange coagulé a été recueilli, lavé et séché en donnant un Echantillon 6 contenant environ
30 50 parties de silice pour 100 parties de polymère.

Des vulcanisats préparés par un mode opératoire analogue à celui de l'exemple 2 possédaient les propriétés recherchées de grande résistance mécanique.

EXEMPLE 4

On a préparé trois échantillons de mélange silice-polymère dans lesquels on a fait varier la quantité de silice.

5 Pour le premier échantillon, on a ajouté lentement 17,5 g de silice, en agitant, à un mélange de 17,5 ml d'une solution à 2 % de DTAC et de 140 ml d'eau à 25°C. On a ajusté le pH à 7,2 par l'addition d'une solution d'hydroxyde de sodium. On a ajusté à 10,5 le pH de 261 g
10 d'un latex à environ 25°C contenant 50 g de polymère styrène-butadiène par l'addition de solution d'hydroxyde de sodium. La dispersion de silice a été lentement ajoutée au latex, et ce mélange a été ajouté sous agitation à 2 litres d'une solution à coaguler contenant 4 % de chlorure de sodium et 0,5 % d'acide sulfurique contenue dans
15 un récipient de coagulation et maintenue à 66°C, en même temps qu'on a ajouté de la solution à coaguler pour maintenir le pH à 4. Le mélange silice-polymère coagulé a été recueilli, lavé et séché, et on a constaté que sa composition
20 était uniforme, sans silice libre aisément éliminable. On a trouvé que la phase aqueuse déchargée du récipient de coagulation était essentiellement claire et ne contenait pas de silice libre.

On a préparé le second échantillon d'une
25 manière similaire en utilisant 25 g de silice dans un mélange de 25 ml de solution de DTAC et de 200 ml d'eau, le pH étant ajusté à 7,5. Comme pour le premier échantillon, le mélange silice-polymère s'est montré uniforme et ne contenait pas de silice libre, et la phase aqueuse dans
30 le récipient de coagulation était essentiellement claire et ne contenait pas de silice libre.

Le troisième échantillon a été préparé d'une manière similaire en utilisant 35 g de silice dans un mélange de 35 ml de solution de DTAC et 280 ml d'eau, le
35 pH étant ajusté à 7,1. Le mélange silice-polymère était uniforme et ne contenait pas de silice libre, et la phase aqueuse contenue dans le récipient de coagulation était claire et ne renfermait pas de silice libre.

Le premier échantillon contenait 35 parties de silice, le deuxième en contenait 50 parties et le troisième en contenait 70 parties, pour 100 parties de polymère.

EXEMPLE 5

5 On a préparé une dispersion de silice par lente addition de 25 g de silice à un mélange de 25 ml de solution à 20 % de DTAC et de 200 ml d'eau à environ 25°C. Le pH de 261 g de latex contenant 50 g de polymère styrène-butadiène a été ajusté à 11,0 par l'addition de
10 solution d'hydroxyde de sodium.

Le latex a été ajouté à la dispersion de silice. Une coagulation a eu lieu, entraînant la formation d'un mélange ressemblant à un gel dans sa totalité. Cela démontre que la dispersion de silice doit être ajoutée au latex.

15 EXEMPLE 6

On a préparé une dispersion de silice par lente addition de 25 g de silice à un mélange de 50 ml de solution à 2 % de DTAC et de 200 ml d'eau à 25°C. La dispersion de silice a été ajoutée lentement et incor-
20 porée à 240 g d'un latex à 25°C contenant environ 50 g de polymère styrène-butadiène et on a ainsi obtenu un mélange stable.

On a préparé un mélange à coaguler en mélangeant 2 litres d'eau, 20 ml d'une solution à 2 % en poids
25 d'un composé polyaminé hydrosoluble (NALCO® 107) et une quantité suffisante d'acide sulfurique pour maintenir le pH à 4. Le mélange à coaguler a été chauffé et maintenu à 66°C et le mélange silice-polymère a été lentement ajouté sous agitation. Bien qu'une coagulation ait eu lieu,
30 il est resté une quantité considérable de silice libre dans la phase aqueuse, montrant que les composés polyaminés hydrosolubles souvent utilisés comme auxiliaires de coagulation ne conviennent pas dans la présente invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'un mélange silice-polymère synthétique, caractérisé en ce qu'il comprend l'ensemble des opérations suivantes :

5 (a) mélange (i) d'environ 7 à environ 15 parties en poids de silice en particules de dimension moyenne allant d'environ 10 à environ 100 nm avec (ii) d'environ 84 à environ 93 parties en poids d'eau et avec (iii) environ 0,1 à environ 1 partie en poids d'un bromure ou chlo-
10 rure d'alkyltriméthylammonium dont le groupe alkyle contient 8 à 20 atomes de carbone, pour un total de 100 parties en poids, ce mélange étant effectué sous agitation à faible vitesse, pour former une dispersion de silice dans l'eau,

15 (b) addition de ladite dispersion de silice à un latex d'un polymère synthétique contenant une dioléfine conjuguée en C_4 à C_6 sous agitation à faible vitesse, le rapport de ladite dispersion de silice audit latex étant choisi de manière qu'il y ait un rapport en poids de la
20 silice au polymère d'environ 25:100 à environ 90:100, ledit latex contenant environ 10 à environ 30 % en poids de polymère renfermant une dioléfine conjuguée,

(c) addition du mélange de (b) à un mélange à coaguler sous agitation, maintenu à une température
25 d'environ 50 à environ 80°C, ledit mélange à coaguler comprenant ou bien un mélange de chlorure de sodium et d'acide sulfurique maintenu à un pH d'environ 3 à environ 4,5 ou bien du chlorure de calcium,

(d) séparation, isolement et séchage du mélange
30 silice-polymère ainsi coagulé.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de silice utilisée dans l'étape (a) va d'environ 8 à environ 12 parties en poids.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport en poids de la silice au polymère dans l'étape (b) va d'environ 30:100 à environ 80:100.
35

4. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que la quantité de bromure ou de chlorure

d'alkyltriméthylammonium est suffisante pour qu'il y en ait environ 2 à environ 4 parties en poids pour 100 parties en poids de silice.

- 5 5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange de l'étape (a) est effectué à une température d'environ 10 à environ 40°C.

- 10 6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le pH de la dispersion de silice dans l'eau venant de l'étape (a) est ajusté à une valeur d'environ 7 à environ 9,5 par l'addition d'une solution aqueuse diluée d'alcali.

7. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le mélange de l'étape (b) est effectué à une température d'environ 10 à environ 50°C.

- 15 8. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que le pH du latex est ajusté à une valeur d'environ 10 à environ 11 par l'addition d'alcali aqueux dilué.