



NUMERO DE PUBLICATION : 1003648A4

NUMERO DE DEPOT : 9000219

Classif. Internat.: C01B C09C C08K

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Date de délivrance : 12 Mai 1992

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 27 Février 1990 à 11h40
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEMICALS LTD
1-21 Muromachi 4-chome Nihonbashi Chuo-ku, TOKYO(JAPON)

représenté(e)s par : OVERATH Philippe, CABINET BEDE, Avenue Antoine Depage, 13 -
B 1050 BRUXELLES.

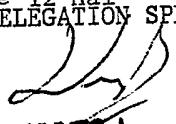
un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PARTICULES SPHERIQUES DE SILICE-ALUMINE AMORPHE ET PROCEDE POUR LEUR PREPARATION.

INVENTEUR(S) : Ogawa Masahide, 2-7 Midoricho 2-chome, Shibata-shi, Niigata-ken (JP); Abe Kiyoshi, 11-19 Midoricho 1-chome, Shibata-shi, Niigata-ken (JP); Suzuki Kazuhiko, 49 Oaza Mikkaichi, Shibata-shi, Niigata-ken (JP); Ogawa Hiroshi, 14-13 Hoshinomiya-cho, Nakajo-machi, Kitakanbara-gun, Niigata-ken (JP)

Priorité(s) 28.02.89 JP JPA 4533089

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 12 Mai 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :


WJTS L
Directeur.

PARTICULES SPHERIQUES DE SILICE-ALUMINE AMORPHE
ET PROCEDE POUR LEUR PREPARATION

1 HISTORIQUE DE L'INVENTION.

(1) DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente invention concerne des particules
sphériques de silice-alumine amorphe ayant une forme
de particule originale et des caractéristiques
souhaitables pour les charges ou les pigments, ainsi
qu'un procédé pour la préparation de celles-ci.

10 (2) DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Les particules sphériques de silice ou d'alumine
amorphe sont utilisées sur une grande échelle comme charge
pour différents films polymères et d'autres résines et
caoutchoucs, comme charge pour des cosmétiques, comme
15 supports pour des parfums et des produits chimiques,
comme charge en chromatographie, etc.

Pour ce qui concerne la production des
particules sphériques de silice-alumine de ce genre,
on connaît déjà un procédé dans lequel la silice-alumine
20 est pulvérisée tandis que le sol ainsi pulvérisé vient
heurter un courant d'air, en fonction des besoins, un
procédé dans lequel un composé organométallique est
hydrolysé et un procédé dans lequel une zéolite
cristalline ayant la forme cubique ou de particule

1 sphérique est neutralisée dans des conditions telles
que la structure cristalline est essentiellement détruite
tandis que la forme des particules est essentiellement
conservée afin d'éliminer le constituant de métal alcalin
5 de la zéolite.

Les particules sphériques de silice-alumine
préparées suivant le procédé précité présentent un
inconvenient en ce que la dimension principale de ces
particules est relativement grossière et que la
10 distribution de la granulométrie est assez large.

Par exemple, si l'on utilise ces particules
sphériques comme charge pour une résine, on rencontre
une difficulté en rapport avec la possibilité de
dispersion dans la résine ou avec la compatibilité avec
15 celle-ci. En effet, si la résine à laquelle ces particules
sphériques de silice-alumine ont été incorporées est
transformée en film et que le film est étiré, il se
produit facilement des vides (espaces vacants) entre
la résine et les particules de charge.

20 Le procédé précité est très intéressant comme
procédé de production de particules de silice amorphe,
mais comme le constituant alumine de la zéolite est
éliminé en grande partie avec le constituant sodique
au moment du traitement acide, le constituant alumine
25 est perdu et les particules présentent une modification
structurelle avec modification importante de l'indice
de réfraction des particules. C'est pourquoi ce procédé
ne convient pas pour la préparation des particules de
silice-alumine amorphe.

30 Le défaut inévitable des particules sphériques
classiques de silice-alumine consiste en ce que les
particules sphériques conservent les caractéristiques
de l'adsorbant amorphe de silice-alumine. Par conséquent,
si les particules sphériques de silice-alumine déjà
35 connues sont incorporées dans une résine, il se produit

- 1 un soufflage lorsque la composition résultante est mise en forme à chaud.

RESUME DE L'INVENTION

- 5 Nous avons découvert que si une zéolite de type P, décrite ci-après, subit un échange d'ions avec un métal bivalent spécifique tel qu'un élément du groupe II du tableau périodique et est ensuite traitée par la chaleur, la zéolite ayant subi l'échange d'ions est
10 facilement rendue amorphe tandis que les particules fortement alcalines sont transformées en particules faiblement alcalines par le traitement d'échange d'ions et que les caractéristiques hygroscopiques de la zéolite sont nettement réduites tandis que les particules sont
15 rendues amorphes par le traitement à chaud et qu'un choix approprié du métal bivalent permet d'adapter l'indice de réfraction à un niveau qui convient pour l'incorporation dans une résine ou produit analogue. Nous avons maintenant mis au point l'invention précitée,
20 basée sur ces découvertes.

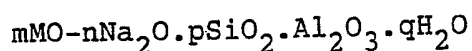
- En effet, la présente invention a pour objet essentiel la préparation de particules sphériques de silice-alumine amorphe ayant une forme de particules
25 sphériques bien définies, une faible hygroscopicité, un indice de réfraction élevé et une distribution de granulométrie étroite, comme cela est souhaitable, ainsi qu'une blancheur poussée, l'invention constituant également un procédé de préparation de ces particules.

- Un autre objet de la présente invention est
30 l'obtention de particules sphériques de silice-alumine amorphe ayant une forme originale de particules et les caractéristiques d'une charge ou d'un pigment, ainsi qu'un procédé pour leur préparation.

- Plus particulièrement et conformément à un
35 aspect de la présente invention, il est prévu un procédé

1 pour la préparation de particules sphériques de silice-
alumine comprenant l'étape de synthétiser des particules
de zéolite ayant un diagramme de diffraction aux rayons
X propre aux zéolites de type P, chaque particule de
5 zéolite ayant une forme sphérique définie dans son
ensemble et une surface striée, l'étape de l'échange
d'au moins une partie d'un ion de métal alcalin dans
les particules de zéolite par un ion de métal bivalent
et, plus particulièrement, de Ca, Mg, Zn, Ba ou Sr et
10 l'étape de traiter à chaud les particules ayant subi
l'échange d'ions à une température comprise entre 200
et 700°C.

Conformément à un autre aspect de la présente
invention, il est prévu des particules sphériques de
15 silice-alumine amorphe ayant une composition chimique
représentée par la formule suivante :



20 dans laquelle M représente au moins un élément
choisi dans le groupe constitué des métaux
bivalents et spécialement de Ca, Mg, Zn, Ba
et Sr, dans laquelle $m + n$ est un nombre égal
à $1,1 \pm 0,2$, tandis que le rapport m/n est
25 compris dans la gamme de 10/0 à 1/9, p est
un nombre égal à $4 \pm 1,5$ et q est un nombre
plus petit que 0,5,

chaque particule ayant une forme sphérique définie dans
son ensemble et une surface striée, dans lesquelles
30 l'absorption d'humidité déterminée après séjour pendant
48 heures à température ambiante dans une humidité
relative de 90% est inférieure à 13% tandis que l'indice
de réfraction peut avoir une valeur de 1,48 à 1,61.

La présente invention est basée sur la
35 découverte que, parmi les différentes zéolites, la zéolite

1 de type P a pour propriété exceptionnelle que, si ses
ions sodium peuvent être échangés par un ion métallique
et si la zéolite ayant subi l'échange d'ions est traitée
à chaud, la zéolite est facilement rendue amorphe tandis
5 que l'hygroscopicité peut être contrôlée simultanément
et maintenue à un niveau très faible.

Comme la zéolite de type P servant de matière
première comprend un constituant sodique dans la structure
de la molécule, une dispersion aqueuse à 5% de cette
10 zéolite a un pH élevé d'environ 11, et la zéolite présente
une alcalinité élevée. Conformément à la présente
invention, si l'on effectue un échange des ions sodium
par un ion de métal bivalent, on obtient une dispersion
aqueuse semblable dont le pH a une valeur comprise entre
15 7 et 9, et il est évident que la zéolite est transformée
en un produit faiblement alcalin par cet échange d'ions.
Par conséquent si les particules de silice-alumine amorphe
de la présente invention sont incorporées à une résine
ou substance analogue, la détérioration de la résine
20 ou substance analogue est maîtrisée de manière remarquable
et la stabilité de la composition de résine obtenue est
nettement améliorée. Cette tendance est spécialement
avantageuse lorsque les particules sont incorporées sous
forme de charge dans une résine facilement hydrolysable
25 telle qu'un polyester ou un polyamide ou encore une charge
pour papier, un support chimique pour l'agriculture,
un additif aux cosmétiques ou un additif aux peintures.

La seconde caractéristique des particules
sphériques de silice-alumine amorphe propres à la présente
30 invention consiste en ce que l'hygroscopicité est
contrôlée et maintenue à un niveau bien inférieur à celui
de la zéolite classique ou d'une charge classique de
silice-alumine amorphe. L'hygroscopicité de la
silice-alumine classique est due à l'activité de surface
35 élevée de celle-ci et l'hygroscopicité de la zéolite

1 classique est due à la présence de pores très fins qui
sont une caractéristique inhérente aux tectoalumino-
silicates. La raison pour laquelle les particules de
silice-alumine amorphe de la présente invention présentent
5 seulement une faible hygroscopicité est supposée être
le fait que la destruction du tectoaluminosilicate est
réalisée sans augmentation de la surface spécifique au
moment de l'échange d'ions, tandis que le traitement
à chaud provoque l'obturation des fins pores précités.

10 La troisième caractéristique des particules
sphériques de silice-alumine amorphe consiste en ce que
l'indice de réfraction est augmenté parce que le
constituant sodique subit un échange d'ions avec un
constituant de métal bivalent, si bien que l'on atteint
15 une valeur de 1,48 à 1,63 et, plus particulièrement,
de 1,49 à 1,53. La zéolite de type P utilisée comme
matière première de la présente invention présente un
indice de réfraction inférieur à 1,48 mais, si cette
zéolite de type P subit un échange d'ions, l'indice de
20 réfraction est élevé jusqu'à une valeur correspondant
à l'indice de réfraction d'une résine dans laquelle la
zéolite ayant subi l'échange d'ions doit être incorporée
tout en maintenant l'état amorphe. D'autre part et
conformément à la présente invention, si l'on choisit
25 de manière appropriée le type de métal bivalent, l'indice
de réfraction peut facilement être adapté à toute valeur
souhaitable.

La silice-alumine amorphe de la présente
invention est caractérisée en outre par le fait que les
30 différentes particules ont une forme sphérique bien
définie dans leur ensemble et une surface striée.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES.

La figure 1 constitue une micrographie
35 électronique (grossissement 10.000 fois) de particules

1 de silice-alumine amorphe (échantillons 1-2) de la présente invention.

La figure 2 est une micrographie électronique (grossissement 10.000 fois) de particules (échantillons 5 1-0) de particules de zéolite de type P utilisées comme matière première.

La figure 3 représente un diagramme de réfraction aux rayons X ($\text{Cu-}\alpha$) des particules sphériques de silice-alumine amorphe représentées à la figure 1.

10 La figure 4 est un diagramme de réfraction aux rayons X ($\text{Cu-}\alpha$) de particules de zéolite de type P représentées à la figure 2.

DESCRIPTION DETAILLEE DES MODES DE REALISATION PREFERES

15 La présente invention sera maintenant décrite en détail.

MATIERES PREMIERES

Pour la préparation des particules sphériques 20 de silice-alumine amorphe de la présente invention on prépare tout d'abord des particules de zéolite ayant un diagramme de diffraction aux rayons X propre aux zéolites de type P, chaque particule ayant une forme définie de particule sphérique et une surface striée satinée.

25 La zéolite de type P ayant cette forme de particule est préparée en mélangeant du silicate de sodium à un gel d'acide silicique activé ou un sol de silice à du métakaolin, de l'aluminate de sodium ou un sol d'alumine et de l'hydroxyde de sodium dans les conditions 30 décrites ci-après, afin d'obtenir un gel d'alumino-silicate de métal alcalin, en homogénéisant le gel et en cristallisant celui-ci à une température de 80 à 200°C sous pression atmosphérique ou dans des conditions de réaction hydrothermales.

1 CONDITIONS DE MELANGE

	Rapport des constituants	Rapport molaire	Rapport molaire préfééré
5	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,2 à 8	0,5 à 2,0
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3 à 2	4 à 10
	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	20 à 200	30 à 100

10 La zéolite ainsi formée est lavée à l'eau et, après traitement de classification pour obtenir une granulométrie prédéterminée, cette zéolite est soumise à un traitement d'échange d'ions.

15 Un exemple de composition chimique de zéolite de type P servant de matière première est donné par la formule suivante :

20
$$k\text{Na}_2\text{O} \cdot p\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot q'\text{H}_2\text{O}$$
 dans laquelle k est un nombre égal à $1,1 \pm 0,2$.
p est un nombre égal à $4 \pm 1,5$ et q' est un nombre plus petit que 1,0.

TRAITEMENT D'ECHANGE D'IONS.

25 On peut utiliser avantageusement comme métal bivalent des métaux du groupe II du tableau périodique, Ca, Mg, Zn, Ba et Sr pour ce qui concerne la blancheur. Toutefois, d'autres métaux tels que Cu, Sn, Fe, Ni et Cr peuvent également être utilisés. Pour le traitement d'échange d'ions on utilise une solution aqueuse d'un sel soluble dans l'eau d'un métal précité, par exemple
30 un chlorure, un nitrate ou un sulfate et la solution de sel métallique est mise en contact avec la zéolite de type P.

35 Pour le traitement d'échange d'ions on peut adopter un procédé dans lequel la solution aqueuse du sel métallique et la zéolite de type P sont agitées à

- 1 l'état de suspension aqueuse, ou un procédé dans lequel
la zéolite de type P est mise au contact de la solution
aqueuse de sel métallique dans un lit fixe ou un lit
fluidisé. Ce contact peut être réalisé en une phase ou
5 en plusieurs phases et de manière continue ou discontinue.

Il est indispensable que l'échange d'ions soit
effectué de façon à ce qu'au moins 10 moles % et, plus
particulièrement, au moins 30 moles % du constituant
Na₂O de la zéolite de type P soit remplacées par MO (où
10 M représente un métal bivalent). A cet effet, il est
préférable que la quantité de sel métallique utilisée
dans la solution de sel métallique pour ce traitement
soit d'au moins 0,5 mole et, plus particulièrement, d'au
moins 1,0 mole par mole de Na₂O dans la zéolite de type
15 P et que la concentration initiale de la solution aqueuse
de sel métallique soit de 10 à 40% en poids et plus
particulièrement de 20 à 50% en poids. Il est également
préférable que la température de contact soit de 20 à
100°C et, plus particulièrement, de 30 à 70°C. Il est
20 évident que, à une température plus élevée, la durée
du traitement d'échange peut être raccourcie. La durée
de contact dépend de la température ou du rapport
d'échange mais la durée de contact est généralement
comprise, de préférence, entre 0,5 et 3 heures.

- 25 Après le traitement d'échange d'ions, la zéolite
ayant subi l'échange d'ions est soumise à une séparation
solide/liquide, est lavée à l'eau, est séchée ou est
pulvérisée suivant les besoins, puis est soumise au
traitement thermique décrit ci-après.

30

TRAITEMENT THERMIQUE

- La zéolite ayant subi l'échange d'ions subit
un traitement thermique. Ce traitement est effectué dans
des conditions telles que la zéolite ayant subi l'échange
35 d'ions est rendue essentiellement amorphe. La température

1 du traitement thermique dépend du rapport d'échange et
de la nature du sel métallique, mais cette température
est généralement comprise entre 200 et 700°C et, de
préférence, entre 300 et 500°C. D'une manière générale,
5 plus le métal utilisé est lourd et plus la zéolite peut
être rendue amorphe à une température relativement faible.

Le traitement thermique peut être effectué
en lit fixe, en lit mobile ou en lit fluidisé et il suffit
que ce traitement dure de 0,5 à 5 heures.

10 Le produit ainsi traité est pulvérisé ou broyé
et, si nécessaire, une classification est réalisée pour
obtenir le produit de la présente invention.

PARTICULES SPHERIQUES DE SILICE-ALUMINE AMORPHE

15 Chaque particule sphérique de silice-alumine
amorphe de la présente invention présente une forme
sphérique bien définie, proche de celle d'une sphère
parfaite, et une surface striée de type satiné. De
préférence, la dimension principale des particules
20 (dimension déterminée par microscopie électronique)
est comprise entre 0,2 et 30 μm et, plus particulièrement,
entre 0,3 et 10 μm . Dans chaque particule, en effet,
la circularité (A), définie par la formule suivante

$$25 \quad A = \frac{\sqrt{r_1 \cdot r_2}}{r_1} \quad (1)$$

30 dans laquelle r_1 représente le rayon du cercle
circonsrit du contour de la particule obtenue
par micrographie électronique et r_2 représente
le rayon du contour de la particule obtenue
par micrographie électronique
est comprise entre 0,90 et 1, et plus particulièrement
entre 0,95 et 1,0, tandis que le degré de striure (B)
35 représenté par la formule suivante

1

$$B = \frac{\Delta t}{r_1} \times 100 \quad (2)$$

5

10 dans laquelle Δt représente la profondeur entre le pic et la fosse dans la direction radiale de la dentelure sur le contour de la micrographie électronique de la particule est compris entre 1 et 10% et, plus particulièrement, entre 1,5 et 5%.

15 La circularité (A) est un indice représentatif du degré de sphéricité et le degré de striure est un indice représentatif du degré de striure de type satiné de la surface de la particule.

20 Le fait que la circularité (A) est comprise dans les limites précitées signifie que les différentes particules ont une forme très proche de celle d'une sphère parfaite et que, par suite de cette caractéristique, les particules présentent une bonne fluidité et une densité en vrac élevées comme la poudre, et que les
25 particules procurent une excellente fluidité et une densité en vrac élevée à une résine et produit analogue et une excellente dispersibilité dans une résine et un produit analogue.

30 Si le degré de striure (B) est compris dans les limites précitées, c'est-à-dire dans le cas où les particules présentent une surface striée de type satiné, si ces particules sont incorporées dans une résine et si cette résine est transformée en un film étiré, comme les particules sont accrochées mutuellement les unes
35 aux autres par les surfaces striées, la formation d'yeux

1 de poisson" est contrôlée et, lorsque le film étiré est
soumis à un traitement de surface, l'effet est
spécialement mis en évidence si bien que la formation
de vide est contrôlée et que l'on obtient un film
5 présentant une excellente transparence. D'autre part,
et comme décrit ci-après, l'indice de réfraction des
particules de la présente invention est très proche de
celui de différentes résines auxquelles les particules
sont incorporées et, par conséquent, la transparence
10 des résines n'est pas diminuée par l'incorporation de
ces particules. De plus, les particules de la présente
invention ont une excellente aptitude à servir de support
pour des produits chimiques, agricoles, et d'autres
encore.

15 Si le degré de striure (B) est trop faible
et inférieur à la gamme précitée, la compatibilité avec
les résines tend à diminuer et, si le degré de striure
(B) dépasse la gamme précitée, la solidité des particules
est automatiquement diminuée et l'abrasion d'un appareil
20 ou élément analogue venant en contact avec les particules
tend à augmenter.

Dans la présente invention, si la granulométrie
principale des particules de silice-alumine amorphe
dépasse $30\text{ }\mu\text{m}$, les particules ne conviennent plus comme
25 charge pour les résines. Si la granulométrie principale
est inférieure à $0,2\text{ }\mu\text{m}$, il se produit une agglomération
secondaire et l'on n'obtient plus de bons résultats.

Dans la présente invention, il ne se produit
aucune perte du composant alumine pendant la préparation
30 décrite ci-dessus et, par conséquent, le rapport molaire
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ des particules de la présente invention est
au moins égal à celui de la zéolite de type P servant
de matière première et est compris dans la gamme de 2,5
à 4,5 et, plus particulièrement, de 3 à 4,5. Afin
35 d'obtenir la structure amorphe et d'augmenter l'indice

1 de réfraction, il est indispensable que le rapport
d'échange du métal bivalent ($m/m+n$) soit d'au moins 20%
et, plus particulièrement, d'au moins 40%.

L'indice de réfraction des particules de silice-
5 alumine amorphe de la présente invention est généralement
compris dans la gamme de 1,48 à 1,63 et, plus
particulièrement, dans la gamme de 1,49 à 1,53, et cet
indice de réfraction est proche de celui de différentes
résines telles que la résine métacrylique, l'alcool
10 polyvinylique (PVA), le nylon, le polyéthylène linéaire
à faible densité (LLDPE), le polyéthylène à faible
densité, le polyéthylène à haute densité (HDPE), le
polypropylène (PP), un copolymère d'acétate de vinyle
et d'éthylène (EVA) et une résine de chlorure de vinyle
15 (pVC), comme l'indique le tableau A.

TABLEAU A

20	Composé de résine organique	Indice de réfraction n (-)
	polyamide (nylon)	1,53
	résine méthacrylique	1,49
	PVA	1,50
25	LLDPE	1,51
	LDPE	1,51
	HDPE	1,54
	PP	1,49
	EVA	1,498
30	PVC	1,53

D'autre part, les surfaces spécifiques BET
des particules de silice-alumine amorphe de la présente
invention ne dépassent pas 50 m²/g et l'activité
35 superficielle est faible, tandis que les particules ne

1 subissent que peu d'influence atmosphérique. Les
particules sphériques ayant subi un échange d'ions avec
un métal bivalent présentent une excellente blancheur
et cette blancheur, mesurée par la méthode de réflexion
5 de Hunter, est d'au moins 95%.

Les particules de silice-alumine amorphe de
la présente invention peuvent être enduites ou subir
un traitement de surface avec un oxyde organique tel
que oxyde de titane, oxyde de silicium, oxyde de
10 zirconium, oxyde de zinc, oxyde de baryum, oxyde de
magnésium ou oxyde de calcium, un silane, un agent de
couplage du titane ou du zirconium ou un acide gras,
un acide de résine ou un dérivé de celui-ci tel qu'un
savon, un amide ou un ester.

15

UTILISATIONS

Les particules de silice-alumine amorphe de
la présente invention peuvent être incorporées à
différentes résines comme, par exemple, des résines
20 oléfiniques telles que le polypropylène, le polyéthylène,
un copolymère cristallin de propylène/éthylène, un
copolymère d'oléfine réticulée par ions et un copolymère
d'acétate de vinyle/éthylène, des polyesters thermo-
plastiques tels que le téréphtalate de polyéthylène et
25 le téréphtalate de polybutylène, des polyamides comme
de nylon 6 et le nylon 6,6, des résines chlorées telles
que la résine de chlorure de vinyle et une résine de
chlorure de vinylidène, des polycarbonates, des
polysulfones et des résines thermoplastiques telles qu'une
30 résine de polyacétal, et peuvent être utilisées pour
obtenir des caractéristiques de glissement et
d'antiblocage pour préparer des particules moulées de
résine telles que des films à étirage biaxial. Dans le
cas des polyamides et des polyesters, les particules
35 de silice-alumine amorphe peuvent être ajoutées avant

1 la polymérisation.

D'autre part, les particules de silice-alumine amorphe de la présente invention peuvent être utilisées comme charge ou renfort pour une résine de moulage
5 thermodurcissable ou une peinture formant un enduit et comme substrat céramique.

D'autre part, les particules sphériques amorphes de la présente invention peuvent être utilisées comme charge interne ou comme charge d'enduction pour différents
10 papiers.

De plus, les particules sphériques amorphes peuvent être utilisées comme matières premières pour des cosmétiques tels que des bases de poudres, des bases de liquides (pâtes), des poudres et crèmes pour bébés,
15 comme matériaux abrasifs ou comme bases de poudres dentaires et comme supports pour des médicaments, des produits chimiques agricoles, des parfums et des agents aromatiques. De plus, les particules sphériques amorphes peuvent être utilisées comme supports pour différentes
20 chromatographies ou comme additifs aux peintures.

La présente invention sera maintenant décrite en détail en se référant aux exemples suivants, qui ne limitent en aucune manière l'objet de la présente invention.

25

EXEMPLE 1.

Les particules de silice-alumine amorphe de type calcique propres à la présente invention sont préparées en utilisant comme matière première la zéolite
30 de type P synthétisée suivant le procédé décrit ci-après. Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 1.

SYNTHESE DE LA ZEOLITE DE DEPART DE TYPE P.

On utilise du silicate de sodium du commerce
35 n° 3 (silicate de sodium, SiO_2 = 27% en poids, Na_2O = 9%

1 en poids), de l'aluminate de sodium ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 22,5\%$ en
poids, $\text{Na}_2\text{O} = 15,5\%$ en poids) et de la soude caustique
pour préparer une solution diluée de silicate de sodium
et une solution diluée d'aluminate de sodium avec les
5 rapports molaires suivants, si bien que la quantité totale
est de 19 kg :

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 0,8 \\ \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 8,0 \text{ et} \\ 10 \quad \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} &= 70. \end{aligned}$$

On mélange lentement, avec agitation, dans
un récipient en acier inoxydable ayant une capacité
interne d'environ 25 litres, 8,2 kg de la solution diluée
15 de silicate de sodium et 7,8 kg de la solution diluée
d'aluminate de sodium afin d'obtenir un alumino-silicate
de métal alcalin homogène dans son ensemble. La
température est ensuite portée à 90°C avec agitation
énergique de l'alumino-silicate de métal alcalin et le
20 gel est maintenu à cette température pendant 48 heures
pour effectuer la cristallisation.

On effectue ensuite une filtration et un lavage
à l'eau pour obtenir environ 1,8 kg d'un gâteau de zéolite
de type P ayant une teneur en matières solides de 39%.
25 On ajoute de l'eau au gâteau, si bien que la concentration
de matières solides atteint 20% et que les matières
solides sont suffisamment dispersées. On réalise plusieurs
fois une classification en utilisant un cyclone à liquide
de petite dimension pour obtenir une suspension qui doit
30 servir de matière première pour la présente invention.

La micrographie électronique du produit
(échantillon 1-0) obtenue en séchant cette matière
première est représentée à la figure 2, et le diagramme
de réfraction aux rayons X de ce produit sec est
35 représenté à la figure 4.

1 PARTICULES DE SILICE-ALUMINE AMORPHE DE TYPE CALCIQUE

Un becher ayant une capacité d'un litre reçoit 500 g de la suspension de base décrite ci-dessus et on porte la température à 40°C dans un bain-marie. On ajoute ensuite du chlorure de calcium (réactif extra-pur fourni par Wako Junyaku) à la suspension à raison de 0,5, 1,0 ou 2 moles par mole du constituant NaO_2 contenu dans la zéolite de type P et ce mélange est agité pendant une heure. La liqueur-mère est séparée par filtration sous vide. Le résidu est lavé à l'eau et séché à 80°C pendant 24 heures, puis la matière solide est pulvérisée dans un mortier et est traitée à chaud entre 300 et 400°C dans une four électrique de petite dimension. On prépare ainsi les échantillons 1-1 à 1-7.

15 Les caractéristiques des différents échantillons sont déterminées par les méthodes suivantes.

(1) Densité en vrac.

La densité en vrac est déterminée suivant la méthode JIS K-6220-6-8.

20 (2) Surface spécifique

La surface spécifique est mesurée par la méthode BET en utilisant les séries Sorptonatic 1800 fournies par Carlo-Erba.

(3) Blancheur

25 La blancheur est mesurée suivant la méthode JIS P-8123.

(4) Valeur du pH

La valeur du pH d'une suspension à 5% est mesurée d'après la méthode JIS K-5101-24A.

30 (5) Granulométrie des particules, déterminée au microscope électronique.

Une quantité appropriée de poudre fine de l'échantillon est placée sur une plaquette métallique, est suffisamment dispersée et est enduite par un métal au moyen d'un appareil de revêtement de métal (modèle

35

1 à projection d'ions E-101, fourni par Hitachi), pour
obtenir un échantillon à projeter. Ensuite, conformément
au procédé habituel, on réalise plusieurs micrographies
électroniques avec différents champs de vision en
5 utilisant un microscope électronique à balayage (modèle
S-570, fourni par Hitachi). Des particules typiques ont
été choisies parmi les images des particules sphériques
dans les champs de vision, et les diamètres des images
de particules sphériques ont été mesurées en utilisant
10 une échelle pour déterminer la granulométrie principale
des particules.

(6) Composition chimique

On a analysé et mesuré la perte au feu (Ig-
loss), le dioxyde de silicium (SiO_2), l'oxyde d'aluminium
15 (Al_2O_3) et l'oxyde de sodium (Na_2O) suivant la méthode
JIS M-8852. D'autre part, les teneurs en Ca, Mg, Zn et
analogues ont été déterminées par spectroscopie atomique.

(7) Absorption d'humidité

On introduit environ 1 g de l'échantillon dans
20 un flacon de pesage de 40 mm x 40 mm dont le poids a
été mesuré à l'avance et l'échantillon est séché pendant
3 heures dans une étuve électrique thermostatisée
maintenue à 150°C et est ensuite mis à refroidir
naturellement dans un dessiccateur. Le poids de
25 l'échantillon est mesuré avec précision et celui-ci est
placé dans un dessiccateur dans lequel l'humidité relative
est réglée à 90% au moyen d'acide sulfurique. Après 48
heures, l'augmentation de poids est mesurée pour obtenir
l'absorption d'humidité.

30 (8) Granulométrie moyenne.

On place 1 g de l'échantillon dans un becher
d'une capacité de 200 ml et on ajoute 150 ml d'eau
désionisée, puis l'échantillon est dispersé pendant 2
minutes avec agitation par ondes ultrasoniques. La
35 dispersion est mesurée dans un tube de 50 μm d'ouverture,

1 avec un compteur Coulter (module TAI). La granulométrie
moyenne est déterminée d'après la courbe de distribution
cumulée.

(9) Diffractométrie aux rayons X.

5 La diffractométrie aux rayons X est effectuée
en utilisant un appareil de diffraction aux rayons X
comprenant un goniomètre PMG-G2 et un compteur ECP-D2.

(10) Indice de réfraction.

On prépare un solvant (α -bromonaphtalène/
10 kérosène) dont l'indice de réfraction a été déterminé
par mesure avec un réfractomètre de Abbe. Plusieurs
milligrammes de poudre de l'échantillon sont placés sur
une plaquette de verre, suivant la méthode par immersion
dans l'huile de Larsen décrite ci-après, et une goutte
15 de solvant ayant l'indice de réfraction connu est ajoutée
à l'échantillon de poudre. Un couvre-objet en verre est
déposé et l'échantillon de poudre est suffisamment
imprégné de solvant. Ensuite, on détermine l'indice de
réfraction en observant le déplacement de la ligne de
20 Backe au moyen d'un microscope optique.

METHODE PAR IMMERSION DANS L'HUILE DE LARSEN.

Lorsqu'une poudre est immergée dans un liquide
et qu'on observe la lumière transmise au microscope
25 optique, la limite entre la poudre et le liquide a un
aspect scintillant. Cette limite scintillante est appelée
"ligne de Becke". Si le cylindre du microscope est
déplacé verticalement, cette ligne de Becke se déplace.
D'autre part, si le cylindre est déplacé vers le bas,
30 la ligne brillante se déplace vers le côté intérieur
de la particule et la particule devient brillante. Lorsque
le cylindre est soulevé, la ligne brillante est déplacée
vers l'extérieur et la particule devient obscure. Dans
ce cas, l'indice de réfraction du liquide est considéré
35 comme supérieur à celui de la poudre. Si l'indice de

- 1 réfraction de la poudre est supérieur à celui du liquide,
le phénomène inverse est observé. Par conséquent, si
la mesure est effectuée en utilisant des liquides
appropriés et deux liquides ayant des indices de
- 5 réfraction respectivement supérieur et inférieur à celui
de la poudre, la valeur intermédiaire entre les indices
de réfraction des deux liquides est considérée comme
étant l'indice de réfraction de la poudre.

TABLEAU 1

Exemple n°	<u>1-0</u>	<u>1-1</u>	<u>1-2</u>	<u>1-3</u>	<u>1-4</u>	<u>1-5</u>	<u>1-6</u>
Métal d'échange		Ca	Ca	Ca	Ca	Ca	Ca
Quantité échangée (rapport molaire)	0	0.5	1.0	2.0	0.5	1.0	2.0
Température de traitement thermique (°C)	80	300	300	300	400	400	400
Densité en vrac (g/ml)	0.64	0.75	0.74	0.73	0.76	0.76	0.77
Surface spécifique (m ² /g)	-	47	29	27	-	24	-
Blancheur (méthode Hunter) (%)	95	96	96	96	95	96	95
pH (25°C)	11.2	8.50	8.61	8.73	8.7	8.6	8.7
Granulométrie au microscope électronique (µm)	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3
Granulométrie moyenne (D ₅₀) (µm)	3.10	2.89	2.85	2.82	2.86	2.75	2.73
Absorption d'humidité (%)	23.1	5.4	3.4	3.3	3.9	3.4	3.2
Indice de réfraction	1.478	1.493	1.499	1.502	1.499	1.502	1.510
Forme cristalline	Essentielle-						
	Zéolite de ment						
	type P	amorphe	amorphe	amorphe	amorphe	amorphe	amorphe
Composition chimique (% en poids) basée sur le produit séché à 110°C							
perte au feu	9.14	3.75	3.95	3.14	3.24	2.98	3.11
SiO ₂	51.71	54.74	54.56	54.95	-	-	-
Al ₂ O ₃	24.65	26.13	25.91	26.02	-	-	-
Na ₂ O	14.50	10.18	8.48	8.11	-	-	-
métal d'échange	-	4.89	6.74	7.26	-	-	-

1 EXEMPLE 2

On prépare des particules de silice-alumine amorphe des types au baryum, au zinc, au magnésium et au strontium conformément à la présente invention en utilisant les échantillons 1-2 de la manière déjà décrite à propos de l'exemple 1. On obtient ainsi les résultats représentés au tableau 2.

TABLEAU 2

Exemple n°	1-0	2-1	2-2	2-3	2-4
Métal d'échange		Ba	Zn	Mg	Sr
Quantité échangée (rapport molaire)	0	1.0	1.0	1.0	1.0
Température de traitement thermique (°C)	80	400	400	400	400
Densité en vrac (g/ml)	0.64	0.76	0.73	0.68	0.77
Surface spécifique (m²/g)	-	17	38	43	31
Blancheur (méthode Hunter) (%)	95	97	97	96	96
pH (25°C)	11.2	8.10	8.23	9.79	8.70
Granulométrie au microscope électronique (µm)	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3
Granulométrie moyenne (D ₅₀) (µm)	3.10	2.90	2.88	3.14	3.06
Absorption d'humidité (%)	23.1	2.7	3.0	8.5	3.2
Indice de réfraction	1.478	1.518	1.497	1.485	1.502
Forme cristalline	Zéolite de type p	amorphe	amorphe	Essentielle-ment amorphe	amorphe
Composition chimique (% en poids) basée sur le produit séché à 110°C					
perte au feu	9.14	2.97	2.88	3.54	3.72
SiO ₂	51.71	52.73	53.63	54.63	50.57
Al ₂ O ₃	24.65	25.63	25.30	26.18	24.27
Na ₂ O	14.50	4.64	8.69	12.90	7.09
métal d'échange	-	13.47	9.24	2.48	13.96

1 EXEMPLE 3

Des particules de silice-alumine amorphe des types au calcium, au baryum et au zinc ont été préparées de la manière déjà décrite à propos de l'exemple 1, sauf
5 que la composition de la zéolite de type P servant de matière première a été modifiée de la manière suivante (échantillon 3-0). Les résultats obtenus sont représentés au tableau 3.

Composition (rapport molaire) de la zéolite type P :

10 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,7$
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8,0$
 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 90.$

TABLEAU 3

Exemple n°	3-0	3-1	3-2	3-3
Métal d'échange	-	Ca	Ba	Zn
Quantité échangée (rapport molaire)	-	1.0	1.0	1.0
Température de traitement thermique (°C)	(80)	400	400	400
Densité en vrac (g/ml)	0.79	0.94	0.97	0.92
Surface spécifique (m²/g)	-	20	19	32
Blancheur (méthode Hunter) (%)	95.4	96.3	97.1	96.8
pH (25°C)	11.0	8.4	7.9	8.2
Granulométrie au microscope électronique (µm)	5~7	5~7	5~7	5~7
Granulométrie moyenne (D ₅₀) (µm)	6.8	6.5	6.3	6.6
Absorption d'humidité (%)	1.2	3.4	3.1	3.8
Indice de réfraction	1.478	1.502	1.521	1.500
Forme cristalline	Zéolite de type P	amorphe	amorphe	amorphe
Composition chimique (% en poids) basée sur le produit séché à 110°C	9.06	3.25	2.84	3.01
perte au feu	53.10	55.46	53.67	54.33
SiO ₂	23.87	25.78	25.13	24.86
Al ₂ O ₃	14.01	8.80	4.93	8.73
Na ₂ O	-	6.52	13.09	8.99
métal d'échange				

1 EXEMPLE 4

On prépare des particules de silice-alumine amorphe des types au calcium, au baryum et au zinc de la manière déjà décrite à propos de l'exemple 1, sauf que
5 l'on prépare une zéolite de type P ayant la composition décrite ci-dessous en utilisant comme composant d'acide silicique un gel d'acide silicique activé constitué de fines particules obtenues en traitant par l'acide une
argile activée produite par Nakajo, Niigata Prefecture,
10 Japon, qui est une argile du groupe smectite, ladite zéolite de type P servant de matière première. Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 4.

Composition (rapport molaire de la zéolite type P servant
15 de matière

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,55$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,0$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 65$$

TABLEAU 4

Exemple n°	4-0	4-1	4-2	4-3
Métal d'échange	-	Ba	Ba	Zn
Quantité échangée (rapport molaire)	-	1.0	1.0	1.0
Température de traitement thermique (°C)	(80)	400	400	400
Densité en vrac (g/ml)	0.51	0.62	0.68	0.67
Surface spécifique (m ² /g)	-	44	26	39
Blancheur (méthode Hunter) (%)	95.4	96.2	97.3	97.1
pH (25°C)	11.2	8.6	8.1	8.3
Granulométrie au microscope électronique (µm)	1~2	1~2	1~2	1~2
Granulométrie moyenne (D ₅₀) (µm)	2.10	1.81	1.80	1.94
Absorption d'humidité (%)	22.7	3.4	2.7	3.1
Indice de réfraction	1.483	1.497	1.512	1.497
Forme cristalline	Zéolite de type P	amorphe	amorphe	amorphe
Composition chimique (% en poids) basée sur le produit séché à 110°C				
perte au feu	8.51	2.78	3.02	3.40
SiO ₂	52.36	55.21	53.06	54.30
Al ₂ O ₃	24.38	26.57	25.33	25.06
Na ₂ O	14.59	8.22	4.70	8.04
métal d'échange	-	7.02	13.88	10.12

1 EXEMPLE 5

Un becher d'une capacité de 2 litres reçoit une charge de 200 g de particules de silice-alumine amorphe du type calcique provenant de l'échantillon 1-2 préparé à l'exemple 1 ainsi qu'un litre d'eau, et le mélange est chauffé avec agitation à 60°C.

On ajoute ensuite simultanément, 200 g de sulfate de titane ayant une concentration de 5% en poids exprimé en TiO_2 et une solution aqueuse de NaOH à 10% en poids à la suspension ainsi formée, pendant une période de 2 heures, tout en maintenant le pH à une valeur de 8,5.

Le mélange subit ensuite une agitation et un vieillissement dans cet état durant 1 heures et la liqueur-mère est séparée en filtrant avec aspiration, puis le solide résiduel est lavé suffisamment à l'eau et séché à 110°C.

La poudre sèche ainsi obtenue est pulvérisée dans un mortier et traitée à 800°C pendant 2 heures dans un four électrique, pour obtenir des particules sphériques de silice-alumine amorphe de type calcique recouvertes d'oxyde de titane (échantillon 5-1). L'échantillon ainsi obtenu est vérifié de la manière déjà décrite à propos de l'exemple 1. Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 5.

EXEMPLE 6

Un becher d'une capacité de 1 litre reçoit une charge de 200 g de particules de silice-alumine amorphe au baryum provenant de l'échantillon 2-1 préparé à l'exemple 2 et 400 ml d'eau, puis le mélange est agité pour obtenir une suspension homogène. On ajoute à la suspension de l'hydroxyde de baryum à raison de 10% en poids exprimés en BaO rapportés aux matières solides de la suspension. Le mélange est agité pendant une heure à 80°C.

1 Le mélange est ensuite séché dans une étuve
à 110°C. La matière solide sèche est pulvérisée dans
un mortier et traitée à 800°C pendant 2 heures pour
obtenir des particules sphériques de silice-alumine
5 enduites d'oxyde de baryum (échantillon 6-1). Les
résultats obtenus sont indiqués au tableau 5.

EXEMPLE 7

10 Un becher ayant une capacité de 2 litres reçoit
une charge de 200 g de particules de type calcique
provenant de l'échantillon 1-2 préparé à l'exemple 1
et 800 ml d'eau et l'on prépare une suspension homogène
de la manière déjà décrite à propos de l'exemple 6.

15 On ajoute alors graduellement à la suspension
30 g de silice du commerce finement divisée, du carbone
blanc (Mizukasil^(R) P-527 fourni par Mizusawa Industrial
Chemicals, Ltd.) et le mélange est agité pendant 30
minutes.

20 On ajoute ensuite progressivement à la solution
et avec agitation 96 g de lait de chaux, de façon à ce que
la concentration de la dispersion soit de 7,9 g/100 ml
de CaO, puis la dispersion est traitée pendant 2 heures
à 90°C.

25 Ensuite, la liqueur-mère est séparée en filtrant
avec aspiration et le gâteau est séché directement dans
une étuve à 110°C, est pulvérisé dans un mortier et est
traité à 300°C pendant 2 heures pour obtenir des
particules sphériques de silice-alumine amorphe de type
calcique recouvertes de silicate de calcium (échantillon
30 7-1). Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 5.

TABEAU 5

Exemple n°	<u>5-1</u>	<u>6-1</u>	<u>7-1</u>
Métal d'échange	Ca	Ba	Ca
Quantité échangée (rapport molaire)	-	-	-
Température de traitement thermique (°C)	800	800	300
Densité en vrac (g/ml)	0.72	0.80	0.36
Surface spécifique (m²/g)	-	-	48
Blancheur (méthode Hunter) (%)	97	97	98
pH (25°C)	8.6	7.7	9.8
Granulométrie au microscope électronique (µm)	2~3	2~3	2~3
Granulométrie moyenne (D ₅₀) (µm)	2.89	3.62	3.08
Absorption d'humidité (%)	-	-	8.8
Indice de réfraction	1.625	1.624	1.481
Forme cristalline	Zéolite de type P	amorphe	léger pic de Ca-Si
Composition chimique (% en poids) basée sur le produit séché à 110°C			
perte au feu	1.21	1.04	3.31
SiO ₂	54.90	50.16	58.01
Al ₂ O ₃	26.09	24.36	22.23
Na ₂ O	7.12	3.21	7.20
métal d'échange	6.03	21.23	9.06

1 EXEMPLE COMPARATIF

- Une zéolite de type A, disponible dans le commerce, une zéolite de type X et une zéolite de type Y ont subi un échange d'ions par le calcium et un traitement thermique de la manière décrite à l'exemple 1, de façon à obtenir les échantillons H-1 à H-6. Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 6.

TABEAU 6

Exemple n°	H-1 type A	H-2 type A	H-3 type A	H-4 type X	H-5 type Y	H-6 type X
Métal d'échange	-	Ca	Ca	Ca	Ca	Zn
Quantité échangée (rapport molaire)	0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0
Température de traitement thermique (°C)	80	300	500	500	500	500
Densité en vrac (g/ml)	-	0.51	0.46	0.45	0.41	0.47
Surface spécifique (m²/g)	-	630	603	710	704	716
Blancheur (méthode Hunter) (%)	96.2	96.5	96.1	94.8	95.4	96.1
pH (25°C)	-	9.8	10.1	9.7	9.6	9.9
Granulométrie au microscope électronique (µm)	1~2	1~2	1~2	2~4	2~4	2~4
Granulométrie moyenne (D ₅₀) (µm)	2.0	2.0	2.0	3.15	2.50	3.20
Absorption d'humidité (%)	27.8	24.6	23.4	29.5	27.0	29.4
Indice de réfraction	1.47	1.471	1.478	1.479	1.472	1.484
Forme cristalline	Zéolite de type A	Zéolite de type A	Zéolite de type A	Zéolite de type X	Zéolite de type Y	Zéolite de type X
Composition chimique (% en poids) basée sur le produit séché à 110°C						
perte au feu	-	3.60	-	2.46	3.05	3.00
SiO_2	-	40.66	-	49.42	56.50	44.26
Al_2O_3	-	36.38	-	32.49	25.86	29.51
Na_2O	-	4.78	-	8.49	7.91	8.07
métal d'échange	-	14.09	-	6.68	6.70	15.14

1 EXEMPLE 8

On ajoute un additif, indiqué au tableau 7,
à un polyéthylène de basse densité ayant une vitesse
d'écoulement à l'état fondu de 1,5 g/10 minutes et une
5 densité de 0,920 g, puis le mélange est malaxé à l'état
fondu à 150°C au moyen d'une extrudeuse, puis est
transformé en tablette.

La tablette est introduite dans une extrudeuse
et l'on obtient ainsi un film d'une épaisseur de 50 μ m
10 par la méthode de formation de films par soufflage avec
une température dans la zone de fusion de 160°C et une
température de filière de 170°C.

Les caractéristiques physiques suivantes du
film ont été mesurées. Les résultats obtenus sont indiqués
15 au tableau 7.

Trouble : Le trouble est déterminé suivant la méthode
ASTM D-1003.

Résistance au blocage :

Deux films sont superposés et on applique une
20 charge de 200 g/cm², puis les films superposés sont
maintenus ainsi à 40°C pendant 24 heures. La résistance
au blocage est évaluée en se basant sur le fait que les
films superposés peuvent facilement être séparés l'un
de l'autre ou non, en fonction de l'échelle suivante :

- 25 ⊙ : les films sont séparés sans aucune résistance
 ○ : les films sont séparés avec une faible
 résistance seulement
 △ : les films sont séparés avec assez bien de
 difficulté
30 X : la séparation est très difficile.

Eclat : :

- ⊙ : éclat excellent
 ○ : bon éclat
 △ : éclat assez médiocre
35 X : éclat médiocre

TABLEAU 7

	Essai n°	Additif	Quantité incorporée (%)	Trouble (%)	Résistance au blocage	Coloration initiale
5						
	1	Ech. 1-5	0,30	6,9	⊙	non observée
10	2	Ech. 1-5 ^{*1}	0,30	6,9	⊙	idem
	3	Ech. 2-2	0,30	6,5	⊙	idem
15	4	Terre de diatomée	0,30	11,2	△	idem
	5	Silice synthétique ^{*2}	0,30	7,6	△	idem
20	6	pas d'additif	0	6,3	×	idem

1 REMARQUE

*1 : échantillon enduit de Mitsui-Hi-Wax 110P à raison de 10% rapportés à l'échantillon.

*2 : Siloid $\neq$ 244

5

EXEMPLE 9

On ajoute au polypropylène un additif indiqué au tableau 8 et la composition ainsi obtenue est traitée par extrusion à chaud avec une filière en T, de manière à obtenir un film non étiré.

10 Le film non étiré est étiré avec un rapport d'étirage de 6 en direction longitudinale et un rapport d'étirage de 6 en direction latérale, puis le film ayant une épaisseur de 30 μ m est évalué d'après les méthodes

15 décrites à l'exemple 8.

Le tableau 8 indique le nombre d'yeux de poisson ayant une dimension d'au moins 0,1 mm par 500 cm² de film.

TABLEAU 8

Ex. n°	Additif	Quantité incorporée *1 (ppm)	Trouble (%)	Résistance au blocage	Coloration initiale	Nombre d'yeux de poisson	
5							
	1	Ech.4-1	1500	2,8	☉	non observée	15
10	2	Ech.4-1 *2	1500	2,6	☉	idem	17
	3	Ech.4-1 *3	1500	1,9	☉	idem	19
	4	Ech.4-1 *4	1500	2,0	☉	idem	8
15	5	Ech.4-1 *5	1500	1,4	☉	idem	10
	6	Ech.4-1 *6	1500	1,6	☉	idem	20
	7	silice *7					
20		synthétique	1500	2,9	○	idem	63
	8	pas d'addition	--	0,5m	X	idem	--

1 REMARQUES :

- 5 *1 : quantité nette de particules en poudre.
- *2 : échantillon 4-1 enduit avec 3% d'agents
 de couplage au silane (A-1100 fourni par
 Nippon Unicar).
- *3 : échantillon 4-1 enduit de 20% de cire
 PP (Viscol 660P fourni par Sanyo Kasei).
- 10 *4 : produit obtenu en ajoutant 50 parties
 de résine de terpène (Clearon P-105 fourni
 par Yasuhara Yushi) à des particules de
 l'échantillon 4-1 en mélangeant celles-
 ci à l'état fondu et en pulvérisant le
 mélange sur des particules ayant une
15 dimension d'environ 1 mm.
- *5 : produit obtenu en ajoutant 50 parties
 d'amides éruciques (Arflow P-10 fournis
 par Nippon Yushi) à des particules de
 l'échantillon 4-1, en dispersant le
20 mélange à chaud, en refroidissant celui-
 ci et en transformant la matière solide
 en particules ayant une dimension d'environ
 1 mm.
- *6 : échantillon 4-2 avec traitement de surface
25 par une émulsion de PE (Permaline PN
 fournie par Sanyo Kasei) ayant une
 concentration de PE de 10%.
- *7 : Siloïd ≠ 150.

30 EXEMPLE 10.

On a préparé une base de poudre en utilisant
des particules sphériques de silice-alumine enduite de
titane (échantillon 5-1) obtenues à l'exemple 5.

1 Constituants (A)

Mica	34 parties
Talc	10 parties
Dioxyde de titane	20 parties
Pigment colorant	5 parties
Particules sphériques de silice-alumine enduites de titane	15 parties

10 Constituants (B)

Squalène	5,0 parties
Lanoline	4,0 parties
Myristate d'isopropyle	3,0 parties
Agent tensioactif	1,0 partie
Parfum	quantité appropriée

Des quantités prédéterminées de silice, de talc, de dioxyde de titane, de pigments colorants et de particules sphériques de silice-alumine du constituant (A) ont été pesées et ont été introduites dans un récipient en acier inoxydable avec mélange suffisant. Le mélange a été pulvérisé par un pulvérisateur et mélangé dans un mélangeur Henschel. On a ensuite ajouté au mélange précité un mélange chauffé de constituants (B) avec un mélange suffisant pour obtenir un produit.

La fondation obtenue et une fondation exempte de particules sphériques de silice-alumine ont été soumises à un essai comparatif avec 20 personnes choisies au hasard et dont l'âge était compris entre 20 et 50 ans. On a généralement estimé que la fondation contenant les particules sphériques de silice-alumine s'étendait facilement et permettait d'obtenir un aspect lisse et rafraîchissant. D'autre part, on a estimé que la fondation contenant les particules sphériques de silice-alumine avaient une bonne perméabilité à l'air.

1 **EXEMPLE 11.**

On a préparé une pâte dentifrice transparente ayant un pouvoir abrasif relativement doux et contenant comme agent de nettoyage par abrasion les particules sphériques de silice-alumine (échantillon 1-2) ayant une surface striée qui ont été obtenues à l'exemple 1 et qui présentent la composition ci-dessous.

	Constituants	Quantité (% en poids)
10	Particules (échantillon 1-2)	20
	Sirop de sorbitol	60
	Polyéthylèneglycol #400	5
	Laurylsulfate de sodium	2,3
	Carboxyméthyl cellulose	2,5
15	Parfum	1,2
	Eau	9

La pâte semi-transparente ainsi obtenue présentait un pouvoir abrasif souhaitable pour les pâtes dentifrices.

20

EXEMPLE 12

Un papier de copie ayant un poids unitaire de 5 g/m² est enduit avec la composition suivante contenant des particules sphériques de silice-alumine. Les propriétés physiques du papier enduit ont été déterminées et les résultats ainsi obtenus sont indiqués au tableau 10.

Composition d'enduction

	Solution à 0,5% de pyrophosphate de sodium	20 g
30	Solution d'amidon à 10%(MS #4600) fournie par Nippon Skokuhin Kako)	3 g
	50% de SBR (Dow 620)	3,4g
	Particules sphériques de silice-alumine	18 g
35	Eau désionisée	5,4g

1 L'opération d'enduction a été effectuée en utilisant la barre d'enduction n° 10.

L'opacité a été évaluée suivant l'échelle suivante

- 5 ○ : lorsque le papier est empilé sur la corde de barre, la corde de barre est difficilement visible à travers le papier
- △ : lorsque le papier est empilé sur la corde de barre, la corde de barre est assez facilement visible à travers le papier
- 10 X : lorsque le papier est empilé sur la corde de barre, la corde de barre est nettement visible à travers le papier.

TABLEAU 9

1

	Essai	Additif	Quantité d'enduction (g/m ²)	Blancheur (%)	Opacité	Toucher
5						
	1	Ech. 1-6	12,2	84,3	○	bon
	2	Ech. 2-6	11,8	84,1	○	bon
10	3	Ech. 2-2	12,0	83,8	○	bon
	4	Ech. 5-1	12,2	85,2	○	bon
15	5	Ech. 6-1	12,3	84,8	○	bon
	6	Carbonate de calcium	12,1	82,7	△	légèrement mauvais
20	7	Essai à blanc	-	82,8	×	idem

25

1

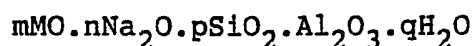
R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé pour la préparation de particules
sphériques de silice-alumine amorphe comprenant l'étape
5 de synthétiser des particules de zéolite ayant un
diagramme de diffraction aux rayons X propre à la zéolite
de type P, chaque particule de zéolite ayant une forme
sphérique définie dans son ensemble et une surface striée,
l'étape d'échanger au moins une partie des ions de métal
10 alcalin dans les particules de zéolite par un ion de
métal bivalent et l'étape de soumettre les particules
ayant subi l'échange d'ions à un traitement thermique
à une température de 200 à 700°C.

2. Procédé pour la préparation de particules
15 sphériques de silice-alumine amorphe selon la
revendication 1, dans lequel les particules de zéolite
servant de matière première sont des particules de zéolite
de type sodique.

3. Procédé pour la préparation de particules de
20 silice-alumine amorphe selon la revendication 1, dans
lequel les particules de zéolite subissent un échange
d'ions avec au moins un métal choisi dans le groupe
constitué du calcium, du magnésium, du baryum, du
strontium et du zinc.

25 4. Particules sphériques de silice-alumine amorphe
dont la composition chimique est représentée par la
formule générale suivante :



30 dans laquelle M représente au moins un élément
choisi dans le groupe constitué des métaux
bivalents et, plus particulièrement, Ca, Mg, Zn,
Ba et Sr, m+n est un nombre égal à $1,1 \pm 0,2$, le
rapport m/n est dans l'intervalle de 10/0 à 1,9,
p est un nombre égal à $4 \pm 1,5$ et q est un nombre
35 plus petit que 1,5.

- 1 chaque particule ayant une forme sphérique définie dans
son ensemble et une surface striée, dans laquelle
l'absorption d'humidité, déterminée après séjour à
température ambiante pendant 48 heures avec une humidité
5 relative de 90%, est inférieure à 13% et dans laquelle
l'indice de réfraction a une valeur de 1,48 à 1,61.
5. Particules sphériques de silice-alumine amorphe
selon la revendication 4, ayant une surface spécifique
BET inférieure à 50 m²/g.
- 10 6. Particules sphériques de silice-alumine amorphe
selon la revendication 4, ayant une granulométrie
principale dans l'intervalle de 0,2 à 30 µm par
détermination au microscope électronique.
7. Particules sphériques de silice-alumine amorphe
15 selon la revendication 4, ayant une blancheur d'au moins
95% selon la méthode de réflexion de Hunter.
8. Particules sphériques de silice-alumine amorphe
selon la revendication 4, dans lesquelles les particules
sphériques subissent un traitement de surface avec au
20 moins un élément choisi dans le groupe constitué des
oxydes inorganiques, des silanes, des agents de couplage
du titane et du zirconium et des acides gras et des acides
de résines et de leurs dérivés.
9. Charge pour polymère organique comprenant des
25 particules sphériques de silice-alumine telles que
décrites aux revendications 4 et 8.
10. Charge cosmétique comprenant des particules
sphériques de silice-alumine telles que décrites aux
revendications 4 et 8.
- 30 11. Charge pour papier comprenant des particules
sphériques de silice-alumine telles que décrites aux
revendications 4 et 8.
12. Charge organique comprenant des particules
sphériques de silice-alumine telles que décrites aux
35 revendications 4 et 8.

Fig. 1

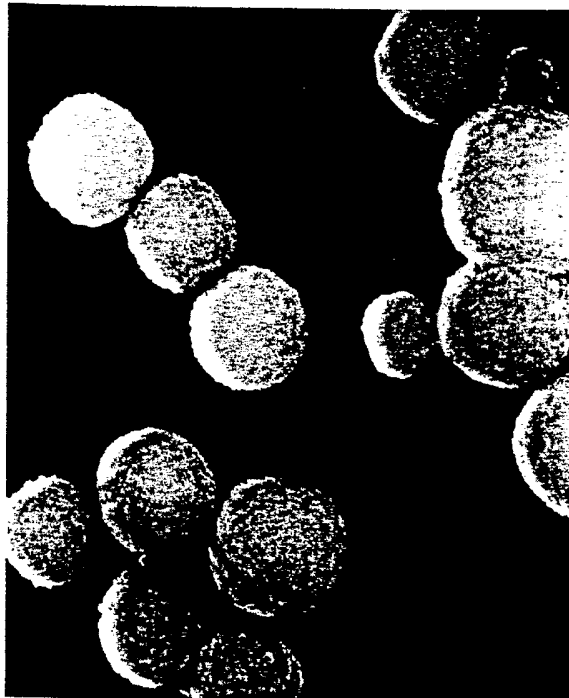


Fig. 2

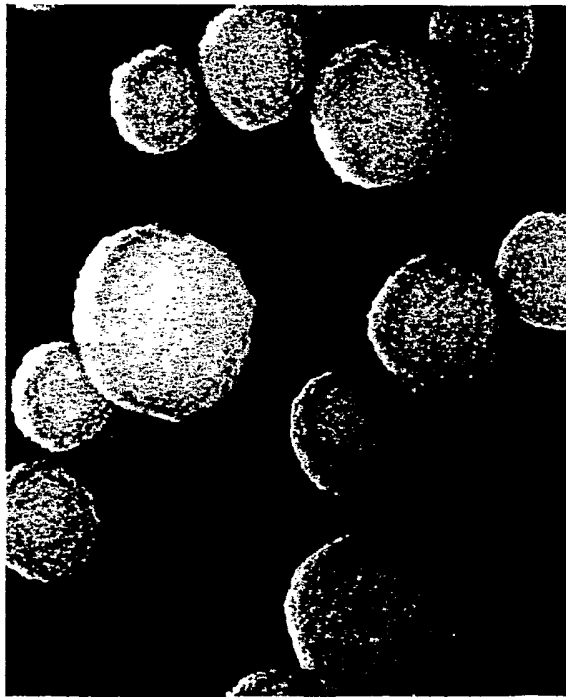
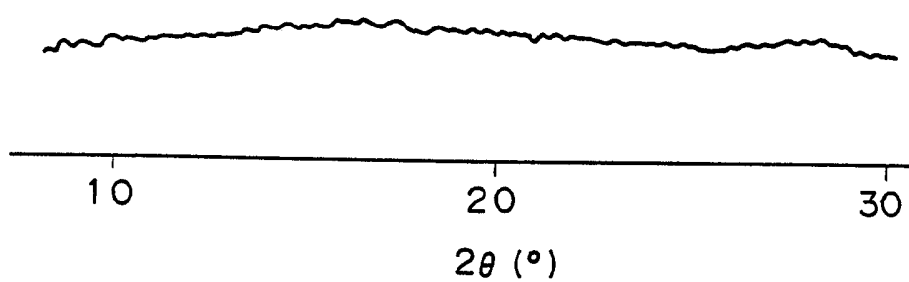
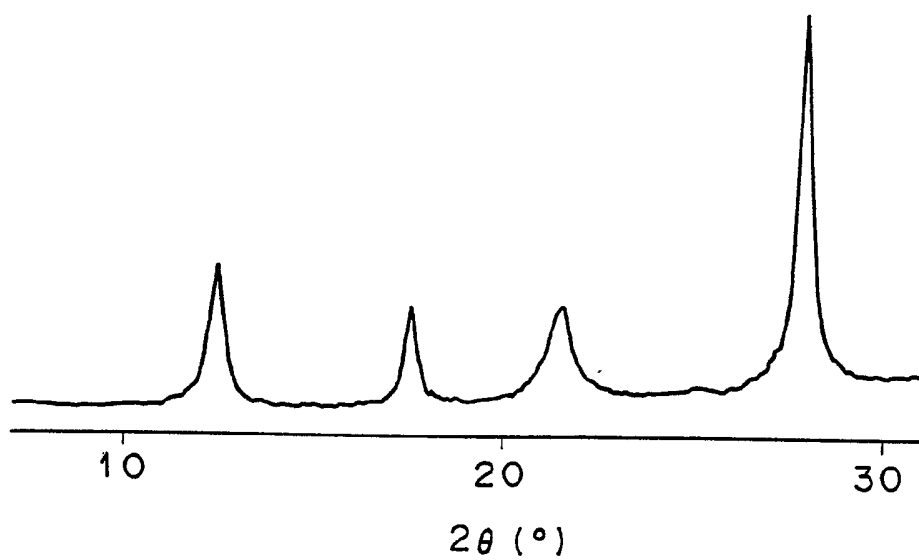


Fig. 3*Fig. 4*



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 9000219
BO 2470

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	US-A-4 371 656 (KOHJI KASHIWASE F. AND AL.) * revendications 1-4,8,9,11,12 * * colonne 2, ligne 45 - colonne 3, ligne 20 * * colonne 4, ligne 37 - ligne 52 *	1-3	C01B33/26 C09C3/06 C09C3/08 C09C3/12
A	----	9	C08K3/34 A61K7/00
A	GB-A-1 215 398 (VEB CHEMIE KOMBINAT BITTERFELD) * revendications 1,10 * * page 1, ligne 44 - page 2, ligne 61 * * page 3, ligne 17 - ligne 21; exemple 3 *	1-3,9-11	D21H17/68
A	FR-A-2 609 705 (MIZUSAWA IND. CHEM. LTD) * revendications 1-12 * * page 3, ligne 11 - ligne 23 * * page 4, ligne 11 - ligne 19 * * page 13, ligne 16 - ligne 34 *	4,6,9-12	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 6, no. 158 (C-120)19 Août 1982 & JP-A-57 077 022 (NIPPON CHEM. IND. CO. LTD) 14 Mai 1982 * le document en entier *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 180 353 (J.M. HUBER CORPORATION) * revendications 1-3,11-13 * * page 5, ligne 9 - ligne 13 * * page 9, ligne 18 - ligne 22 *	9-12	C01B
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
LA HAYE		RIGONDAUD B.P.	
09 OCTOBRE 1991			
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 9000219
BO 2470

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

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

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

09/10/91

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication

US-A-4371656	01-02-83	JP-A- 57025346	10-02-82
		JP-B- 60045657	11-10-85

GB-A-1215398	09-12-70	Aucun	

FR-A-2609705	22-07-88	JP-A- 63182212	27-07-88
		DE-A- 3801535	28-07-88
		GB-A, B 2201407	01-09-88

EP-A-0180353	07-05-86	US-A- 4557916	10-12-85
		CA-A- 1264315	09-01-90
		JP-A- 61111911	30-05-86
