



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1007982A4

NUMERO DE DEPOT : 09300072

Classif. Internat. : C01B C08K B41M

Date de délivrance le : 05 Décembre 1995

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 25 Janvier 1993 à 24H00 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 : VOSSWINKEL Philippe, GEVERS Patents S.A., Brussels Airport
Bus. Park-Holidaystr. 5-1831 DIEGEM.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : GRANULES DE SILICE OU SILICATE POREUX ET SPHERIQUES, PROCEDE POUR LEUR PRODUCTION ET LEURS APPLICATIONS.

INVENTEUR(S) : Kiyoshi Abe, 11-19, Midori-cho 1-chome, Shibata-shi, Niigata-ken (JP); Kazuhiko Suzuki, 49 Oaza Mikkaichi, Shibata-shi, Niigata-ken (JP); Hiroshi Ogawa, 224 Merryland, 315-265, Oaza, Nagahashi-shimo, Nakajo-machi, Kita-kanbara-gun, Niigata-ken (JP); Massichi Kikuchi, 1-1, Mizusawa-cho, Nakajo-machi, Kita-kanbara-gun, Niigata-ken (JP)

PRIORITE(S) 24.01.92 JP JPA 4032915 03.12.92 JP JPA 4350493

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) demandeurs(s).

Bruxelles, le 05 Décembre 1995
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur.

"Granules de silice ou silicate poreux et sphériques, procédé pour leur production, et leurs applications"

La présente invention concerne des granules sphériques poreux de silice ou silicate et un procédé pour leur production. Plus particulièrement, l'invention concerne des granules poreux de forme sphérique vraie constitués de
5 silice ou d'un silicate d'un métal du Groupe II du Tableau Périodique, et un procédé pour leur production. L'invention concerne en outre des charges fonctionnelles telles qu'un agent antiadhérent, un agent désodorisant, un agent d'élimination des odeurs et un agent régulateur de transpiration,
10 constituées des granules sphériques de silice ou de silicate ci-dessus, qui peuvent être utilisées pour des résines, fibres, peintures et produits cosmétiques.

Comme charges du type silice amorphe, on connaît déjà la silice produite par voie sèche et la silice produite
15 par voie humide. Selon les propriétés demandées, celles-ci ont été utilisées dans des applications telles que les peintures, les papiers d'enregistrement, les caoutchoucs, les produits moulés en résine, etc. La silice du premier type est obtenue en décomposant SiCl_4 dans une flamme
20 l'oxygène et d'hydrogène, sa dimension granulométrique est petite et sa forme est sphérique, et elle a une activité superficielle relativement faible qui résulte de la surface spécifique, du volume poreux, de la distribution des pores, etc. D'autre part, la silice du second type est obtenue
25 en neutralisant un silicate alcalin avec un acide, et en général sa dimension granulométrique est grande et sa distribution granulométrique est large, mais sa région intérieure est poreuse et elle présente une activité superficielle relativement grande. Ainsi, la silice amorphe
30 présente des propriétés qui varient beaucoup selon le procédé de préparation. En particulier, dans le cas de la silice du second type, produite par voie humide, on peut faire varier les conditions réactionnelles telles que la concentration, le pH, la température, la pression et
35 le temps mis pour neutraliser le silicate alcalin avec un acide, ce qui permet d'obtenir des silices amorphes ayant des propriétés très différentes.

Parmi les charges du type silice amorphe, des granules de silice amorphe ayant une forme régulière ont été vivement demandés, par exemple des granules sphériques fins de silice, car ils ne présentent pas de coagulation entre
5 les granules de charge et offrent d'excellentes propriétés de dispersion dans les résines. Les granules sphériques fins de silice ont été produits jusqu'à présent par un procédé dans lequel une silice organique est hydrolysée dans un solvant organique tel que l'éthanol, un procédé dans lequel
10 un sol ou gel de silice est amené à une forme sphérique, un procédé dans lequel une émulsion eau dans l'huile est préparée à partir d'une solution aqueuse de silicate alcalin et d'un solvant organique, ce qui est suivi de l'hydrolyse, un procédé dans lequel de la silice fondue est amenée à une
15 forme sphérique et un procédé dans lequel des granules de diverses espèces de zéolites ayant une forme régulière sont traités par un acide. Cependant, selon ces procédés, les matières de départ sont coûteuses et la demande susmentionnée n'est pas parfaitement satisfaite.

20 Dans ces dernières années, le brevet des E.U.A. N° 4 752 458 a enseigné un procédé pour la production de silice sphérique fine en ajoutant une solution d'un acide à une solution d'acide silicique soluble, puis en y ajoutant encore une solution dans un polymère organique d'un sel de
25 métal alcalin d'acide alginique, d'un sel d'ammonium d'acide alginique, d'amidon, de gélatine, de pectine ou d'un mélange d'entre eux, avant leur transformation en gel.

Il a en outre été tenté de mélanger divers adjuvants de mélange tels que des charges minérales consistant en
30 divers types de silicates, en plus de celles du type silice, afin de conférer diverses propriétés aux articles moulés en résine tels que des pellicules, etc. Les adjuvants de mélange peuvent être classés sommairement entre ceux qui améliorent les propriétés chimiques des résines et ceux
35 qui améliorent les propriétés physiques des articles moulés en résine. Les adjuvants du premier type comprennent un stabilisant à la chaleur qui inhibe la réaction dégageant

du chlorure d'hydrogène des polymères chlorés et un stabilisant qui inhibe la dégradation provoquée par un résidu de catalyseur du type composé halogéné contenu dans les résines oléfiniques, et les adjuvants du second type comprennent un
5 agent antiadhérent servant à empêcher le collage accidentel d'une pellicule de résine étirée et un agent pour éliminer l'odeur d'une résine.

On connaît depuis longtemps l'usage de silicates tels que le silicate de calcium comme adjuvants de mélange
10 destinés à améliorer des propriétés chimiques ou comme adjuvants de mélange destinés à améliorer des propriétés physiques. Par exemple, la publication de brevet japonais N° 32 899/1977 enseigne le mélange d'un polymère chloré avec un silicate de calcium synthétique comme stabilisant à la
15 chaleur.

En outre, la publication de brevet japonais mise à l'inspection publique N° 15 237/1992 propose un adjuvant de mélange pour résines qui comprend un silicate de calcium hydraté cristallin fin.

20 La publication de brevet japonais mise à l'inspection publique N° 10 019/1986 fait savoir qu'un silicate de zinc synthétique cristallin fin du type sauconite, du type hémimorphite ou du type willémite est utile comme adjuvant de mélange pour des révélateurs et des résines.

25 Les références susmentionnées de l'art antérieur concernant la silice sphérique ont pour excellent principe de produire directement des granules sphériques fins par addition d'un polymère organique hydrosoluble dans une étape de neutralisation du silicate alcalin avec un acide.
30 Cependant, lorsque le polymère organique hydrosoluble est ajouté, le rendement en granules sphériques fins obtenus est aussi faible qu'environ 40 % ou moins. Même dans le cas où le rendement est relativement élevé, des granules ayant des formes irrégulières et de diamètres variables sont produits
35 en grandes proportions. En outre, l'aptitude à la filtration est très mauvaise et les possibilités de réalisation pratique très réduites.

La Demanderesse a découvert le fait que des granules sphériques fins de produit partiellement neutralisé d'un silicate alcalin sont précipités en un bon rendement si un polymère organique hydrosoluble ou, en particulier, si un polymère du type acrylamide est ajouté dans l'étape de neutralisation d'une solution d'un silicate alcalin avec un acide.

Ainsi, le but de la présente invention est de fournir un procédé pour la production de silice amorphe de forme sphérique, qui permet de précipiter une silice sphérique fine en un bon rendement dans l'étape de neutralisation d'un silicate alcalin avec un acide.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé pour la production de silice amorphe sphérique ayant une forme régulière sphérique ou presque sphérique et ayant une distribution granulométrique symétrique, en maintenant une grande productivité et un coût réduit.

Un autre but encore de la présente invention est de fournir des granules de silice amorphe comprenant de la silice poreuse et amorphe et ayant une forme globale nettement sphérique ainsi qu'un indice de réfraction élevé et des densités apparentes s'étendant sur un large intervalle.

Selon la présente invention, il est fourni un procédé de production de granules de silice poreux, sphériques et amorphes consistant à mélanger ensemble une solution aqueuse d'un silicate alcalin, un polymère du type acrylamide et une solution aqueuse d'un acide en une quantité convenant pour une neutralisation partielle, à laisser au repos la solution mixte pour former une matière granulaire constituée d'un produit partiellement neutralisé du silicate alcalin, et à séparer la matière granulaire, puis à neutraliser avec un acide.

Selon la présente invention, il est également fourni des granules de silice poreux et sphériques comprenant de la silice amorphe ayant une surface spécifique BET

de 100 à 800 m²/g, plus de 80 % des granules ayant une forme globale nettement sphérique et ayant de plus une sphéricité vraie de 0,90 à 1,00, exprimée par un rapport D_p/D_G d'un grand diamètre D_G à un petit diamètre D_p des particules qui sera décrit plus loin, et les granules ayant de plus une étroitesse de distribution granulométrique définie par la relation

$$D_{25}/D_{75} \quad \dots(1)$$

où D_{25} désigne un diamètre de grains correspondant à une valeur de 25 % sur une courbe de distribution granulométrique cumulative en volume telle que déterminée par la méthode du compteur Coulter, et D_{75} désigne un diamètre de grains correspondant à une valeur de 75 % sur cette même courbe, de 1,2 à 2,0, et un indice de réfraction de 1,46 à 1,50.

La présente invention repose sur la découverte selon laquelle, parmi divers polymères organiques hydrosolubles, le polymère du type acrylamide agit comme agent développant la coagulation pour faire croître un produit partiellement neutralisé de silicate alcalin en une matière granulaire d'une façon toute particulière du point de vue des rendements et du maintien d'une forme régulière de la matière granulaire.

Le Tableau 1 apparaissant plus loin donne les résultats de mesure de la forme granulaire et du diamètre de grains d'une matière granulaire et le rendement (calculé en SiO₂) d'un produit partiellement neutralisé de silicate alcalin qui précipite lorsqu'une solution de silicate de sodium, diverses solutions de polymères organiques hydrosolubles et de l'acide sulfurique en une quantité convenant pour une neutralisation partielle sont mélangés ensemble pour préparer une solution mixte limpide, et lorsque cette solution mixte est laissée au repos à une température de 20°C pendant 14 heures.

Les résultats figurant sur ce Tableau 1 révèlent le fait étonnant que le rendement est aussi faible qu'environ

40 % ou moins non seulement lorsqu'on utilise de l'alginate de sodium, de l'amidon ou de la gélatine qui sont décrits dans l'art antérieur susmentionné, mais également lorsqu'on utilise un polymère organique hydrosoluble non ionique tel que l'alcool polyvinylique (PVA) ou le polyéthylène-glycol (PEG), un polymère organique hydrosoluble anionique tel que la carboxyméthylcellulose (CMC) ou un polyacrylate de sodium (ne donne pas de forme sphérique, bien que non mentionné dans le Tableau 1), ou un polymère organique hydrosoluble cationique tel qu'un agent de coagulation de haut poids moléculaire du type polyamine. Ou bien, même si le rendement est relativement élevé, l'aptitude à la filtration est très mauvaise et les granules ont de mauvaises formes sphériques et des diamètres variables. Cependant, lorsqu'on ajoute le polymère du type acrylamide, le rendement est aussi élevé que 70 % ou plus et les granules ont une forme sphérique satisfaisante et des diamètres qui se tiennent dans un intervalle prédéterminé.

La Figure 1 est une microphotographie électronique à balayage (grossissement de 10 000 fois) montrant la structure granulaire de la silice granulaire amorphe selon la présente invention, et il ressort de cette figure que les granules ont une forme sphérique presque uniforme.

Les Figures 2 et 3 montrent des courbes de distribution granulométrique en volume et en nombre pour la silice granulaire amorphe selon la présente invention, et il ressort de ces figures que la silice granulaire amorphe de la présente invention a une distribution granulométrique symétrique qui est proche d'une monodispersion.

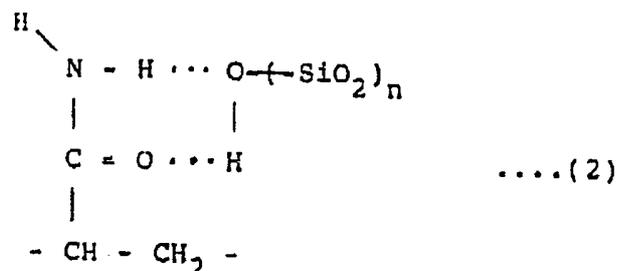
En général, le degré de symétrie du diamètre des grains (dimension granulométrique) peut être évalué par le rapport D_{25}/D_{75} d'un diamètre de grain (D_{25}) correspondant à 25 % de la valeur intégrée sur une courbe de distribution granulométrique cumulative à un diamètre de grain (D_{75}) correspondant à 75 % de la valeur intégrée sur la même courbe. Autrement dit, la distribution granulométrique est

d'autant plus étroite que ce rapport est plus petit et la distribution granulométrique est d'autant plus large que ce rapport est plus grand.

La silice granulaire amorphe de la présente invention a un rapport D_{25}/D_{75} inférieur à 2,0, et en particulier inférieur à 1,6 dans la distribution en volume, les dimensions granulométriques étant distribuées symétriquement.

La sphéricité vraie des granules sphériques peut être évaluée par le rapport D_p/D_G du grand diamètre D_G au petit diamètre D_p sur la section transversale (projection plane) des particules. La sphéricité vraie D_p/D_G de plus de 80 % de la silice granulaire amorphe de la présente invention entre dans l'intervalle de 0,95 à 1,00, ce qui est très supérieur à celle des silices auxquelles d'autres additifs de haut poids moléculaire sont ajoutés.

On considère que la matière granulaire constituée d'un produit partiellement neutralisé de silicate alcalin de la présente invention crée une structure fine dans laquelle des particules primaires sphériques ayant une grosseur de sol de silice sont agglomérées sous la forme de grappes avec les chaînes polymères de polymère du type acrylamide tenant lieu de rafles. La Figure 4 représente schématiquement la structure fine existant au sein de cette matière granulaire. On considère que le polymère du type acrylamide et les particules primaires de silice sont liés ensemble par des hydrogènes entre le groupe amide et le groupe silanol présent sur la surface de silice, comme représenté par la formule



où n désigne une quantité de silice qui existe sous forme de particules ayant une grosseur de sol.

Une excellente action de développement de coagulation peut être assurée par le polymère du type acrylamide de la présente invention.

Selon la présente invention, le fait que le polymère
5 du type acrylamide soit contenu dans le produit neutralisé
constitué du produit partiellement neutralisé de silicate
alcalin peut être confirmé par le fait que, si le produit
neutralisé est neutralisé avec un acide, le polymère du type
10 acrylamide est extrait des particules en même temps qu'un
composant alcalin qui y est contenu. Même au moment de la
neutralisation avec un acide, la matière granulaire qui est
déjà formée conserve sa forme tandis que les composants
autres que la silice amorphe sont éliminés. Par conséquent,
15 la silice granulaire est obtenue en un haut rendement en
conservant une forme sphérique et granulaire favorable et
une étroite distribution granulométrique.

Comme décrit ci-dessus, la silice amorphe sphérique
de la présente invention consiste en un agrégat de parti-
cules primaires de silice et elle possède une surface
20 spécifique BET qui est relativement aussi grande que de 100
à 800 m²/g en général et de 150 à 600 m²/g en particulier,
un degré d'agrégation qui est plus dense que celui du gel
de silice ou autre, un indice de réfraction à 25°C qui est
aussi élevé que de 1,46 à 1,50 et une densité apparente
25 (g/cm³) couvrant un intervalle aussi large que de 0,15 à
0,6, en présentant ainsi des caractéristiques distinctives.

Les particules de silicates tels que du silicate de
calcium ou autres offrent de bonnes propriétés de pigment,
peuvent être bien mélangées et dispersées dans les résines,
30 réagissent avec le chlorure d'hydrogène et avec les ions
chlore en les fixant, et forment en outre des protubérances
sur la surface des pellicules en améliorant ainsi la
propriété d'antiadhérence et la propriété de glissement,
mais elles ont encore des inconvénients décrits ci-dessous
35 qui doivent être corrigés.

- (i) Le silicate présente des propriétés semblables à celles d'un agent de polissage bien que le degré puisse ne pas être le même, et il fait des marques sur les pellicules.
- (ii) Le silicate synthétique a un fin diamètre de particules primaires et leurs agrégats, c'est-à-dire les particules secondaires, ont des formes granulaires instables et une large distribution granulométrique, c'est-à-dire que le silicate synthétique n'a généralement ni des formes sphériques ni une étroite distribution granulométrique.
- 10 (iii) Parmi les granules de silicate synthétique, ceux qui font moins de marques présentent une tendance à la destruction des granules secondaires sont détruits lorsqu'ils sont malaxés avec une résine. En revanche, les granules dont les particules secondaires ne sont pas susceptibles d'être
- 15 détruites ont tendance à faire des marques sur les matrices au cours du moulage et ont tendance à marquer la pellicule au cours de sa production. (iv) Un grand nombre des silicates ont tendance à augmenter le trouble d'une composition de résine à laquelle ils sont mélangés et à réduire la
- 20 transparence.

Selon la présente invention, un silicate de forme sphérique vraie a été produit avec succès en utilisant comme précurseur une silice sphérique obtenue en neutralisant avec un acide un mélange de la solution aqueuse susmentionnée

25 d'un silicate alcalin et d'un polymère du type acrylamide et en faisant réagir cette silice amorphe avec un hydroxyde ou un sel d'un métal du Groupe II du Tableau Périodique dans un milieu aqueux. On a constaté que les inconvénients (i) à (iv) susmentionnés sont efficacement surmontés par les

30 granules de silicate sphériques.

Ainsi, un but de la présente invention est de fournir des granules poreux d'un silicate de métal du Groupe II du Tableau Périodique ayant une forme nettement sphérique et un haut degré de sphéricité vraie, et un procédé pour

35 leur production.

Un autre but de la présente invention est de fournir des granules de silicate poreux et sphériques qui ne sont pas détruits même s'ils sont malaxés avec des résines, qui ne font pas de marques dues au frottement lorsque des pellicules sont produites et qui offrent une excellente
5 transparence, et un procédé pour leur synthèse.

Un autre but encore de la présente invention est de fournir un agent antiadhérent du type silicate ou un adjuvant de mélange pour résines comprenant les granules
10 de silicate sphériques ci-dessus et ayant une excellente propriété de dispersion dans les résines, une tendance réduite au frottement vis-à-vis de l'appareil, une excellente résistance à la formation de marques sur la surface des pellicules, une meilleure transparence et une excellente
15 propriété d'antiadhérence, et des activités désodorisantes et d'élimination des odeurs.

Selon la présente invention, il est fourni des granules de silicate sphériques comprenant des granules poreux d'un silicate ayant une composition $\text{SiO}_2:\text{MO} = 99:1$
20 à 50:50 (où M désigne un métal du Groupe II du Tableau Périodique) exprimée par un rapport en poids sur la base des oxydes, ayant une caractéristique amorphe ou feuilletée cristalline fine, comme déterminé par la méthode de diffraction des rayons X, ayant une forme globale nettement
25 sphérique et une sphéricité vraie exprimée par le rapport D_p/D_G d'un grand diamètre D_G à un petit diamètre D_p des granules de 0,8 à 1,0, et un diamètre de grains de 0,3 à 20 μm , tel qu'observé au moyen d'un microscope électronique du type à balayage.

30 Selon la présente invention, il est en outre fourni un procédé pour produire des granules de silicate sphériques, consistant à faire réagir une matière granulaire constituée d'un produit partiellement ou totalement neutralisé d'un silicate alcalin, obtenue en utilisant un polymère
35 du type acrylamide comme agent développant la coagulation avec un hydroxyde ou un sel d'un métal du Groupe II du Tableau Périodique dans un milieu aqueux.

Selon la présente invention, la matière granulaire constituée d'un produit partiellement ou totalement neutralisé de silicate alcalin est obtenue en mélangeant ensemble une solution aqueuse d'un silicate alcalin, un polymère du type acrylamide et une quantité convenant pour une neutralisation partielle d'une solution aqueuse d'un acide, et en laissant au repos cette solution mixte pour former une matière granulaire constituée d'un produit partiellement neutralisé de silicate alcalin, ou en neutralisant davantage la matière granulaire avec un acide.

Dans la présente invention, une particularité distinctive réside dans le fait que les granules de silicate se composent de granules poreux et sphériques ayant une composition $\text{SiO}_2:\text{MO} = 99:1$ à $50:50$ (où M est un métal du Groupe II du Tableau Périodique) exprimée par un rapport en poids sur la base des oxydes, tout en ayant une forme nettement sphérique et une sphéricité vraie aussi élevée que 0,8 ou plus, et des diamètres de grains se répartissant dans un intervalle prédéterminé de 0,3 à 20 μm , comme observé au moyen d'un microscope électronique du type à balayage.

Dans la présente invention, les particules individuelles de silicate ont indépendamment et distinctement une forme sphérique vraie, ce qui les démarque nettement des silicates classiques d'un métal du Groupe II du Tableau Périodique qui sont amorphes, tels qu'observés au moyens d'un microscope électronique. Les granules sphériques ont généralement des diamètres de grains s'inscrivant dans un intervalle prédéterminé de 0,3 à 20 μm qui convient pour un mélange afin de conférer une propriété d'antiadhérence aux résines.

La Figure 11 annexée est une microphotographie électronique du type à balayage des granules de silicate sphériques selon la présente invention, d'après laquelle on voit que les granules possèdent une sphéricité vraie, leurs dimensions granulométriques se tenant dans l'intervalle prédéterminé susmentionné.

Les particules de silicate individuelles ont des formes sphériques indépendantes et présentent une excellente propriété de dispersion dans les résines. En outre, étant donné que la sphère présente la plus petite surface par unité de poids, les granules sont très bien mouillés par une résine et produisent une rugosité sur la surface des pellicules pour conférer la propriété d'antiadhérence sans être exposés à la surface des pellicules. Même s'ils sont exposés à la surface des pellicules, les granules ayant des surfaces sphériques présentent une excellente propriété de glissement et sont très peu susceptibles d'être détruits.

La Figure 12 annexée est une microphotographie électronique mesurant l'état de dispersion des granules de silicate sphériques dans une pellicule sur la base de la teneur en cendres lorsque la pellicule est formée en malaxant ensemble les granules de silicate sphériques de l'invention et un polypropylène (la méthode de mesure sera décrite en détail plus loin), et la Figure 13 est une microphotographie électronique mesurant, sur la base de la teneur en cendres, l'état de dispersion dans la pellicule de la silice amorphe sphérique qui est un précurseur des granules de silicate sphériques. Il ressort clairement des Figures 12 et 13 que le silicate de la présente invention favorise en pratique l'accroissement de la résistance des grains et empêche les grains d'être détruits (pour les raisons qui seront décrites plus loin).

En outre, les granules de silicate sphériques de la présente invention sont poreux, ce qui est une autre caractéristique. La porosité des granules peut être évaluée par le volume poreux d'après la méthode d'absorption d'azote. Les granules de silicate sphériques poreux de la présente invention présentent habituellement un maximum de volume poreux dans l'intervalle des rayons de pores de 1,0 à 10,0 nm, et ils ont en outre un volume poreux de 0,2 à 2,0 cm³/g, en particulier de 0,3 à 1,0 cm³/g.

Les granules de silicate de la présente invention sont poreux, c'est-à-dire que les surfaces sont relativement molles, sphériques et poreuses, mais non abrasives. Par conséquent, les granules de silicate de l'invention offrent
5 conjointement une excellente résistance à la formation de marques et une excellente capacité de conservation de la forme granulaire.

Dans la présente invention, il est également important que les granules de silicate contiennent du SiO_2
10 et un composant métallique (MO) du Groupe II du Tableau Périodique dans le rapport en poids susmentionné, de préférence en un rapport en poids de 99:1 à 50:50. Lorsque le rapport en poids de MO est inférieur ou supérieur au rapport susmentionné, la transparence tend à se dégrader
15 lorsqu'ils sont incorporés à la résine et, en outre, il devient difficile de maintenir un équilibre entre la résistance à la formation de marques de la pellicule de résine et la résistance mécanique des grains. Les granules de silicate de la présente invention ont un indice de
20 réfraction qui est généralement proche de l'indice de réfraction de diverses résines, c'est-à-dire de 1,47 à 1,55, et en particulier de 1,48 à 1,53, tel que mesuré par la méthode d'immersion en solution.

En outre, les granules sphériques et poreux ont un
25 faible poids par granule, une distribution granulométrique symétrique et une résistance à la destruction. Par conséquent, même s'ils sont mélangés en petites quantités dans les résines, les granules sphériques et poreux confèrent efficacement la propriété d'antiadhérence ainsi que des
30 activités désodorisantes et d'élimination des odeurs qui sont des avantages très intéressants qui ne sont pas bien établis dans les agents antiadhérents classiques.

Le procédé de préparation des granules de silicate poreux et sphériques de la présente invention consiste à
35 faire réagir dans un milieu aqueux un hydroxyde ou un sel d'un métal du Groupe II du Tableau Périodique avec des

granules sphériques constitués d'un produit partiellement ou totalement neutralisé d'un silicate alcalin obtenu en utilisant un polymère du type acrylamide comme agent développant la coagulation.

5 La silice amorphe est formée par neutralisation d'un silicate alcalin avec un acide. Dans ce cas, si un polymère du type acrylamide est présent dans la matière partiellement neutralisée de silicate alcalin, la matière partiellement
10 neutralisée se transforme en une matière granulaire ayant un haut degré de sphéricité vraie et une distribution granulométrique symétrique, tandis qu'un bon rendement est maintenu. Selon la présente invention, la matière granulaire ou un produit totalement neutralisé de celle-ci est amené à réagir avec un hydroxyde ou un sel d'un métal du Groupe II
15 du Tableau Périodique dans un milieu aqueux pour produire des granules de silicate poreux et sphériques.

La silice granulaire amorphe utilisée comme précurseur (échantillon 1-2) de la présente invention a une forme sphérique presque uniforme, comme le montre la Figure 16,
20 et a une distribution granulométrique symétrique qui est proche d'une monodispersion, comme le montrent les Figures 17 et 18.

La silice granulaire amorphe utilisée dans la présente invention a un rapport D_{25}/D_{75} susmentionné qui
25 est inférieur à 2,0, et en particulier inférieur à 1,6, dans la distribution en volume, et présente une distribution granulométrique symétrique.

De plus, comme décrit précédemment, la sphéricité vraie des grains sphériques peut être évaluée par le rapport
30 D_p/D_G du grand diamètre D_G au petit diamètre D_p de la section transversale (projection plane) des granules. Selon la présente invention, la sphéricité vraie (D_p/D_G) des granules de silicate s'inscrit dans un intervalle de 0,80 à 1,00, du fait que la sphéricité vraie (D_p/D_G) de la silice granulaire
35 amorphe, qui est un précurseur utilisé dans la présente invention, se tient dans un intervalle de 0,80 à 1,00,

ce qui est nettement supérieur à celle de la matière granulaire obtenue par addition d'autres polymères organiques aqueux.

Dans la présente invention, les granules sphériques
5 constitués d'une matière partiellement ou totalement
neutralisée d'un silicate alcalin sont amenés à réagir avec
un hydroxyde ou un sel d'un métal du Groupe II du Tableau
Périodique en présence d'un milieu aqueux, si bien que
10 l'hydroxyde ou le sel pénètre dans les vides parmi les
particules primaires de silice et qu'un silicate est formé
par la réaction partant de la surface des particules pri-
maires de silice. Par la formation du silicate, la liaison
entre les particules primaires devient plus forte et la
résistance à la destruction des particules est nettement
15 améliorée tout en maintenant la structure granulaire et de
la structure poreuse de la matière granulaire constituée
d'une matière partiellement ou totalement neutralisée d'un
silicate alcalin qui est le précurseur. Selon la présente
invention, une caractéristique distinctive réside dans le
20 fait qu'un équilibre entre la résistance mécanique des
grains (résistance à la destruction) et la résistance à la
formation de marques peut être ajusté dans un intervalle
approprié en faisant varier le taux de la quantité mise à
réagir d'un composant métallique du Groupe II du Tableau
25 Périodique.

Les granules de silicate poreux de la présente
invention existent sous la forme d'un phyllosilicate amorphe
ou feuilleté cristallin fin, comme observé par la méthode
de diffraction des rayons X. La Figure 14 annexée montre un
30 diagramme de diffraction des rayons X d'un exemple amorphe
représentatif (silicate de calcium) et la Figure 15 montre
un diagramme de diffraction des rayons X d'un exemple
feuilleté cristallin fin représentatif (phyllosilicate
de magnésium). En outre, un phyllosilicate de zinc et un
35 phyllosilicate de zinc contenant de l'aluminium, dans
lesquels le métal (M) du Groupe II est le zinc, sont aussi

des silicates feuilletés cristallins fins. Ceci signifie que, dans les granules de silicate de la présente invention, il n'y a pas de régularité des liaisons entre la silice et l'oxyde métallique ou pas de régularité ou très peu de régularité dans la stratification des couches de silicate de base, ce qui est également en relation avec la structure poreuse.

En outre, les granules sphériques et poreux ont un très faible poids par granule, une distribution granulométrique symétrique et une résistance à la destruction. Par conséquent, même lorsqu'ils sont incorporés en petites quantités aux résines, les granules sphériques et poreux confèrent efficacement la propriété d'antiadhérence ainsi que des activités désodorisantes, d'élimination des odeurs et de régulation de la transpiration, qui sont d'excellents avantages qui ne sont pas bien établis dans les agents antiadhérents classiques.

Sur les dessins annexés :

La Figure 1 est une microphotographie électronique du type à balayage, à un grossissement de 10 000 fois, montrant la structure granulaire d'une silice sphérique obtenue dans l'Exemple 1 de la présente invention ;

la Figure 2 est une courbe de distribution granulométrique en volume de la silice sphérique obtenue dans l'Exemple 1 de la présente invention ;

la Figure 3 est une courbe de distribution granulométrique en nombre de la silice sphérique obtenue dans l'Exemple 1 de la présente invention ;

la Figure 4 est un schéma de principe représentant la liaison de la silice sphérique et d'un polymère du type acrylamide ;

la Figure 5 est une microphotographie électronique du type à balayage, à un grossissement de 10 000 fois, montrant la structure granulaire des granules de silice sphériques fins obtenus dans l'Exemple 4 de la présente invention ;

la Figure 6 est une microphotographie électronique du type à balayage, à un grossissement de 10 000 fois, montrant la structure granulaire des granules de silice sphériques fins obtenus dans l'Exemple 14 de la présente invention ;

la Figure 7 est une microphotographie électronique du type à balayage, à un grossissement de 10 000 fois, montrant la structure granulaire des granules de silice sphériques fins obtenus dans l'Exemple 17 de la présente invention ;

la Figure 8 est une microphotographie électronique du type à balayage, à un grossissement de 10 000 fois, montrant la structure d'une poudre de silice obtenue dans l'Exemple Comparatif 1 ;

la Figure 9 est une microphotographie électronique du type à balayage, à un grossissement de 10 000 fois, montrant la structure d'une poudre de silice obtenue dans l'Exemple Comparatif 2 ;

la Figure 10 est une microphotographie électronique du type à balayage, à un grossissement de 10 000 fois, montrant la structure d'une poudre de silice obtenue dans l'Exemple Comparatif 3 ;

la Figure 11 est une microphotographie électronique du type à balayage, à un grossissement de 10 000 fois, montrant la structure de granules de silicate sphériques obtenus selon la présente invention ;

la Figure 12 est une microphotographie électronique du type à balayage, à un grossissement de 10 000 fois, montrant la structure de granules de silicate sphériques de la présente invention incorporés à une pellicule de polypropylène ;

la Figure 13 est une microphotographie électronique du type à balayage, à un grossissement de 10 000 fois, montrant la structure de granules précurseurs de la présente invention incorporés à la pellicule de polypropylène ;

la Figure 14 est un diagramme de diffraction des rayons X d'une matière amorphe (silicate de calcium) ;

la Figure 15 est un diagramme de diffraction des rayons X d'une matière feuilletée cristalline fine (phyllosilicate de magnésium) ;

5 la Figure 16 est une microphotographie électronique du type à balayage, à un grossissement de 10 000 fois, montrant la structure de granules précurseurs (échantillon 1-2) de la présente invention ;

la Figure 17 est un diagramme montrant la distribution granulométrique en volume des granules précurseurs
10 de la présente invention ;

la Figure 18 est un diagramme montrant la distribution granulométrique en nombre des granules précurseurs de la présente invention ;

la Figure 19 est un diagramme montrant la quantité
15 de MgO ajouté et la variation de l'indice de réfraction ;

la Figure 20 est un diagramme montrant la quantité de MgO ajouté et la variation de la surface spécifique BET ;

la Figure 21 est un diagramme de diffraction des rayons X d'un silicate de calcium ; et

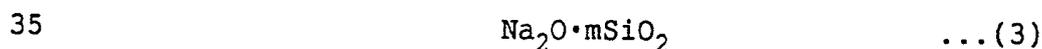
20 la Figure 23 est un diagramme de diffraction des rayons X d'un phyllosilicate de zinc contenant de l'aluminium.

L'invention sera davantage décrite dans la description détaillée qui suit de ses formes de réalisation
25 préférées.

Pour mieux faire percevoir la nature des granules sphériques poreux de silice ou silicate de la présente invention, les procédés de préparation seront décrits ci-dessous.

30 Silicate alcalin

Comme silicate alcalin, on utilise une solution aqueuse d'un silicate alcalin, et en particulier d'un silicate de sodium ayant la composition représentée par la formule :



où m est un nombre de 1 à 4, et en particulier de 2,5 à 3,5.

La composition du silicate alcalin est en relation avec la stabilité de la solution mixte et avec le rendement et la dimension granulométrique de la matière granulaire formée. Lorsque la proportion molaire (m) de SiO₂ se situe
 5 au-dessous de l'intervalle susmentionné, les particules partiellement neutralisées précipitent difficilement, le rendement diminue, la forme granulaire et la configuration granulaire deviennent irrégulières, et, en outre, il faut davantage d'acide pour effectuer la neutralisation partielle.
 10 A l'opposé, lorsque la proportion de SiO₂ dépasse l'intervalle susmentionné, la solution mixte perd sa stabilité, la forme granulaire s'écarte de la sphéricité vraie et la distribution granulométrique devient moins étroite.

La concentration de silicate alcalin doit être telle
 15 que la concentration de SiO₂ soit de 3 à 9 % en poids, et en particulier de 5 à 8 % en poids dans la solution mixte.

Polymère du type acrylamide

Le polymère du type acrylamide utilisé dans la présente invention comme agent développant la coagulation
 20 des granules de silice comprend un motif récurrent d'acrylamide représenté par la formule :



Il est avantageux que le polymère du type acrylamide soit un homopolymère d'acrylamide. Cependant, dans la mesure
 25 où motif récurrent d'acrylamide représente plus de 70 mol % et en particulier plus de 90 mol % de la quantité totale, le polymère du type acrylamide peut contenir en outre des motifs récurrents d'un monomère qui est copolymérisable avec l'acrylamide, par exemple un acide carboxylique éthylénique-
 30 ment insaturé tel que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique ou l'acide fumarique, ou des éthers de vinyle, ou des esters d'acide (méth)acrylique. Le polymère du type acrylamide peut encore contenir un motif anionique qui est modifié en un groupe carboxyle par hydrolyse
 35 ou un motif cationique qui est estérifié avec un groupe aminoalkyle ou avec un groupe alkylammonium quaternaire.

Le polymère du type acrylamide utilisé dans la présente invention ne doit pas avoir un poids moléculaire très élevé, et son poids moléculaire moyen en poids (M_p) doit généralement être de 10 000 à 3 000 000, et en particulier de 100 000 à 2 000 000. Si le poids moléculaire du polymère du type acrylamide est trop élevé, il devient difficile de former et précipiter la matière granulaire. La raison en est, pense-t-on, que les chaînes moléculaires s'entremêlent les unes avec les autres en grandes quantités lorsque le poids moléculaire est trop élevé, ce qui rend difficile la création de la structure d'agrégats en grappes susmentionnée.

Dans le polymère du type acrylamide, la relation entre le poids moléculaire moyen en poids (M_p) et la viscosité inhérente (η) est exprimée par la formule suivante :

$$\eta = 3,73 \times 10^{-4} \times (M_p)^{0,66} \quad \dots(5)$$

où la viscosité inhérente η est mesurée dans une solution de nitrate de sodium 1N à 30°C.

Le polymère du type acrylamide utilisé de préférence dans la présente invention contient un groupe carboxyle qui est libre ou sous la forme d'un sel à une concentration de 0,2 à 50 millimoles et en particulier de 0,5 à 20 millimoles pour 100 g du polymère. On considère que les groupes anioniques contenus dans les chaînes polymères agissent en déployant les chaînes moléculaires dans l'eau sous l'effet de la force électrostatique répulsive des groupes de même polarité, ce qui facilite la formation de la structure d'agrégats en grappes des particules primaires de silice.

Il est avantageux que le polymère du type acrylamide soit ajouté en une quantité de 5 à 100 % en poids, et en particulier de 10 à 50 % en poids, sur la base de SiO_2 . Si la quantité se situe au-dessous de l'intervalle susmentionné, la matière granulaire ne précipite pas en un bon rendement, et si la quantité dépasse l'intervalle susmentionné, il n'en résulte aucun avantage distinct, mais cela est désavantageux au point de vue économique.

Acide

On peut utiliser divers acides organiques et minéraux. Cependant, du point de vue économique, il est avantageux d'utiliser un acide minéral tel que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique ou l'acide phosphorique. Parmi ceux-ci, l'acide sulfurique est le plus avantageux en ce qui concerne le rendement en matière granulaire et l'uniformité du diamètre et de la forme des grains.

Afin d'effectuer une réaction homogène, il est souhaitable d'utiliser l'acide sous forme d'une solution aqueuse diluée, généralement à une concentration de 1 à 15 % en poids. Un sel neutre peut être ajouté à l'acide. L'acide doit être mélangé en quantité telle qu'une solution mixte homogène (limpide) soit formée lors de la neutralisation partielle, c'est-à-dire en une quantité telle que le pH de la solution mixte soit de 10,2 à 11,2, et en particulier de 10,5 à 11,0.

Précipitation de la matière granulaire

Dans la présente invention, il n'est pas imposé de limitation particulière à l'ordre d'addition des composants susmentionnés. Par exemple, le polymère du type acrylamide peut être ajouté après l'addition de l'acide à la solution aqueuse de silicate alcalin. Ou bien, inversement, l'acide peut être ajouté après l'addition du polymère du type acrylamide à la solution aqueuse de silicate alcalin. Bien sûr, ils peuvent être ajoutés simultanément.

Lorsque les composants sont suffisamment mélangés et homogénéisés, la solution mixte est laissée au repos, de sorte que la matière granulaire du produit partiellement neutralisé précipite.

Les conditions de précipitation consistent généralement à laisser la solution mixte reposer à une température de 1° à 100°C pendant environ 1 à environ 50 heures. En général, le diamètre des granules précipités augmente avec l'abaissement de la température, et le diamètre des

granules précipités diminue avec l'élévation de la température. Ainsi, la matière granulaire est modifiée par ajustement de la température, ce qui est l'un des avantages de la présente invention.

5 Les granules précipités sont séparés de la liqueur-mère, les granules dispersés sont neutralisés par addition d'un acide, lavés à l'eau, séchés et classés pour donner un produit. La liqueur-mère séparée et la solution séparée
10 après neutralisation contiennent de la silice non précipitée et du polymère du type acrylamide qui peuvent être efficacement utilisés en étant mélangés et précipités dans une opération suivante.

Silice granulaire amorphe

Comme déjà mentionné, la silice granulaire amorphe
15 selon la présente invention a une surface spécifique BET de 100 à 800 m²/g, elle a une forme nettement sphérique, en sorte que plus de 80 % de ses granules ont une sphéricité vraie de 0,90 à 1,00, exprimée par le rapport D_p/D_G d'un grand diamètre D_G à un petit diamètre D_p des granules, et
20 elle présente une étroitesse de distribution granulométrique définie par la relation

$$D_{25}/D_{75} \quad \dots(1)$$

où D_{25} désigne le diamètre de grains correspondant à une valeur de 25 % sur une courbe de distribution
25 granulométrique cumulative en volume, comme déterminée par la méthode du compteur Coulter, et D_{75} désigne un diamètre de grains correspondant à une valeur de 75 % sur cette même courbe, de 1,2 à 2,0, et un indice de réfraction compris dans un
30 intervalle de 1,46 à 1,50.

En outre, si cela est souhaité, il est possible d'appliquer à la silice granulaire amorphe un savon métallique, un savon d'acide résinique, diverses résines ou cires, des agents de couplage du type silane ou au titane,
35 des oxydes ou hydroxydes de divers métaux, ou des revêtements de silice.

Précurseur et son procédé de préparation

Le précurseur utilisé pour obtenir le silicate de la présente invention est un produit partiellement ou totalement neutralisé d'un silicate alcalin qui est obtenu
5 en utilisant le polymère du type acrylamide comme agent développant la coagulation. Bien qu'il y ait pas de limitation particulière, le précurseur est généralement obtenu en formant une matière granulaire composée d'un produit partiellement neutralisé de silicate alcalin et, selon
10 les besoins, en neutralisant la matière granulaire avec un acide.

Par conséquent, le précurseur consiste uniquement en les granules de silice poreux de la présente invention et il est préparé dans des conditions tout à fait identiques
15 à celles employées pour la précipitation des granules de silice ci-dessus, à l'exception de ce qui suit.

i. Silicate alcalin

La concentration de silicate alcalin doit être telle que la concentration de SiO_2 soit de 2 à 10 % en poids, et
20 en particulier de 4 à 8 % en poids dans la solution mixte.

ii. Polymère du type acrylamide

Outre les motifs récurrents d'acrylamide, on peut ajouter un alginat, de la gélatine, de l'alcool polyvinylique, du polyéthylène-glycol, de la pectine, de l'amidon,
25 de la carboxyméthylcellulose, du polyacrylate de sodium, etc., en plus de ce qui précède.

iii. Acide

L'acide doit être utilisé en quantité telle que le pH de la solution mixte soit de 10,0 à 11,2, et en particulier de 10,2 à 11,0.
30

Réaction avec un hydroxyde ou un sel de métal du Groupe II

Selon la présente invention, des granules sphériques comprenant un produit partiellement ou totalement neutralisé de silicate alcalin, obtenu par le procédé
35 ci-dessus, est amené à réagir avec une ou deux ou plusieurs espèces d'hydroxydes ou sels de métaux du Groupe II du Tableau Périodique en présence d'un milieu aqueux.

i. Hydroxyde ou sel

Comme métaux du Groupe II du Tableau Périodique, on peut citer le magnésium, le calcium, le baryum, le strontium et le zinc qui peuvent être utilisés sous forme d'hydroxydes
5 ou de sels minéraux tels que les nitrates, chlorures ou sulfates, ou de sels organiques tels que les acétates, sulfonates, etc.

Lorsque les granules sphériques utilisés comme précurseur sont un produit totalement neutralisé de silicate
10 alcalin, c'est-à-dire de la silice amorphe, il est souhaitable d'utiliser un hydroxyde. La raison en est qu'avec cette association, il n'est pas introduit d'autres impuretés ioniques, ce qui offre un avantage en ce qui concerne la pureté du silicate et l'opération de production.

15 En revanche, lorsque les granules sphériques utilisés comme précurseur sont un produit partiellement neutralisé de silicate alcalin, il est souhaitable d'utiliser un sel de métal ou une association d'un sel de métal et d'un hydroxyde de métal comme matière de départ. La raison
20 en est qu'une réaction de double décomposition a lieu entre le sel de métal et le silicate alcalin restant dans les granules sphériques, et le silicate de métal se forme régulièrement et avec un bon rendement. Il est évidemment souhaitable de maintenir une relation d'équivalence entre
25 le composant alcalin contenu dans les granules sphériques et les radicaux acides du sel de métal.

ii. Conditions réactionnelles

La matière granulaire constituée d'un produit partiellement ou totalement neutralisé de silicate alcalin
30 doit réagir avec l'hydroxyde de métal dans le rapport de quantités susmentionné. La réaction doit être conduite dans un milieu aqueux. Lorsqu'un excès de composants alcalins ou de radicaux acides existe dans la matière soumise à la réaction, on peut ajouter un acide ou un composant alcalin
35 au milieu aqueux en une quantité correspondante.

Il n'est imposé aucune limitation particulière aux conditions réactionnelles pourvu que la structure granulaire du précurseur soit maintenue et que le silicate soit formé. Cependant, en général, la température de réaction est de 50° à 300°C, en particulier de 90° à 200°C, et le temps de réaction est de 0,5 à 100 heures, en particulier de 2 à 8 heures.

Pendant la réaction, la concentration de SiO₂ dans le milieu aqueux doit être de 2 à 30 % en poids, et en particulier de 5 à 25 % en poids. La réaction peut être conduite selon une méthode d'introduction d'un seul composant dans laquelle un hydroxyde ou un sel d'un métal est versé dans une dispersion aqueuse de la silice utilisée comme précurseur, selon une méthode d'introduction simultanée dans laquelle les deux matières de départ sont versées dans le milieu aqueux, ou selon une méthode d'introduction simultanée dans laquelle un milieu aqueux dans lequel les deux matières de départ sont dispersées est chauffé jusqu'à une concentration prédéterminée.

Les granules de silicate sphériques de la présente invention ainsi obtenus sont séparés de la liqueur-mère réactionnelle par une technique de séparation solide-liquide, par exemple une filtration, et, si nécessaire, ils sont lavés à l'eau, séchés à une température non supérieure à 150°C ou calcinés à une température de 150° à 1000°C. Lorsque la calcination est effectuée, la surface spécifique, le volume poreux ou le degré hygrosopique peuvent être réduits corrélativement à l'élévation de la température.

Granules de silicate sphériques poreux

Les granules de silicate sphériques poreux de la présente invention ont la composition chimique, les propriétés cristallographiques et la structure granulaire qui ont déjà été décrites ci-dessus. De plus, comme mentionné précédemment, les granules de silicate possèdent diverses propriétés qui peuvent être ajustées à toutes valeurs souhaitées entre les limites susmentionnées en faisant

varier le type et la quantité utilisés du métal du Groupe II du Tableau Périodique.

Par exemple, la Figure 19 montre l'indice de réfraction d'un silicate lorsqu'on fait varier la quantité
5 utilisée d'hydroxyde de magnésium, et la Figure 20 montre la variation de la surface spécifique BET du silicate lorsqu'on fait varier la quantité d'hydroxyde de magnésium.

D'après ces résultats, il est clair que l'indice de réfraction peut être élevé en augmentant la quantité du
10 composant métallique du Groupe II et que la surface spécifique diminue dans une certaine mesure avec l'augmentation de la quantité du composant métallique du Groupe II, mais que la surface spécifique augmente de nouveau à mesure que la phyllosilicate se forme.

15 Parmi les phyllosilicates, il est avantageux que les granules de silicate sphériques poreux de la présente invention comprennent un phyllosilicate de magnésium, un phyllosilicate de zinc et un phyllosilicate de zinc contenant de l'aluminium. Les granules de silicate sphériques
20 poreux ont une propriété oléophile, ils se dispersent très bien dans les résines et ils exercent une action désodorisante et d'élimination des odeurs. Le phyllosilicate ou le phylloaluminosilicate contenant un composant zinc et un composant magnésium ont des structures de base dans les-
25 quelles une couche tétraédrique de SiO_4 ou de AlO_4 et SiO_4 et une couche octaédrique de MO_6 (M désigne Zn ou une association de Zn et Mg) sont liées en deux couches ou trois couches, et ils présentent un grand pouvoir adsorbant envers les substances basiques et les substances acides, attribuable
30 à la structure feuilletée ci-dessus. Le phyllo(alumino)-silicate manifeste d'excellentes propriétés adsorbantes envers diverses substances du fait de l'adsorption chimique entre les couches d'une structure multicouche. La Figure 21 est un diagramme de diffraction des rayons X d'un phyllo-
35 silicate de magnésium qui présente une caractéristique de cristaux feuilletés.

La Figure 22 est un diagramme de diffraction des rayons X d'un silicate (de calcium) amorphe typique. Le fait qu'il se forme un phyllosilicate amorphe ou un phyllosilicate cristallin fin dépend des matières de départ et des conditions réactionnelles. Le composant magnésium a tendance à former un phyllosilicate. En outre, le phyllosilicate est formé même avec d'autres composants métalliques dans des conditions de synthèse hydrothermique où la température est supérieure à 120°C.

Comme déjà mentionné, les granules de silicate sphériques de la présente invention offrent une combinaison de nouvelles propriétés et comprennent un silicate amorphe ayant une surface spécifique BET de 50 à 800 m²/g, une forme globale nettement sphérique, une sphéricité vraie exprimée par le rapport D_p/D_G d'un grand diamètre D_G à un petit diamètre D_p des granules de 0,80 à 1,00, une étroitesse de distribution granulométrique définie par la relation

$$D_{25}/D_{75}$$

où D_{25} désigne le diamètre de grains correspondant à une valeur de 25 % sur une courbe de distribution de granulométrie cumulative en volume telle que déterminée par la méthode du compteur Coulter, et D_{75} désigne le diamètre de grains correspondant à une valeur de 75 % sur cette même courbe, de 1,2 à 2,0, et un indice de réfraction de 1,47 à 1,55.

De plus, si cela est souhaité, il est possible d'appliquer aux granules de silicate sphériques un savon métallique, un savon d'acide résinique, diverses résines et cires, des agents de couplage du type silane ou au titane, des oxydes ou hydroxydes de divers métaux, et en particulier un revêtement de silice, fer ou alumine.

Applications

Pour mettre à profit les propriétés susmentionnées, les granules de silice ou silicate sphériques poreux de la présente invention peuvent être incorporés à diverses résines thermoplastiques telles qu'un homopolymère de

propylène ou un copolymère éthylène-propylène qui est un copolymère de propylène cristallin, des résines oléfiniques telles qu'un polyéthylène basse, moyenne, haute densité ou basse densité linéaire [le polyéthylène basse densité
5 linéaire (PEBDL) est un copolymère d'éthylène et avec une ou deux ou plusieurs espèces de α -oléfinés (propylène, butène-1, pentène-1, hexène-1, 4-méthylpentène-1, octène-1, décène-1, etc.) ayant 4 à 18 atomes de carbone], un copolymère oléfinique à réticulation ionique, un copolymère éthylène-
10 acétate de vinyle et un copolymère éthylène-ester d'acide acrylique, des polyesters thermoplastiques tels qu'un polytéréphtalate d'éthylène (auquel ils peuvent être ajoutés pendant la polymérisation en plus de la résine seule) et un polytéréphtalate de butylène, des résines polyamides
15 (auxquelles ils peuvent être ajoutés pendant la polymérisation en plus de la résine seule) telles que le Nylon 6, le Nylon 6-6, le Nylon 6-8, des résines chlorées telles que le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, un polycarbonate et des polysulfonates, afin de former des
20 articles moulés en résine tels que diverses pellicules étirées, non étirées et soufflées, en leur conférant une propriété de glissement, une propriété d'antiadhérence et des fonctions désodorisantes et d'élimination des odeurs.

A cet effet, les granules de silicate sphériques de
25 la présente invention sont mélangés en une quantité de 0,01 à 10 parties en poids, et en particulier de 0,02 à 3 parties en poids, pour 100 parties en poids de la résine thermoplastique.

En outre, les granules de silice ou silicate
30 sphériques poreux de la présente invention peuvent être utilisés dans diverses applications en étant incorporés à divers types de peintures, pigments de charge pour encres, adhésifs et compositions de résine de revêtement, et ils peuvent en outre être utilisés comme support ou charge pour
35 des médicaments, aliments, produits chimiques à usage agricole et insecticides. A titre d'exemples concrets,

ils peuvent être utilisés pour constituer un agent améliorant la fluidité pour toners, un agent abrasif supérieur, une charge de délustrage, un agent améliorant la fluidité d'un support, un agent de partage, une charge pour caoutchoucs, une base pour produits céramiques, un fond de teint en poudre, fond de teint en pâte, une poudre pour bébés, une base pour cosmétiques tels que des crèmes, etc., un agent régulateur de transpiration, et une pâte dentifrice.

L'invention sera décrite maintenant en détail au moyen d'exemples. Les propriétés des granules de silice ou silicate sphériques poreux sont mesurées et évaluées conformément aux méthodes suivantes.

(1) Composition chimique

Mesurée conformément à une méthode d'analyse de silice spécifiée dans la norme JIS M-8852.

(2) Densité apparente

Mesurée conformément à la norme JIS K-6220.6.8.

(3) Capacité d'absorption d'huile

Mesurée conformément à la norme JIS K-5101-19.

(4) Surface spécifique, volume poreux

Mesurés selon à la méthode BET en utilisant l'appareil Sorptomatic Series 1800 fabriqué par Carlo-Elba Co.

(5) Granulométrie

Déterminée en utilisant des tubes à ouverture de 50 μm selon la méthode du compteur Coulter (Modèle TA-II, fabriqué par Coulter Electronics Co.).

(6) Diamètre des grains par MEB

Des granules représentatifs sont choisis dans une image photographique obtenue en utilisant un microscope électronique du type à balayage (S-570 fabriqué par Hitachi, Ltd.), et les diamètres d'image des granules sont mesurés en utilisant une règle graduée pour déterminer un diamètre de granule primaire.

(7) Sphéricité vraie

Des granules représentatifs sont choisis dans une image photographique obtenue en utilisant un microscope

électronique du type à balayage (S-570 fabriqué par Hitachi, Ltd.) et les grands diamètres et les petits diamètres d'image des granules sont mesurés en utilisant une règle graduée pour déterminer la sphéricité vraie d'après la
 5 relation suivante

$$\text{Sphéricité vraie} = \frac{\text{petit diamètre } (D_p)}{\text{grand diamètre } (D_g)} \dots(6)$$

(8) Indice de Réfraction

En utilisant le réfractomètre d'Abbe, on prépare
 10 à l'avance un solvant (α -bromonaphtalène, kérosène) ayant un indice de réfraction connu. Ensuite, conformément à la méthode d'immersion dans l'huile de Larsen, on place quelques milligrammes d'un échantillon de poudre sur une
 15 lame de verre, on y ajoute une goutte du solvant ayant un indice de réfraction connu, on recouvre avec un couvre-objet en verre de telle manière que l'échantillon de poudre soit suffisamment immergé avec le solvant, et l'on observe
 mouvement de la ligne de Becke avec un microscope optique pour déterminer l'indice de réfraction.

20 (9) Quantité enlevée par usure

Les quantités enlevées par usure sont mesurées en utilisant un appareil d'essai d'abrasion du type Filcon (fabriqué par Nippon Filcon Co.) dans les conditions suivantes.

25	Cylindres utilisés	céramique
	Vitesse de rotation des cylindres	1500 tr/min
	Angle de contact	111°
	Dimensions de l'éprouvette	40 × 140 mm
	Poids de l'éprouvette	environ 2 g
30	Matière de l'éprouvette	fil de matière plastique
	Poids	850 g
	Concentration du composant solide	2 %
	Durée de la mesure	180 min
35	Expression du résultat	perte de poids (mg)

(10) Rendement

Le poids du SiO_2 formé (cuit à 860°C) est divisé par la quantité totale de SiO_2 dans le silicate de sodium utilisé dans la réaction pour déterminer le rendement selon la relation suivante

$$\text{Rendement (\%)} = \left[\frac{\text{poids (g) de } \text{SiO}_2 \text{ formé}}{\text{quantité (g) du } \text{SiO}_2 \text{ total mis à réagir}} \right] \times 100$$

Exemple 1

Dans un bécher en acier inoxydable de 2 litres, on introduit 471 g d'une solution de silicate de sodium N° 3 (contenant 22,3 % de composant SiO_2 et 7,0 % de composant Na_2O) (concentration de SiO_2 de 7 % dans la solution totale) et 327 ml d'eau pure. Le mélange est ensuite placé dans un bain à température constante réglée à 20°C , puis on ajoute 300 g d'une solution aqueuse de polymère du type acrylamide (solution aqueuse à environ 10 %, poids moléculaire moyen de 500 000) tout en agitant, pour que le polyacrylamide sec représente 28 % de la totalité de SiO_2 .

Ensuite, on y ajoute 402 g d'acide sulfurique à 7 % (le pH est de 10,70 après l'addition de l'acide sulfurique). Lorsque l'addition est terminée, l'agitation est arrêtée et le mélange est laissé au repos pendant 12 heures. Le mélange est ensuite filtré et le gâteau de silice obtenu est dispersé de nouveau dans de l'eau pure, et l'on y ajoute de l'acide sulfurique à 7 % en agitant suffisamment jusqu'à ce que le pH atteigne 3,0. Ensuite, le mélange est filtré, lavé à l'eau, séché à 110°C , pulvérisé dans un broyeur d'échantillons et cuit à 500°C pendant 2 heures pour donner une poudre fine de silice granulaire et sphérique.

Le Tableau 1 indique les propriétés de cette poudre et la Figure 1 est une microphotographie électronique (MEB) de cette poudre.

TABLEAU 1

	Exemple 1	Exemple Comparatif 1	Exemple Comparatif 2	Exemple Comparatif 3	Exemple Comparatif 4	Exemple Comparatif 5	Exemple Comparatif 6	Exemple Comparatif 7
Densité apparente (g/cm ³)	0,26	0,36	0,58	0,51	0,52	0,53	0,51	0,57
Capacité d'absorption d'huile (ml/100 g)	192	138	116	108	118	107	96	106
Surface spécifique (m ² /g)	532	580	575	610	335	710	691	523
Volume poreux (ml/g)	0,95	0,88	0,93	-	-	-	-	-
Rendement (%)	76,4	32,1	33,7	34,4	35,0	42,0	38,5	32,8
Granulométrie								
Diamètre moyen des grains (µm)	3,17	3,45	10,11	9,04	9,22	11,56	12,26	non mesurable
D ₂₅ /D ₇₅	1,38	2,31	3,11	3,06	3,22	3,82	4,12	-
Diamètre des grains par MFB (µm)	2-3	presque amorphe	amorphe	amorphe	amorphe	amorphe	amorphe	amorphe
Sphéricité vraie	93	-	-	-	-	-	-	-
Indice de réfraction	1,467	1,450	1,452	1,455	1,444	-	-	-
Composition chimique (%)								
Perte au feu	5,5	6,1	5,8	6,8				
SiO ₂	93,7	93,4	92,0	91,9				
Al ₂ O ₃	0,16	0,18	0,16	0,14				
Na ₂ O	0,31	0,92	1,00	1,10				
Aptitude à la filtration	très bonne	bonne	très mauvaise	très mauvaise	mauvaise	très mauvaise	très mauvaise	très mauvaise
Remarques	poly-acrylamide	alginate de sodium	amidon, le produit sec est un gel dur	gélatine, le produit sec est un gel dur	0% C	PVA, le produit sec est un gel dur	PEG, le produit sec est un gel dur	coagulant polymère organique du type polyamine, le produit sec est un gel dur

Exemples 2 et 3

Des poudres fines de silice granulaire et sphérique sont synthétisées de la même manière qu'à l'Exemple 1, excepté que la solution aqueuse de polymère d'acrylamide est ajoutée en des quantités de 14 % et 50 %, calculées en polymère sec par rapport à SiO_2 , et de l'eau pure est ajoutée en des quantités telles que les quantités totales soient de 1500 g.

Le Tableau 2 indique les propriétés de ces poudres.

TABLEAU 2

	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5	Exemple 6	Exemple 8 Comparatif 8
Densité apparente (g/cm ³)	0,29	0,27	0,36	0,26	0,18	0,56
Capacité d'absorption d'huile (ml/100 g)	199	180	170	202	220	
Surface spécifique (m ² /g)	650	590	680	564	390	
Volume poreux (ml/g)	0,90	0,86	1,02	0,83	1,05	
Rendement (%)	72,6	79,3	71,5	83,6	86,7	12,1
Granulométrie						
Diamètre moyen des grains (µm)	2,89	2,78	4,32	2,02	1,78	4,82
D ₂₅ /D ₇₅	1,46	1,52	1,48	1,42	1,53	3,88
Diamètre des grains par MEB (µm)	2-3	2-3	3-4	1-2	1-1,5	amorphe
Sphéricité vraie	93	94	97	91	93	-
Indice de réfraction	1,464	1,470	1,462	1,473	1,461	
Composition chimique (%)						
Perte au feu	6,4	6,8	5,9	7,1	6,2	
SiO ₂	92,8	91,8	93,6	91,9	92,8	
Al ₂ O ₃	0,12	0,14	0,10	0,11	0,13	
Na ₂ O	0,51	0,61	0,28	0,63	0,37	
Aptitude à la filtration	très bonne	très mauvaise				
Remarques						le produit sec est un gel dur

Exemples 4 à 6

Des poudres fines de silice granulaire et sphérique sont synthétisées de la même manière qu'à l'Exemple 1, excepté que la température de mise au repos est réglée à 2°C, 40°C et 80°C.

Le Tableau 2 indique les propriétés de ces poudres et la Figure 5 est une photographie au MEB de la poudre synthétisée à 2°C.

Exemple 7

Une poudre fine de silice granulaire et sphérique est synthétisée de la même manière qu'à l'Exemple 1, excepté que la température de mise au repos est réglée à 2°C, la solution aqueuse de polymère d'acrylamide est ajoutée en une quantité de 10 % calculée en polymère sec par rapport à SiO₂, le temps de mise au repos est de 48 heures et de l'eau pure est ajoutée en une quantité telle que la quantité totale soit de 1500 g.

Le Tableau 3 indique les propriétés de cette poudre.

Exemples 8 et 9

Des poudres fines de silice granulaire et sphérique sont synthétisées de la même manière qu'à l'Exemple 1, excepté que la quantité de silicate de sodium est réduite à 370 g (concentration de SiO₂ de 5,5 %) et à 269 g (concentration de SiO₂ de 4 %), et de l'eau pure est ajoutée en des quantités telles que les quantités totales soient de 1500 g.

Le Tableau 3 indique les propriétés de ces poudres.

Exemple 10

Une poudre fine de silice granulaire et sphérique est synthétisée de la même manière qu'à l'Exemple 1, excepté que le silicate de sodium (24,0 % de composant SiO₂ et 9,9 % de composant Na₂O) est ajouté en une quantité de 438 g, l'acide sulfurique à 7 % est ajouté en une quantité de 540 g et de l'eau pure est ajoutée en une quantité telle que la quantité totale soit de 1500 g.

Le Tableau 3 indique les propriétés de cette poudre.

Exemples 11 et 12

Des poudres fines de silice granulaire et sphérique sont synthétisées de la même manière qu'à l'Exemple 1, excepté qu'on utilise des solutions aqueuses de polyacrylamides ayant des poids moléculaires de 300 000 et 1 200 000, respectivement, et ayant une teneur en anions de 0,3 mol %.

Exemple 13

Une poudre fine de silice granulaire et sphérique est synthétisée de la même manière qu'à l'Exemple 1, excepté qu'on utilise un acide mixte (286 g d'acide sulfurique à 7 % + 86 g d'acide chlorhydrique à 7 %) au lieu d'utiliser l'acide sulfurique à 7 %, et de l'eau pure est ajoutée en une quantité telle que la quantité totale soit de 1500 g.

Le Tableau 3 indique les propriétés de cette poudre.

TABLEAU 3

	Exemple 7	Exemple 8	Exemple 9	Exemple 10	Exemple 11	Exemple 12	Exemple 13
Densité apparente (g/cm ³)	0,38	0,29	0,32	0,27	0,35	0,30	0,24
Capacité d'absorption d'huile (ml/100 g)	142	191	188	213	168	195	225
Surface spécifique (m ² /g)	573	683	542	486	577	490	580
Volume poreux (ml/g)	0,88	0,96	0,79	0,82	0,76	1,01	0,92
Rendement (%)	75,2	71,8	72,8	75,8	81,6	83,4	87,3
Granulométrie							
Diamètre moyen des grains (µm)	10,79	2,89	3,21	2,44	3,45	2,77	2,58
D ₂₅ /D ₇₅	1,77	1,68	1,71	1,62	1,51	1,46	1,60
Diamètre des grains par MEB (µm)	8-12	1-2	1,5-2,5	1-2	2-3	2-3	
Sphéricité vraie	97	91	90	92	95	92	93
Indice de réfraction	1,462	1,466	1,463	1,470	1,467	1,462	1,466
Composition chimique (%)							
Perte au feu	5,8				6,5	5,8	
SiO ₂	93,3				92,7	93,0	
Al ₂ O ₃	-				0,16	0,12	
Na ₂ O	0,54				0,32	0,52	
Aptitude à la filtration	très bonne	très bonne	bonne	bonne	très bonne	bonne	bonne
Remarques							

Exemple 14

Une poudre fine de silice granulaire et sphérique est synthétisée de la même manière qu'à l'Exemple 1, excepté qu'on ajoute 10,5 g de NaCl dans l'acide sulfurique à 7 %.

5 Le Tableau 4 indique les propriétés de cette poudre et la Figure 6 est une photographie au MEB de cette poudre.

Exemple 15

10 Une poudre fine de silice granulaire et sphérique est synthétisée de la même manière qu'à l'Exemple 1, excepté qu'on ajoute 21 g de Na₂CO₃ dans le silicate de sodium.

Le Tableau 4 indique les propriétés de cette poudre.

Exemples 16 et 17

15 A 500 g des hydrogels de silice sphérique préparés dans les Exemples 1 et 5, on ajoute 500 ml d'eau pure. Les mélanges sont introduits dans de petits récipients tenant la pression ayant une capacité d'environ un litre, et sont soumis au traitement hydrothermique à 150°C pendant 2 heures sous agitation.

20 Le Tableau 4 indique les propriétés de ces poudres et la Figure 7 est une photographie au MEB de la poudre de l'Exemple 17.

TABLEAU 4

	Exemple 14	Exemple 15	Exemple 16	Exemple 17
Densité apparente (g/cm ³)	0,38	0,28	0,19	0,17
Capacité d'absorption d'huile (ml/100 g)	146	188	210	204
Surface spécifique (m ² /g)	620	650	152	170
Volume poreux (ml/g)	0,79	0,98	0,32	0,38
Rendement (%)	93,8	90,4	-	-
Granulométrie				
Diamètre moyen des grains (µm)	4,56	3,32	3,11	2,13
D ₂₅ /D ₇₅	1,48	1,45	1,43	1,50
Diamètre des grains par MEB (µm)	3-4	2-3	2-3	1-2
Sphéricité vraie	94	92	91	91
Indice de réfraction	1,462	1,460	1,461	1,463
Composition chimique (%)				
Perte au feu	6,8	6,0		
SiO ₂	92,8	93,1		
Al ₂ O ₃	-	-		
Na ₂ O	0,20	0,42		
Aptitude à la filtration	très bonne	bonne	bonne	bonne
Remarques				

Exemples Comparatifs 1 à 7

Des granules de silice sont préparés de la même manière qu'à l'Exemple 1, mais en ajoutant une solution à 4 % d'alginate de sodium (Exemple Comparatif 1), une solution à 5 % d'amidon (MS-4600, produit par Nippon Shokuhin Kako) (Exemple Comparatif 2), une solution à 5 % de gélatine (Exemple Comparatif 3), une solution à 3 % de CMC (Exemple Comparatif 4), une solution à 4 % de PVA (PVA-117, produit par Kurare Co.) (Exemple Comparatif 5), une solution de polyéthylène-glycol N° 400 (produit par Wako Junyaku):eau = 1:3 (Exemple Comparatif 6) et une solution à 1 % de coagulant de haut poids moléculaire de type polyamide (P.M. = 8 000 000) (Exemple Comparatif 7), au lieu d'ajouter la solution aqueuse de polyacrylamide de l'Exemple 1, sans effectuer la neutralisation avec un acide, mais en lavant les granules avec un acide dilué et en les lavant plusieurs fois avec de l'eau chaude. Il en résulte que la totalité d'entre eux présentent une très mauvaise aptitude à la filtration et l'on n'obtient pas de granules sphériques ayant des formes régulières.

Le Tableau 1 indique les propriétés de ces poudres et les Figures 8, 9 et 10 sont des photographies au MEB des poudres des Exemples Comparatifs 1, 2 et 3.

Exemple Comparatif 8

La poudre de silice est synthétisée de la même manière qu'à l'Exemple 1, excepté que la solution aqueuse de polyacrylamide est ajoutée en une quantité de 3 %, calculée en polymère sec par rapport au composant SiO_2 , et que de l'eau pure est ajoutée en une quantité telle que la quantité totale soit de 1500 g. Cependant, on n'obtient pas de granules sphériques ayant des formes régulières et le rendement est très faible.

Le Tableau 2 indique les propriétés de cette poudre.

Exemples Comparatifs 9 et 10

On reprend le mode opératoire de l'Exemple 1, mais en utilisant le silicate de sodium en une quantité de 673 g

(concentration de SiO_2 de 10 %) et en une quantité de 135 g (concentration de SiO_2 de 2 %) et en ajoutant de l'eau pure en des quantités telles que les quantités totales soient de 1500 g. Lorsque la concentration de SiO_2 est ajustée à 10 %, le produit se gélifie et coagule lors de l'addition d'acide sulfurique. Lorsque la concentration de SiO_2 est ajustée à 2 %, le produit ne se gélifie pas même au bout de 48 heures, et la poudre obtenue est vitreuse et dure.

Exemple Comparatif 11

La poudre de silice est synthétisée de la même manière qu'à l'Exemple 1, excepté que l'acide sulfurique à 7 % est ajouté en une quantité de 600 g et de l'eau pure est ajoutée en une quantité telle que la quantité totale soit de 1500 g. Cependant, le produit se gélifie avant l'addition de l'acide sulfurique (le pH descend à 10,11) et l'on n'obtient pas de silice sphérique ayant des formes régulières.

Exemple Comparatif 12

La réaction est effectuée de la même manière qu'à l'Exemple 1, mais en ajoutant l'acide sulfurique à 7 % en une quantité de 200 g et en ajoutant de l'eau pure en une quantité telle que la quantité totale soit de 1500 g. Cependant, le produit ne gélifie pas même au bout de 48 heures. Le pH est de 11,22 au moment où l'addition d'acide sulfurique est terminée.

Exemple Comparatif 13

La réaction est effectuée de la même manière qu'à l'Exemple 1, mais en utilisant un polyacrylamide ayant un poids moléculaire de 8 000 000 à une concentration de 1 % et en ajoutant de l'eau pure en une quantité telle que la quantité totale soit de 1500 g. Cependant, le produit ne peut être séparé par filtration et l'on n'obtient pas de granules sphériques ayant des formes régulières.

Préparation de précurseur 1

Dans un récipient en acier inoxydable de 15 litres, on introduit 3,2 kg de silicate de sodium N° 3 (contenant 21,9 % de composant SiO_2 et 7,1 % de composant Na_2O)

(concentration de SiO_2 de 7 % dans la solution totale) et 2,2 kg d'eau pure. Le mélange est ensuite placé dans un bain à température constante réglée à 15°C , puis on ajoute 2,1 kg d'une solution aqueuse de polyacrylamide (solution aqueuse à 10 % environ, poids moléculaire moyen de 500 000) (30 % calculé en polyacrylamide sec par rapport à SiO_2) en agitant modérément à l'aide d'un agitateur à grande vitesse de manière à disperser suffisamment le mélange.

Ensuite, on ajoute au mélange 2,5 kg d'acide sulfurique à 5 % ajusté à 15°C (le pH est de 10,8 après la fin de l'addition). Après la fin de l'addition, l'agitation est arrêtée et le mélange est laissé au repos pendant 12 heures. Le mélange est ensuite filtré et le gâteau de silice obtenu est dispersé de nouveau dans de l'eau pure, et l'on y ajoute de l'acide sulfurique à 5 % jusqu'à ce que le pH atteigne 2,0. Lorsque le pH s'est presque stabilisé à 2,0, le mélange est agité pendant 2 heures, puis filtré et lavé à l'eau. En outre, le gâteau est délayé de nouveau pour préparer une suspension de granules de silice sphériques à une concentration de 15 % (échantillon 1-1).

Le gâteau est ensuite séché à 110°C et pulvérisé dans un broyeur d'échantillons pour donner une poudre de silice poreuse et sphérique ayant une dimension granulométrique d'environ 2 à 3 μm (échantillon 1-2).

Le Tableau 5 indique les propriétés de cette poudre et la Figure 16 est une microphotographie électronique (MEB) de cette poudre.

Exemples 18 à 21

Dans un bécher en acier inoxydable de 1 litre, on introduit 800 g de la suspension d'échantillon 1-1, puis des poudres d'hydroxyde de magnésium (N° 200, produit de Kamishima Kagaku) sont ajoutées en des quantités de 5, 10, 20 et 40 %, calculées en MgO par rapport à la matière sèche de la suspension, dispersées suffisamment et chauffées jusqu'à 98°C dans un bain chaud. Les mélanges sont ensuite traités à cette température pendant 8 heures, filtrés,

lavés à l'eau, séchés à 110°C, pulvérisés dans un broyeur d'échantillons, puis cuits à 400°C pendant une heure pour donner des poudres de silicate de magnésium poreuses et sphériques.

5 Le Tableau 5 indique les propriétés de ces poudres.

Exemple 22

Dans un bécher en acier inoxydable de 1 litre, on introduit 120 g de l'échantillon 1-2, puis on ajoute de l'eau pure en quantité convenant pour obtenir une suspension
10 ayant une concentration de 15 %, et une poudre d'hydroxyde de magnésium (N° 200, produit de Kamishima Kagaku) en une quantité de 30 %, calculée en MgO par rapport à la matière sèche de la suspension. Après avoir été suffisamment dispersé, le mélange est chauffé à 98°C dans un bain chaud
15 et traité à cette température pendant 8 heures, filtré, lavé à l'eau, séché à 110°C, pulvérisé dans un broyeur d'échantillons, puis cuit à 400°C pendant une heure pour donner une poudre de silicate de magnésium sphérique et poreuse.

Le Tableau 5 indique les propriétés de cette poudre.

20 Exemples 23 à 25

Les poudres sont préparées de la même manière qu'à l'Exemple 22, mais en utilisant de l'hydroxyde de baryum, de l'hydroxyde de calcium et de l'hydroxyde de strontium, chacun en une quantité de 15 % calculée en BaO, CaO, SrO,
25 à la place de l'hydroxyde de magnésium utilisé dans l'Exemple 22. Le Tableau 5 indique les propriétés de ces poudres.

Exemple 26

Au lieu de l'hydroxyde de magnésium utilisé dans l'Exemple 22, on ajoute de l'hydroxyde de zinc en une
30 quantité de 20 % calculée en ZnO. Le mélange est ensuite introduit dans un autoclave ayant une capacité de 1 litre, chauffé à 180°C et traité (sous une pression d'environ 883 kPa) pendant 5 heures sous agitation.

Après lavage à l'eau, séchage, pulvérisation et
35 cuisson de la même manière qu'à l'Exemple 22, on obtient une poudre de silicate de zinc sphérique. Le Tableau 5 indique les propriétés de cette poudre.

Exemple 27

L'hydroxyde de magnésium est ajouté en une quantité de 10 % calculée en MgO, et l'hydroxyde de zinc est ajouté en une quantité de 20 % calculée en ZnO. Le mélange est ensuite introduit dans un autoclave ayant une capacité de 1 litre, chauffé à 180°C, et traité (sous une pression d'environ 883 kPa) pendant 5 heures sous agitation.

Après avoir effectué le lavage à l'eau, le séchage, la pulvérisation et la cuisson de la même manière qu'à l'Exemple 22, on obtient une poudre de silicate de magnésium et de zinc sphérique. Le Tableau 5 indique les propriétés de cette poudre.

Exemple Comparatif 14

Une poudre de silicate de magnésium est préparée de la même manière qu'à l'Exemple 18, mais en ajoutant la poudre d'hydroxyde de magnésium (N° 200, produit de Kamishima Kagaku) en une quantité de 60 % calculée en MgO par rapport à la matière sèche de la suspension d'échantillon 1-1. Cependant, les granules se coagulent si remarquablement que les formes sphériques ne peuvent être maintenues.

Préparation de granules de silice sphériques 2

Dans un récipient en acier inoxydable de 15 litres, on introduit 3,2 kg de silicate de sodium N° 3 (contenant 21,9 % de composant SiO₂ et 7,1 % de composant Na₂O) (concentration de SiO₂ de 7 % dans la solution totale) et 2,2 kg d'eau pure. Le mélange est ensuite placé dans un bain à température constante réglée à 25°C, puis on ajoute 2,1 kg d'une solution aqueuse de polyacrylamide (solution aqueuse à une concentration d'environ 10 %, poids moléculaire moyen de 1 000 000, degré d'ionisation de 10 %) (30 % calculé en polyacrylamide sec par rapport à SiO₂) en agitant modérément à l'aide d'un agitateur à grande vitesse de manière à disperser suffisamment le mélange.

Ensuite, en suivant le même mode opératoire que dans la "Préparation de granules de silice sphériques 1",

on obtient une poudre granulaire de silice poreuse et sphérique ayant une dimension granulométrique d'environ 1 à 1,5 μm (échantillon 2).

Le Tableau 5 indique les propriétés de cette poudre.

5 Exemples 28 et 29

Une poudre granulaire de silicate de magnésium sphérique et poreux est obtenue de la même manière qu'à l'Exemple 22, mais en introduisant 120 g de l'échantillon 2 dans un bécher en acier inoxydable de 1 litre, en ajoutant
10 de l'eau pure en une quantité convenant pour former une suspension ayant une concentration de 15 % et en ajoutant sous agitation les poudres d'hydroxyde de magnésium (N° 200, produit de Kamishima Kagaku) en des quantités de 5 % et 20 %, calculées en MgO par rapport à la matière sèche de la
15 suspension.

Le Tableau 5 indique les propriétés de cette poudre.

Préparation de granules de silice sphériques 3

Dans un récipient en acier inoxydable de 15 litres, on introduit 3,65 kg de silicate de sodium N° 3 (contenant
20 21,9 % de composant SiO_2 et 7,1 % de composant Na_2O) (concentration de SiO_2 de 7 % dans la solution totale) et 1,95 kg d'eau pure. Le mélange est ensuite placé dans un bain à température constante réglée à 15°C, puis on ajoute 1,6 kg d'une solution aqueuse de polymère d'acrylamide
25 (solution aqueuse à une concentration d'environ 10 %, poids moléculaire moyen de 500 000, degré d'ionisation de 0,5) (20 % calculé en polyacrylamide sec par rapport à SiO_2) en agitant modérément à l'aide d'un agitateur à grande vitesse de manière à disperser suffisamment le mélange.

30 On ajoute ensuite au mélange 2,8 kg d'acide sulfurique à 5 % ajusté à 15°C. Après la fin de l'addition, l'agitation est arrêtée et le mélange est laissé au repos pendant 48 heures. Le mélange est ensuite filtré et le gâteau de silice obtenu est dispersé de nouveau dans l'eau
35 pure, et l'on y ajoute de l'acide sulfurique à 5 % jusqu'à ce que le pH atteigne 2,0. Lorsque le pH s'est presque

stabilisé à 2,0, le mélange est agité pendant 2 heures, puis filtré, lavé à l'eau, séché, pulvérisé et cuit de la même manière que dans la "Préparation de granules de silice sphériques 1", pour donner ainsi une poudre granulaire de
5 silice poreuse et sphérique ayant une dimension granulométrique d'environ 8 à environ 10 μm (échantillon 3).

Le Tableau 5 indique les propriétés de cette poudre.

Exemples 30 et 31

Une poudre granulaire de silicate de magnésium
10 sphérique et poreux est obtenue de la même manière qu'à l'Exemple 22, mais en introduisant 120 g de l'échantillon 3 dans un bécher en acier inoxydable de 1 litre, en ajoutant de l'eau pure en une quantité convenant pour obtenir une suspension à une concentration de 15 %, et en ajoutant sous
15 agitation les poudres d'hydroxyde de magnésium (N° 200, produit de Kamishima Kagaku) en des quantités de 5 % et 25 % calculées en MgO par rapport à la matière sèche de la suspension.

Le Tableau 5 indique les propriétés de ces poudres.

20

Exemple 32

On ajoute de l'eau pure à 50 g de la poudre obtenue dans l'Exemple 26, pour préparer ainsi une suspension de granules de silicate de zinc sphériques à une teneur en matière sèche de 10 %.

25

Ensuite, une solution de chlorure d'aluminium à une concentration en Al_2O_3 de 5 % et une solution de soude caustique à une concentration de 4 % sont ajoutées simultanément en une période d'une heure, tout en maintenant le pH entre 7 et 9, à la suspension qui est chauffée à 50°C
30 sous agitation pour effectuer la réaction d'enrobage avec 8 % calculé en Al_2O_3 . Après la fin de la réaction, le produit réactionnel est agité et vieilli pendant une heure. Ensuite, suivant le même mode opératoire qu'à l'Exemple 22, on obtient une poudre de silicate de zinc sphérique enrobée
35 d'un composé d'aluminium.

Le Tableau 5 indique les propriétés de cette poudre.

TABLEAU 5

	Échantillon 1-2	Exemple 18	Exemple 19	Exemple 20	Exemple 21	Exemple 22	Exemple 23	Exemple 24	Exemple 25
Densité apparente (g/cm ³)	0,26	0,35	0,39	0,46	0,54	0,48	0,62	0,54	0,60
Capacité d'absorption d'huile (ml/100 g)	198	184	170	128	109	122	86	101	80
Surface spécifique (m ² /g)	421	168	280	341	418	605	84	102	75
Volume poreux (ml/g)	1,01	0,58	0,61	0,56	0,50	0,56	0,32	0,25	0,29
Forme cristalline par diffraction de rayons X	amorphe	amorphe	amorphe	phyllo- silicate	phyllo- silicate	phyllo- silicate	amorphe	amorphe	amorphe
Distribution granulométrique D ₅₀ moyen (µm) D ₂₅ /D ₇₅	2,86 1,45	2,56 1,42	2,70 1,50	2,88 1,66	2,86 1,71	2,90 1,73	2,86 1,56	2,74 1,60	2,66 1,49
Diamètre des grains par MEB (µm)	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3
Sphéricité vraie	0,97	0,94	0,96	0,96	0,91	0,92	0,96	0,90	0,92
Indice de réfraction	1,460	1,472	1,478	1,493	1,510	1,505	1,487	1,486	1,487
Quantité enlevée par usure	1	3	4	8	12	8	9	-	-
Composition chimique (%)									
Perte au feu	5,1	4,8	5,9	7,6	5,0	6,8	-	5,8	-
SiO ₂	94,8	90,1	84,0	73,3	56,5	62,3	80,8	90,1	80,9
Al ₂ O ₃	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	0,05	-	-	0,03	-	0,03	-	-	-
MgO	-	4,9	10,1	18,9	38,4	30,8	-	-	-
MO	-	-	-	-	-	-	BaO 15,2	CaO 13,9	SrO 14,7
Remarques	MEB (Figure 6)			MEB (Figure 1)					

TABLEAU 6

N°	Adjuvant de mélange	Quantité incorporée (ppm)	Voile (%)	Propriété d'antiadhérence	Oeils - de - poisson	Résistance à l'éraffement
1	Exemple 5	500	2,7	O	1	O
2	Exemple 5 ¹⁾	500	2,0	O	2	O
3	Exemple 5 ²⁾	500	2,2	O	2	O
4	Exemple 17	500	2,5	O	2	O
5	Exemple 17 ¹⁾	500	1,9	O	1	O
6	Exemple 17 ²⁾	500	2,1	O	4	O
7	Exemple 17 ³⁾	500	2,3	O	3	O
8	Silice synthétique disponible dans le commerce	500	3,6	Δ	18	Δ

1) Produit dont les surfaces sont traitées par 3 % d'un agent de couplage du type silane (A-1100, produit par Nippon Unika).

2) 200 parties d'une résine terpénique (Crearon P-105, produit par Yasuhara Yushi) sont ajoutées à une poudre de silice, et le mélange est complètement fondu, malaxé, refroidi, puis pulvérisé à une grosseur inférieure à 1 mm.

3) La poudre granulaire est enrobée avec 20 % d'amide érucique.

4) Incorporé en une quantité égale au poids des granules de silice.

TABLEAU 7

N°	Adjuvant de mélange	Quantité incorporée (ppm)	Voile (%)	Propriété d'antiadhérence	Oeils - de - poisson	Résistance à l'érafflement
1	Exemple 20	800	2,4	○	aucun	0,6
2	Exemple 28	800	2,2	○	2	0,3
3	Exemple 29	800	2,0	○	aucun	0,5
4	Exemple 29 ¹⁾	800	1,8	○	aucun	0,4
5	Exemple 29 ²⁾	800	2,0	○	aucun	0,4
6	Exemple 29 ³⁾	800	1,8	○	aucun	0,2
7	Exemple 29 ⁴⁾	800	1,9	○	aucun	0,5
8	Échantillon 1-2	800	3,2	△	8	0,2
9	Échantillon 2	800	3,1	△	5	0,2
10	Silice synthétique disponible dans le commerce	800	5,8	X	19	1,2

1) Produit dont les surfaces sont traitées par 3 % d'un agent de couplage du type silane (A-1100, produit par Nippon Unika).

2) La poudre granulaire est enrobée avec 40 % d'amide érucique (Aflon P-10, produit par Nippon Yushi).

3) 200 parties d'une résine terpénique (Crearon P-105, produit par Yasuhara Yushi) sont ajoutées à une poudre de silicate, et le mélange est complètement fondu, malaxé, refroidi, puis pulvérisé à une grosseur inférieure à 1 mm.

4) 200 parties d'une cire de PP (Viscol 550P, produit par Sanyo Kasei) sont ajoutées à une poudre de silicate, et le mélange est complètement fondu, malaxé, refroidi, puis pulvérisé à une grosseur inférieure à 1 mm.

5) Incorporé en une quantité égale au poids de la poudre de silicate.

Exemple d'Application 1

Application à une pellicule de polypropylène étirée
biaxialement :

A 100 parties en poids d'une poudre de résine de
5 polypropylène (Hipole F657P, produit par Mitsui Petrochemical
Co.), on ajoute 0,15 partie de 2,6-ditertiobutylparacrésol,
0,1 partie de stéarate de calcium et les additifs indiqués
dans les Tableaux 6 et 7. Les ingrédients sont mélangés
ensemble au moyen d'un super-mélangeur pendant une minute,
10 et le mélange est fondu, malaxé et transformé en granulés
au moyen d'une extrudeuse monoaxiale à une température de
malaxage de 230°C.

En utilisant une filière en T, les granulés sont
transformés en une pellicule brute qui est ensuite étirée
15 de 5 fois dans la direction verticale et de 10 fois dans la
direction latérale par passage dans une machine de moulage-
étirage biaxial pour former des pellicules étirées biaxiale-
ment ayant des épaisseurs de 25 et 30 µm.

Ensuite, les pellicules ainsi obtenues sont soumises
20 aux essais suivants. Les résultats obtenus sont présentés
dans les Tableaux 6 et 7.

Voile : Mesuré en utilisant un appareil numérique
automatique de mesure du voile, modèle
NDH-20D fabriqué par Nippon Denshoku Co.,
25 conformément à la norme JIS K-6714.

Propriété d'antiadhérence : Deux pellicules sont
placées l'une au-dessus de l'autre et laissées
au repos à 40°C pendant 24 heures sous appli-
cation d'une pression de 200 g/cm², et sont
30 évaluées comme suit en fonction de l'effort
nécessaire pour les détacher :

- ◎ Se détachent facilement
- Ne se détachent pas très facilement
- △ Ne se détachent pas facilement
- 35 X Se détachent très peu.

Oeils-de-poisson : Exprimés par le nombre de points plus grands que 0,1 mm dans 400 cm² de la pellicule, comme déterminé par observation au microscope optique.

5 Résistance à l'éraflément : 5 heures après la préparation des pellicules, deux pellicules sont placées l'une au-dessus de l'autre et frottées entre elles avec les doigts, et sont évaluées comme suit en fonction de leur degré
10 d'éraflément.

⊙ Presque pas éraflées

○ Éraflées à un faible degré

△ Un peu éraflées

X Éraflées

15 Ou bien, la résistance à l'éraflément est déterminée d'après la différence de voile avant et après le frottement, en appliquant une charge de 10 kg sur les pellicules ayant des dimensions de 10 cm x 10 cm, en les frottant
20 ensemble trois fois et en mesurant le voile.

Exemple d'Application 2

Application à une pellicule de polypropylène non étirée :

A 100 parties en poids d'une poudre de résine de polypropylène, on ajoute 0,15 partie de 2,6-ditertiobutyl-
25 paracrésol, 0,1 partie de stéarate de calcium et les additifs indiqués dans les Tableaux 8 et 9. Les ingrédients sont mélangés au moyen d'un super-mélangeur pendant une minute et le mélange est fondu, malaxé et transformé en
30 granulé au moyen d'une extrudeuse monoaxiale à une température de malaxage de 230°C. En utilisant une filière en T, les granulé sont transformés à la même température en pellicules non étirées ayant des épaisseurs de 25 et 30 µm.

Les pellicules ainsi obtenues sont évaluées de la même manière que dans l'Exemple d'Application 1. Les résultats
35 sont obtenus sont présentés dans les Tableaux 8 et 9.

TABLEAU 8

N°	Adjuvant de mélange	Quantité incorporée (ppm)	Voile (%)	Propriété d'antiadhérence	Oeils - de - poisson	Résistance à l'érafflement
1	Exemple 1	1400	2,1	O	2	O
2	Exemple 1 ¹⁾	1400	2,0	O	4	O
3	Exemple 1 ²⁾	1400	2,0	O	2	O
4	Exemple 4	1400	1,9	O	1	O
5	Exemple 16	1400	2,1	O	3	O
6	Exemple 16 ¹⁾	1400	1,8	O	5	O
7	Exemple 16 ³⁾	1400	2,0	O	3	Δ
8	Exemple 16 ⁴⁾	1400	2,3	O	4	O
9	Silice synthétique disponible dans le commerce	1400	3,2	X	20	Δ

1) Produit dont les surfaces sont traitées par 2 % d'un agent de couplage du type silane (A-1100, produit par Nippon Unika).

2) 100 parties d'une résine terpénique (Crearon P-105, produit par Yasuhara Yushi) sont ajoutées à une poudre de silice, et le mélange est complètement fondu, malaxé, refroidi, puis pulvérisé à une grosseur inférieure à 1 mm.

3) La poudre de silice granulaire est enrobée avec 10 % d'amide érucique.

4) Les granules de silice sont enrobés avec 15 % d'hydrotalcite.

5) Incorporé en une quantité égale au poids des granules de silice.

TABLEAU 9

N°	Adjuvant de mélange	Quantité incorporée (ppm)	Voile (%)	Propriété d'antiadhérence	Oeils - de - poisson
1	Exemple 19	2000	3,2	O	aucun
2	Exemple 19 ¹⁾	2000	2,6	O	aucun
3	Exemple 19 ²⁾	2000	2,4	O	1
4	Exemple 19 ³⁾	2000	3,1	O	2
5	Exemple 30	2000	3,0	O	aucun
6	Échantillon 1-2	2000	4,8	X	14
7	Silice synthétique disponible dans le commerce	2000	5,1	X	24

1) Produit dont les surfaces sont traitées par 2 % d'un agent de couplage du type silane (A-1100, produit par Nippon Unika).

2) La poudre granulaire est enrobée avec 40 % d'amide érucique (Alflo P-10, produit par Nippon Yushi).

3) Les granules sont enrobés avec 15 % d'hydrotalcite.

4) Incorporé en une quantité égale au poids de la poudre de silicate.

Exemple d'Application 3

Application à une pellicule de polyéthylène :

Les échantillons indiqués dans les Tableaux 10 et 11 sont ajoutés à un mélange d'un polyéthylène basse densité linéaire ayant un indice de fusion de 1,3/10 min et une densité de 0,92 et d'un polyéthylène basse densité ayant un indice de fusion de 1,1/10 min et une densité de 0,93, et les mélanges sont fondus, malaxés et transformés en granulés au moyen d'une extrudeuse à une température de 180°C.

10 Les granulés sont ensuite introduits dans une extrudeuse et transformés par soufflage en pellicules ayant une épaisseur de 30 μm . Les pellicules ainsi obtenues sont évaluées de la même manière que dans l'Exemple d'Application 1. Les résultats sont présentés dans les Tableaux 10 et 11.

TABLEAU 10

N°	Adjuvant de mélange	Quantité incorporée (%)	Voile (%)	Antiadhérence	Brillant	Oeils - de - poisson	Résistance à l'érafflement
2	Exemple 1	0,30	4,7	O	126	2	O
3	Exemple 1 ¹⁾	0,30	4,9	O	112	5	O
4	Exemple 1 ²⁾	0,30	5,0	O	110	4	O
5	Exemple 1 ³⁾	0,30	4,1	O	127	6	O
6	Exemple 1 ⁴⁾	0,30	3,7	O	130	2	O
7	Exemple 4	0,25	4,6	O	122	3	O
8	Exemple 16	0,30	4,9	O	120	5	O
9	Exemple 16 ⁴⁾	0,30	4,1	O	128	4	O
13	Silice synthétique disponible dans le commerce	0,30	5,2	Δ	107	18	Δ

* Contient 0,08 % de stéarate de calcium et 0,08 % d'amide érucique.

- 1) Du talc disponible dans le commerce (diamètre moyen des grains de 3,4 μm) est ajouté en une quantité de 15 %.
- 2) De la terre de diatomées disponible dans le commerce (diamètre moyen des grains de 3,7 μm) est ajoutée en une quantité de 15 %.
- 3) Les granules de silice sont enrobés avec 10 % d'hydrotalcite.
- 4) Les granules de silice sont enrobés avec 10 % d'amide érucique.

TABLEAU 11

N°	Adjuvant de mélange	Quantité incorporée (%)	Voile (%)	Antiadhérence	Brillant	Oeils - de - poisson
1	Exemple 20	0,50	4,8	O	123	aucun
2	Exemple 20 ¹⁾	0,50	4,6	O	116	2
3	Exemple 20 ²⁾	0,50	5,1	O	108	3
4	Exemple 20 ³⁾	0,50	5,4	O	109	2
5	Exemple 20 ⁴⁾	0,50	4,8	O	118	aucun
6	Exemple 20 ⁵⁾	0,50	4,1	O	125	aucun
7	Exemple 22	0,50	4,7	O	120	aucun
8	Exemple 23	0,50	4,5	O	121	aucun
9	Échantillon 1-2	0,50	7,7	X	102	14
10	Zéolite synthétique	0,50	7,8	X	98	11

* Contient 0,08 % de stéarate de calcium et 0,08 % d'amide érucique.

- 1) Du talc disponible dans le commerce (diamètre moyen des grains de 3,4 µm) est ajouté en une quantité de 15 %.
- 2) De la terre de diatomées disponible dans le commerce (diamètre moyen des grains de 3,7 µm) est ajoutée en une quantité de 15 %.
- 3) Du kaolin disponible dans le commerce (diamètre moyen des grains de 3,4 µm) est ajouté en une quantité de 15 %.
- 4) Les granules sont enrobés avec 10 % d'hydrocalcite.
- 5) Les granules sont enrobés avec 40 % d'amide érucique.
- 6) Incorporé en une quantité égale au poids de la poudre de silicate.

Exemple d'Application 4

Application à un papier d'enregistrement thermosensible :

Des solutions pour former des couches d'enregistrement thermosensibles ayant la composition suivante
 5 sont préparées en utilisant les échantillons indiqués au Tableau 12, appliquées à un poids de couche de 7 g/m^2 sur un papier de base en utilisant un applicateur à barre N° 8, séchées à l'air et soumises à un calandrage sous une
 10 pression de 49 Pa pour préparer des papiers d'enregistrement thermosensibles.

	Suspension de colorant	10 parties
	Suspension de révélateur	20 parties
	Suspension de sensibilisateur	20 parties
	Liant	15 parties
15	Échantillon	20 parties

Ensuite, en utilisant l'appareil FAX-510T de NTT, un graphique d'essai N° 1 de Japanese Association of Image Electronics est copié pour développer une couleur sur le
 20 papier d'enregistrement thermosensible, et la densité de couleur est mesurée en utilisant un densitomètre FSD-103 (fabriqué par Fuji Photofilm Co.).

Les régions non colorées sont également soumises à la mesure et le résultat est indiqué en tant que couleur de fond.

25 Pour l'essai d'adhérence de dépôt, un ruban encre est retiré d'une imprimante à transfert thermique en couleurs PC-PRIOTL Japanese Language de NEC et un papier d'enregistrement thermosensible soumis à l'essai est imprimé en noir uni. A ce moment, l'adhérence de dépôt sur la tête
 30 thermique est observée et évaluée comme suit :

- ⊙ Aucune adhérence
- Légère adhérence
- △ Un certain degré d'adhérence
- X Forte adhérence

35 Les résultats sont présentés au Tableau 12.

TABLEAU 12

N°	Adjuvant de mélange	Densité de couleur	Adhérence de dépôt	Couleur de fond
1	Exemple 6	1,47	⊙	0,13
2	Exemple 17	1,45	⊙	0,12
5 3	Silice synthétique disponible dans le commerce	1,45	○	0,13
4	Carbonate de calcium	1,21	X	0,25

Exemple d'Application 5

Application d'un papier pour jet d'encre :

A 10 g des échantillons (séchés à 110°C) indiqués
 10 au Tableau 13, on ajoute 25 g d'une solution aqueuse à 15 %
 d'un alcool polyvinylique (PVA 117 de Kurare Co.) comme
 liant et de l'eau en une quantité telle que la quantité
 totale soit de 60 g. Le mélange est suffisamment agité et
 dispersé à l'aide d'un agitateur pour préparer des solutions
 15 de couchage.

Les solutions de couchage sont appliquées à un poids
 de couche de 10 g/m² sur un papier de base (papier pour PPC)
 ayant une force de 45 g/m² pour préparer des papiers
 d'impression.

20 Les papiers d'impression ainsi obtenus sont placés
 dans une imprimante graphique en couleurs à jet d'encre
 (10-0700 fabriqué par Sharp Co.) connectée à un ordinateur
 individuel (CP-9801 fabriqué par Nippon Electric Co.) pour
 obtenir des papiers d'impression imprimés portant un motif
 25 d'essai.

Les plans d'image des papiers d'essai imprimés en
 quatre couleurs en Noir (IN-0011), Magenta (IN-0012), Cyan
 (IN-0013) et Jaune (IN-0014) sont irradiés avec la lumière
 provenant d'une lampe à lumière ultraviolette (253,7 nm,
 30 GL-15 fabriqué par Tokyo Shibaura Denki Co.) pendant

14 heures en maintenant une distance de 10 cm entre la lampe et les papiers d'essai. Les degrés de décoloration des papiers d'essai sont comparés à l'oeil nu et sont évalués d'après les critères suivants. Les résultats sont présentés au Tableau 13.

TABLEAU 13

N°	Adjuvant de mélange	Noir	Magenta	Cyan	Jaune
1	Exemple 1	⊙	○	○	⊙
2	Exemple 4	⊙	○	⊙	⊙
3	Exemple 14	⊙	○	○	⊙
4	Silice synthétique disponible dans le commerce	Δ	X	X	○

10

15

20

⊙ Les couleurs n'ont presque pas pâli comparativement à leur état avant irradiation et l'image conserve sa vivacité.

○ Les couleurs ont légèrement pâli comparativement à leur état avant irradiation, mais l'image conserve encore sa vivacité.

Δ Les couleurs ont pâli comparativement à leur état avant irradiation et l'image a perdu sa vivacité.

X Les couleurs ont très fortement pâli comparativement à leur état avant irradiation.

Exemple d'Application 6

Les échantillons indiqués au Tableau 14 sont ajoutés à une peinture uréthane acrylique (Deepblack N° 400, produit par Kanpe Co.). Les mélanges sont dispersés pendant 5 minutes dans un homogénéisateur-mélangeur à grande vitesse (2500 tr/min) et sont appliqués sur des plaques de verre en maintenant une épaisseur de film de 150 μm en utilisant un applicateur de film de 127 μm, et l'on mesure leur

30

facteur de réflexion de surface spéculaire à 60 degrés, leur lissé et leur résistance à l'érafflement.

En ce qui concerne la résistance à l'érafflement, le film est frotté avec une pièce de monnaie et l'état d'érafflement est observé.

TABLEAU 14

N°	Adjuvant de mélange (quantité ajoutée, %)	Brillant à 60°	Lissé	Résistance à l'érafflement
1	Exemple 1	26,8	bon	O
2	Exemple 4	24,9	bon	O
3	Exemple 14	25,0	bon	O
4	Silice synthétique disponible dans le commerce	25,6	bon	X

O Presque pas d'érafflement

Δ Légèrement éraflé

X Fortement éraflé

15

Exemple d'Application 7

Application à un fond de teint en poudre :

Des fonds de teint en poudre sont préparés d'après la formulation suivante en utilisant l'échantillon obtenu dans l'Exemple 1.

20

Composants (A)

Mica 38 parties

Talc 10 parties

Bioxyde de titane 18 parties

Pigment 5 parties

25

Silice sphérique (Exemple 1) 15 parties

Composants (B)

Squalène 5 parties

Lanoline 4 parties

Myristate d'isopropyle 3 parties

30

Agent tensio-actif 1 partie

Parfum Quantité appropriée

Le mica, le talc, le bioxyde de titane, le pigment colorant et la silice sphérique des composants (A) sont pesés en les quantités correspondant aux parties mentionnées ci-dessus, introduits dans un récipient en acier inoxydable, 5 suffisamment mélangés ensemble et pulvérisés par un atomiseur.

Le mélange est ensuite mélangé suffisamment à l'aide d'un mélangeur Henschel et additionné d'un mélange chauffé des composants (B), puis le tout est mélangé suffisamment pour donner un produit.

10 Le fond de teint ainsi obtenu et un fond de teint ne contenant pas de silice sphérique ont été testés par dix personnes choisies au hasard dans une tranche d'âge de 30 à 50 ans. Toutes les personnes ont déclaré que le fond de teint contenant la silice sphérique s'étalait bien, était 15 lisse et donnait un bon fini.

Exemple d'Application 8

Des pellicules ayant une épaisseur de 30 μm sont préparées en ajoutant les échantillons indiqués au Tableau 15 de la même manière que dans l'Exemple d'Application 3. 20 Ensuite, les pellicules de format B5 (182 x 257 mm) auxquelles les échantillons ont été ajoutés sont introduites dans une bouteille en verre de 1,8 litre qui est ensuite bouchée hermétiquement.

Ensuite, des gaz typiques (NH_3 , H_2S) sont introduits 25 en utilisant une micro-seringue de telle manière que leurs concentrations soient de 100 ppm. Les pellicules sont laissées au repos à 25°C et les concentrations des gaz résiduels sont mesurées par chromatographie en phase gazeuse au bout de 3 heures et 10 heures pour déterminer les degrés 30 d'adsorption.

En outre, les odeurs des pellicules sont comparés par l'essai fonctionnel direct et sont exprimées comme suit :

- O Presque aucune odeur de résine
 - Δ Légère odeur de résine
 - X Forte odeur de résine
- 35

Les résultats sont présentés au Tableau 15.

TABLEAU 15

N°	Adjuvant de mélange	Quantité incorporée (%)	Voile (%)	Réduction de NH ₃ (%)		Réduction de H ₂ S (%)	
				3 heures	10 heures	3 heures	10 heures
1	Exemple 22	1,0	6,2	15	37	18	59
2	Exemple 26	1,0	6,9	18	44	31	62
3	Exemple 27	1,0	6,4	17	46	28	77
4	Exemple 27	3,0	8,1	29	53	42	89
5	Exemple 32	0,5	5,8	21	43	31	76
6	Exemple 32	1,0	6,9	39	71	56	94
7	Échantillon 1-2	1,0	9,4	7	18	7	16
8	Pas d'addition (témoin à blanc)	0	3,8	4	12	5	15

Exemple d'Application 9

Des feuilles sont préparées en utilisant une résine de chlorure de vinyle du type pâte à laquelle a été ajouté un agent moussant du type azoïque pour réduire le poids et les échantillons indiqués au Tableau 16. Les propriétés de piégeage des odeurs (désodorisantes) des feuilles sont évaluées par l'essai fonctionnel direct. Les résultats sont présentés au Tableau 16.

Mélange pour feuille de chlorure de vinyle :

	<u>Parties en poids</u>
10 Résine de chlorure de vinyle du type pâte	100
Trimellate de trioctyle	70
15 Diméthylétain-bis(thioglycolate de 2-éthylhexyle)	2
Agent moussant	0,1
Zéolite	0 à 10
Échantillons (Tableau 16)	0,01 à 10

TABLEAU 16

N°	Nom de l'échantillon	Quantité incorporée (parties en poids)	Quantité de zéolite ajoutée (parties en poids)	Odeur lorsque la feuille est préparée	Odeur de la feuille de chlorure de vinyle
1	Exemple 26	2,0	1,5	rien	rien
2	Exemple 27	2,0	2,0	rien	rien
3	Exemple 27	6,0	2,0	rien	rien
4	Pas d'addition	0	2,0	oui	un peu

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production de granules de silice poreux et sphériques, caractérisé par le fait qu'il consiste à mélanger ensemble une solution aqueuse d'un silicate alcalin, un polymère du type acrylamide et une solution aqueuse d'un acide en une quantité convenant pour une neutralisation partielle, laisser au repos la solution mixte pour former une matière granulaire constituée d'un produit partiellement neutralisé du silicate alcalin, et séparer la matière granulaire, puis neutraliser avec un acide.

2. Procédé de production de granules de silice poreux et sphériques selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le silicate alcalin est un silicate de sodium ayant la composition



où m est un nombre de 1 à 4.

3. Procédé de production de granules de silice poreux et sphériques selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le polymère du type acrylamide est un polymère ayant un poids moléculaire moyen, déterminé d'après la viscosité, de 10 000 à 3 000 000.

4. Procédé de production de granules de silice poreux et sphériques selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le polymère du type acrylamide comporte des groupes carboxyle sous forme libre ou sous forme d'un sel à une concentration de 0,2 à 50 millimoles/100 g.

5. Procédé de production de granules de silice poreux et sphériques selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le silicate alcalin est amené à être présent dans la solution mixte à une concentration de 2 à 10 % en poids, calculée en SiO_2 .

6. Procédé de production de granules de silice poreux et sphériques selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le polymère du type acrylamide est ajouté en une quantité de 5 à 100 % en poids par rapport à SiO_2 .

7. Procédé de production de granules de silice poreux et sphériques selon la revendication 1, caractérisé par le fait que, dans l'exécution de la neutralisation, l'acide est ajouté en une quantité telle que le pH de la solution mixte soit de 10 à 11,2.

8. Procédé de production de granules de silicate poreux et sphériques selon la revendication 7, caractérisé par le fait qu'un précurseur constitué de la matière granulaire de silice amorphe du produit partiellement ou totalement neutralisé du silicate alcalin obtenu en utilisant le polymère du type acrylamide comme agent développant la coagulation, est amené à réagir avec un hydroxyde ou un sel d'un métal du Groupe II du Tableau Périodique dans un solvant aqueux.

9. Procédé de production de granules de silicate poreux et sphériques selon la revendication 8, caractérisé par le fait que le précurseur de silice amorphe et l'hydroxyde ou le sel d'un métal (M) du Groupe II du Tableau Périodique sont amenés à réagir ensemble à un rapport en poids $\text{SiO}_2:\text{MO}$ de 99:1 à 50:50.

10. Procédé de production de granules de silicate poreux et sphériques selon la revendication 8, caractérisé par le fait que l'hydroxyde d'un métal du Groupe II du Tableau Périodique est un hydroxyde de magnésium.

11. Procédé de production de granules de silicate poreux et sphériques selon la revendication 8, caractérisé par le fait que le métal (M) du Groupe II du Tableau Périodique est le zinc.

12. Granules de silice ou silicate poreux et sphériques, caractérisés par le fait qu'ils comprennent une silice ou un silicate ayant une composition $\text{SiO}_2:\text{MO}$ de 100:0 à 50:50 (où M est un métal du Groupe II du Tableau Périodique), comme exprimée par un rapport en poids sur la base des oxydes, et ont en outre une caractéristique amorphe ou feuilletée cristalline fine, comme observée par diffraction de rayons X, des formes sphériques indépendantes et

distinctes avec une sphéricité vraie exprimée par le rapport D_p/D_G d'un grand diamètre D_G à un petit diamètre D_p des granules de 0,8 à 1,0, une surface spécifique BET de 50 à 800 m²/g, une étroitesse de distribution granulométrique
5 définie par la relation

$$D_{25}/D_{75}$$

où D_{25} désigne le diamètre de grains correspondant à une valeur de 25 % sur une courbe de distribution granulométrique cumulative en volume, comme déterminée par la méthode du compteur Coulter, et D_{75}
10 désigne le diamètre de grains correspondant à une valeur de 75 % sur la même courbe, de 1,2 à 2,0, et un indice de réfraction de 1,46 à 1,55 tel que mesuré par la méthode d'immersion en solution.

15 13. Granules de silice ou silicate poreux et sphériques selon la revendication 12, caractérisés par le fait qu'ils présentent un maximum de distribution de volume poreux dans l'intervalle des rayons de pores de 1,0 à 10,0 nm, ainsi qu'un volume poreux de 0,2 à 2,0 ml/g.

20 14. Granules de silice ou silicate poreux et sphériques selon la revendication 12, caractérisés par le fait que le diamètre des grains primaires est de 0,3 à 30 µm, comme observé au moyen d'un microscope électronique du type à balayage.

25 15. Granules de silice ou silicate poreux et sphériques selon la revendication 12, caractérisés par le fait que leur densité apparente (conformément à la méthode de la norme JIS K-6220) est de 0,05 à 0,7.

30 16. Granules de silicate poreux et sphériques selon la revendication 12, caractérisés par le fait que le silicate comprend un phyllosilicate de magnésium.

35 17. Granules de silicate poreux et sphériques selon la revendication 12, caractérisés par le fait que le silicate comprend un phyllosilicate de zinc ou un phyllosilicate de zinc contenant de l'aluminium.

18. Agent antiadhérent pour pellicules de résine, caractérisé par le fait qu'il comprend des granules de silicate poreux et sphériques qui ont une composition $\text{SiO}_2:\text{MO} = 99:1$ à $50:50$ (où M est un métal du Groupe II du Tableau Périodique), comme exprimée par un rapport en poids sur la base des oxydes, une caractéristique amorphe ou feuilletée cristalline fine, comme observée par diffraction de rayons X, des formes sphériques indépendantes et distinctes avec une sphéricité vraie exprimée par un rapport D_p/D_G d'un grand diamètre D_G à un petit diamètre D_p des granules de 0,8 à 1,0, et un diamètre de grains de 0,3 à 20 μm , comme observé au moyen d'un microscope électronique du type à balayage.

19. Pellicule de résine thermoplastique, caractérisée par le fait qu'elle est obtenue en ajoutant l'agent antiadhérent selon la revendication 18 en une quantité de 0,01 à 5 parties en poids pour 100 parties en poids de la résine thermoplastique.

20. Charge pour papiers d'impression à jet d'encre, caractérisée par le fait qu'elle comprend des granules de silice ou silicate poreux et sphériques selon la revendication 12.

21. Charge pour peintures à base de résine, caractérisée par le fait qu'elle comprend des granules de silice ou silicate poreux et sphériques selon la revendication 12.

FIG. 5

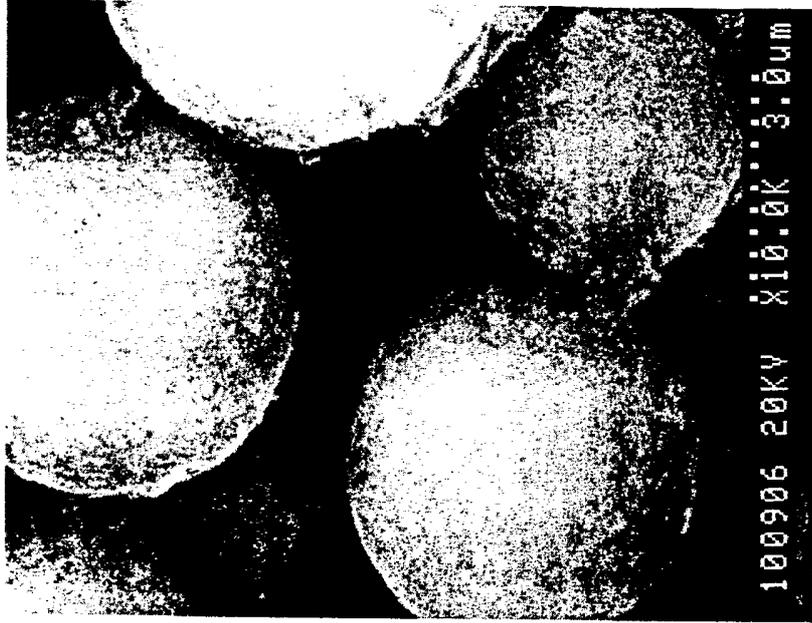


FIG. 1

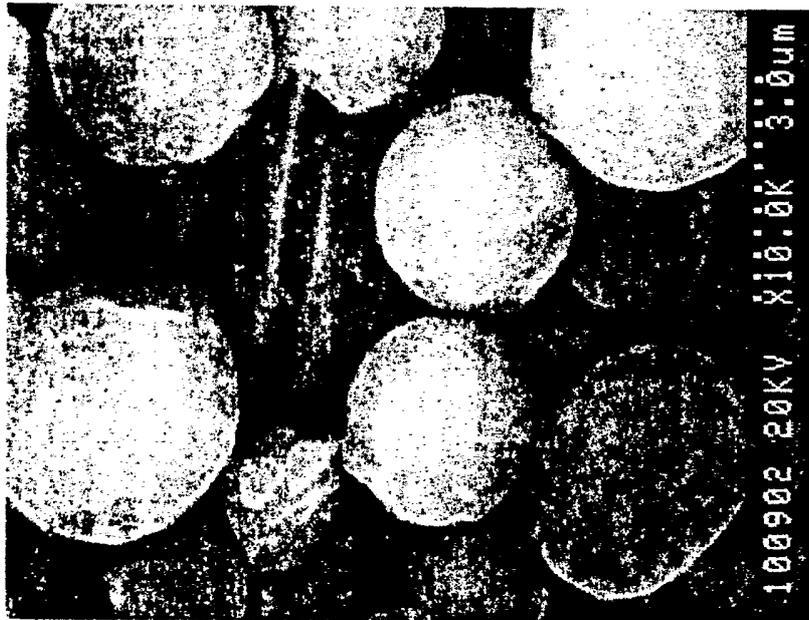


FIG. 2

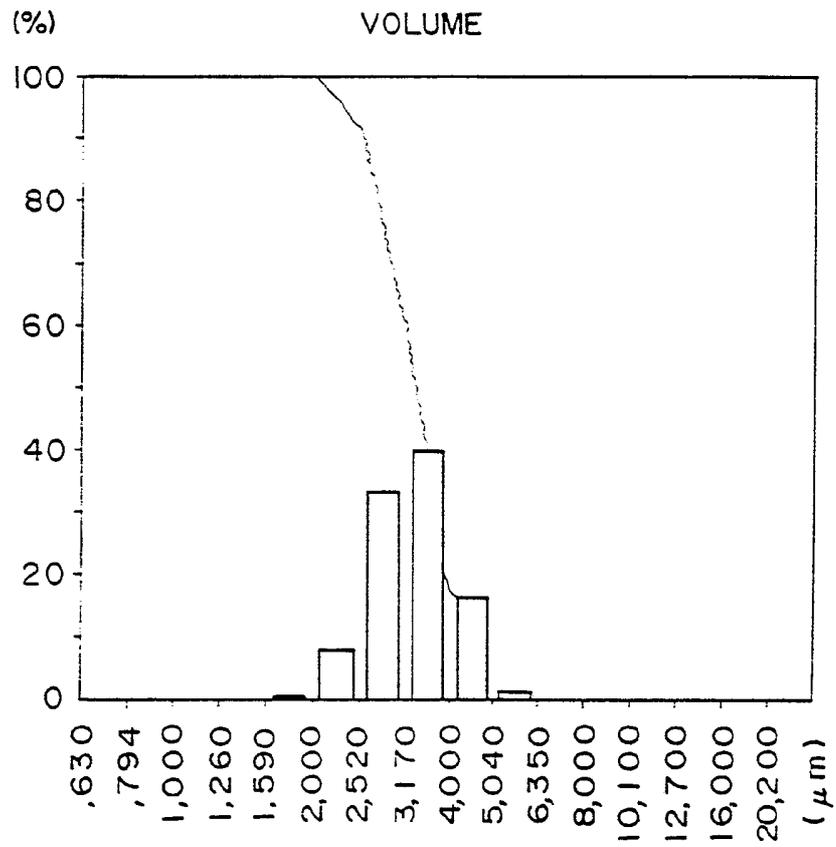


FIG. 3

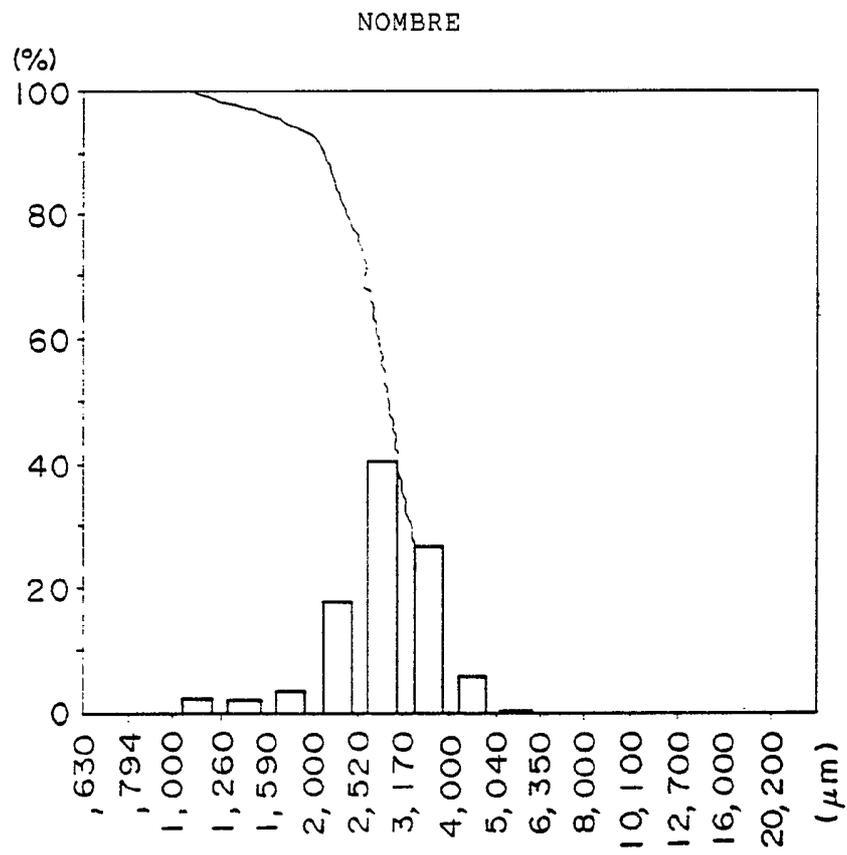


FIG. 4

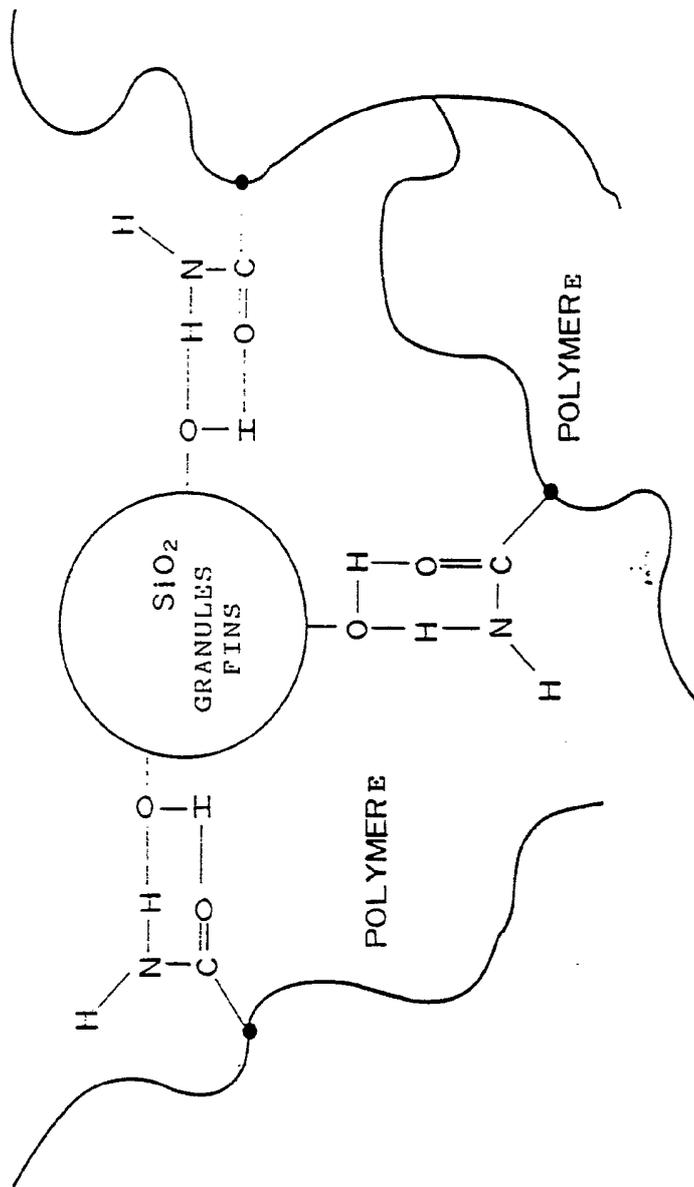


FIG. 7

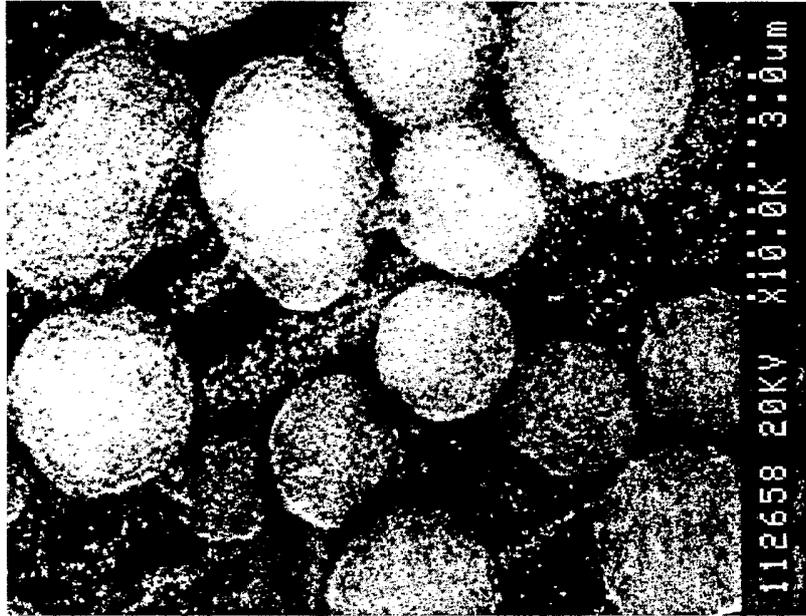


FIG. 6

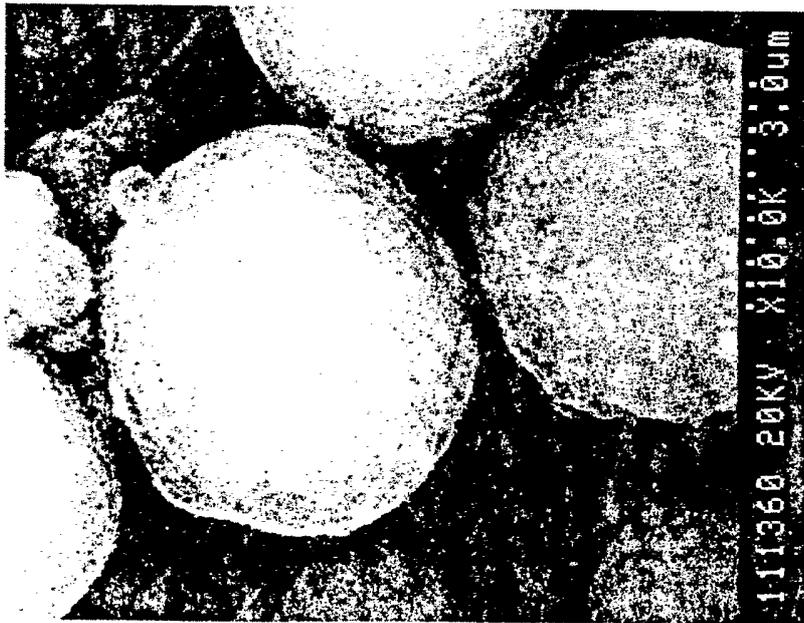


FIG. 9



FIG. 8

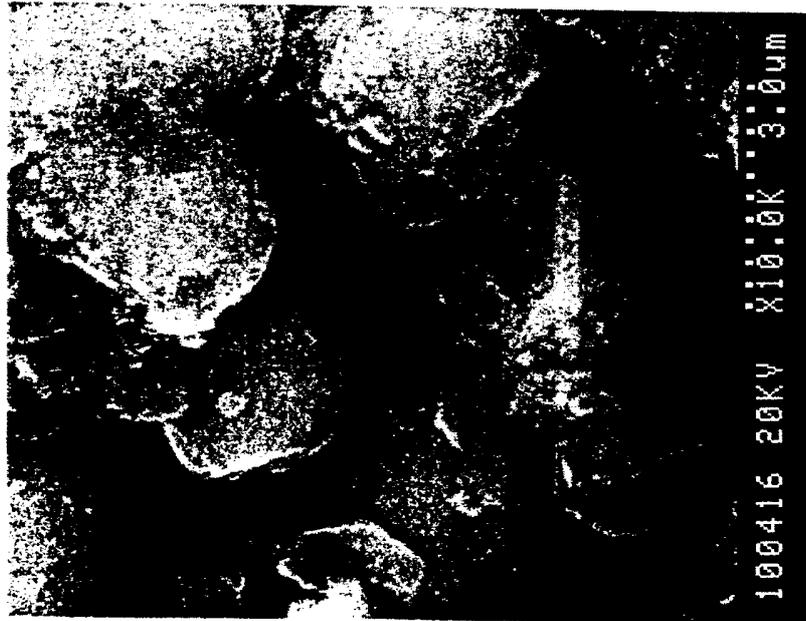


FIG. 11

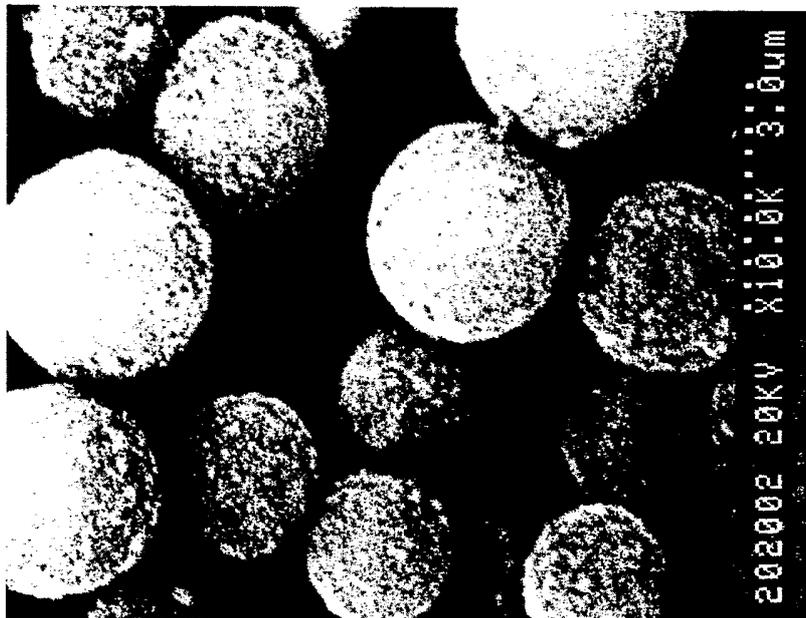


FIG. 10

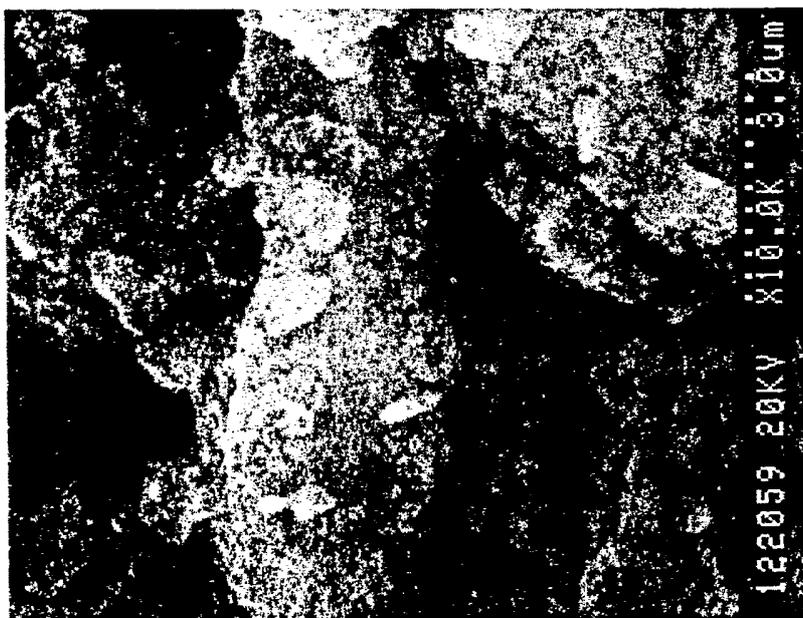


FIG. 13

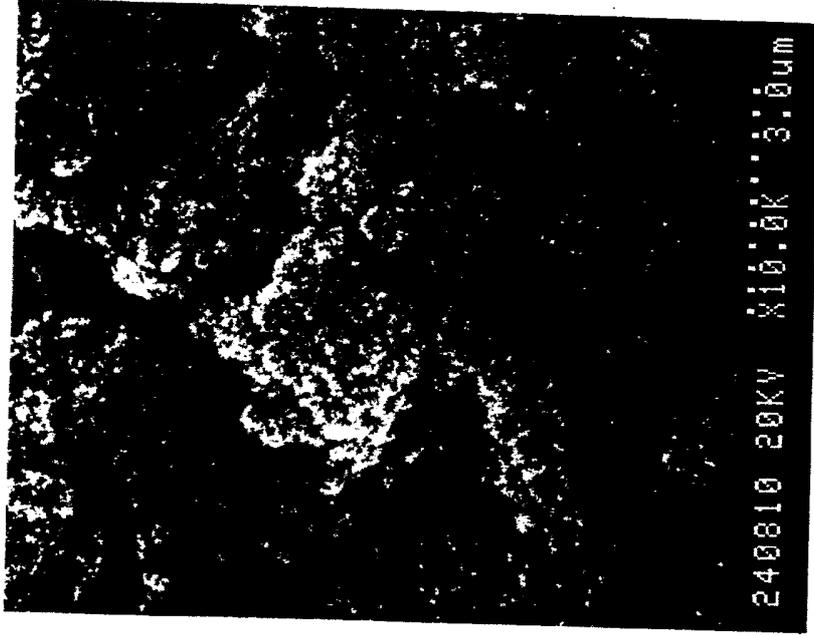


FIG. 12

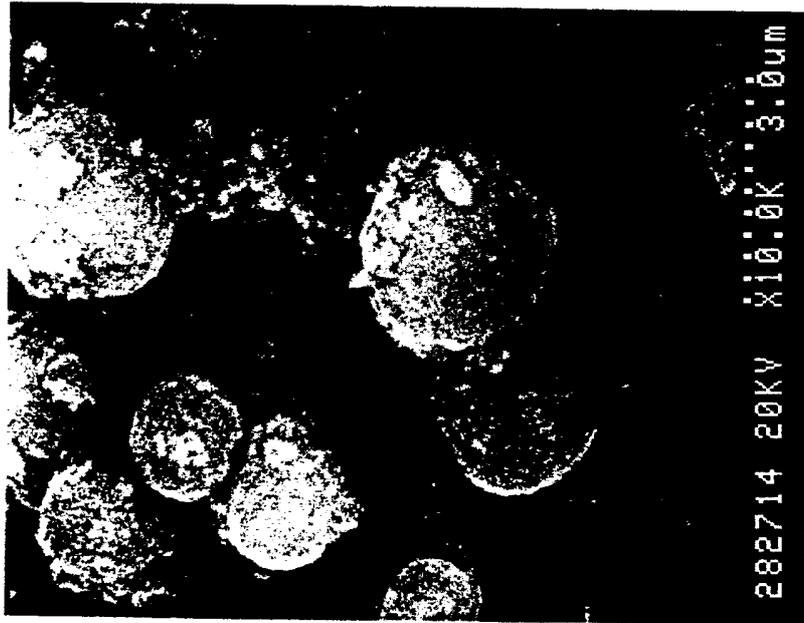


FIG. 14

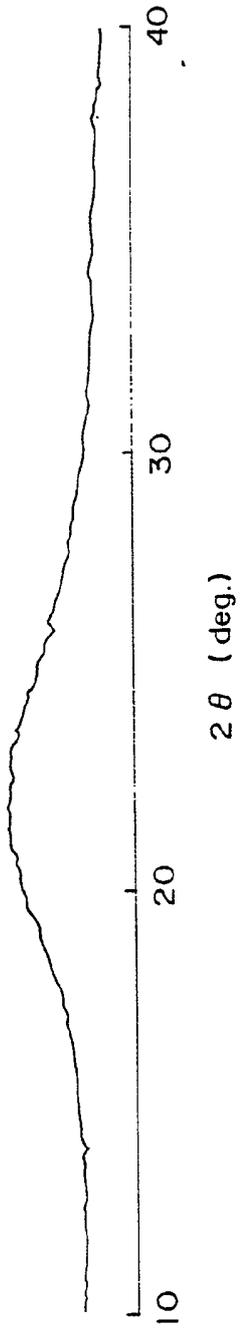
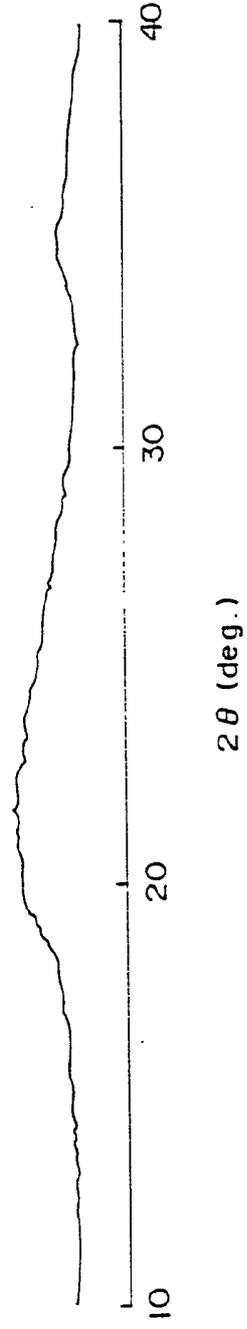


FIG. 15



09300072

79

FIG. 16

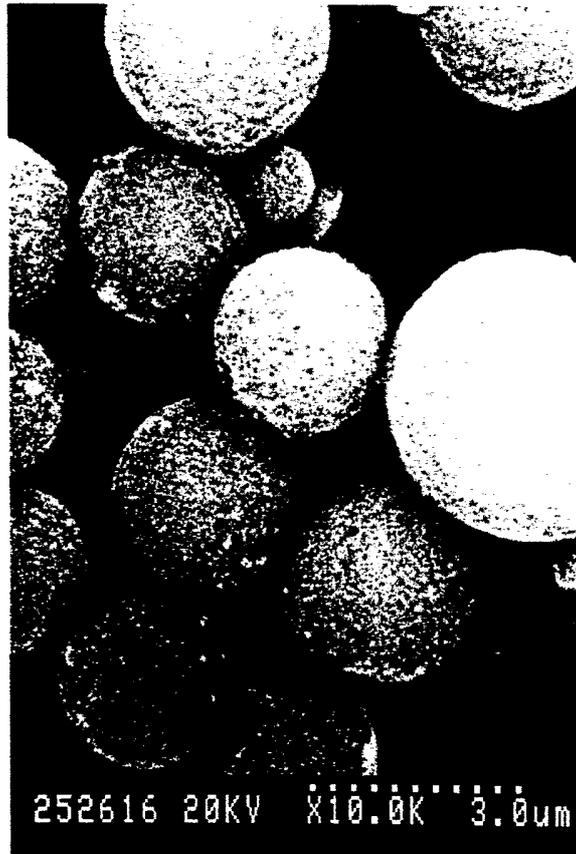


FIG. 17

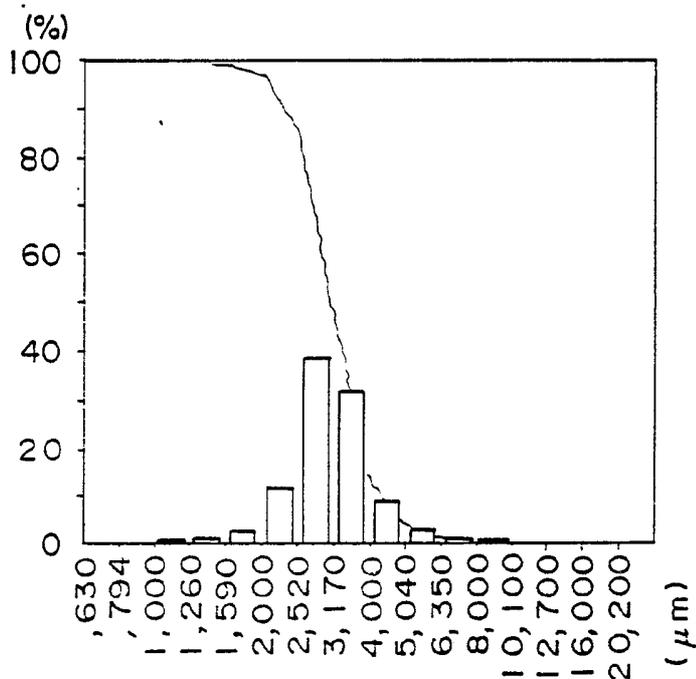


FIG. 18

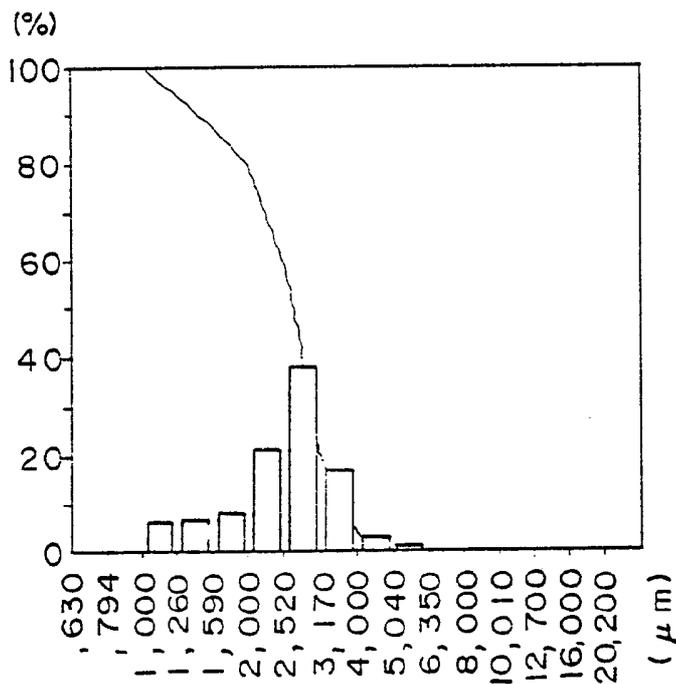


FIG. 19

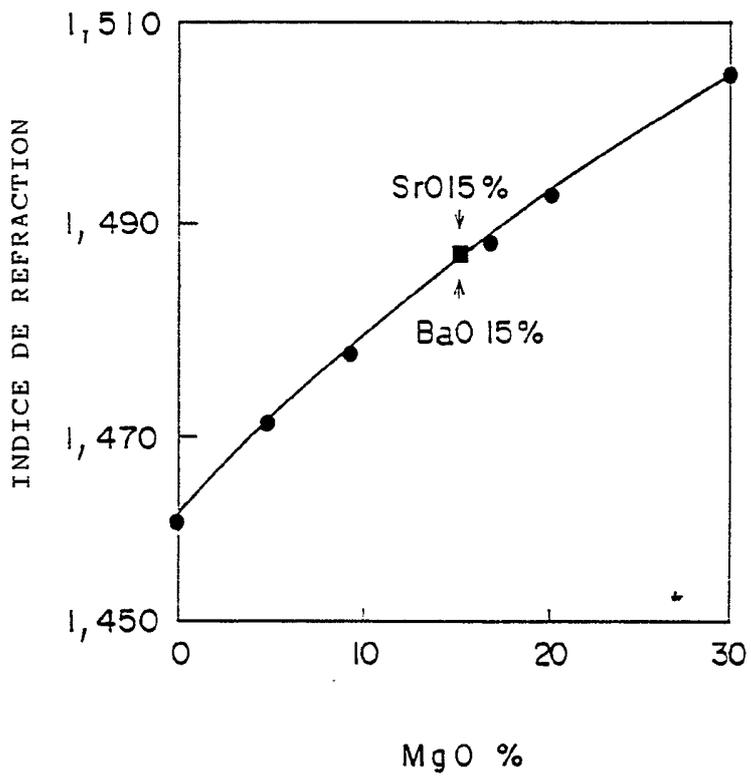


FIG. 20

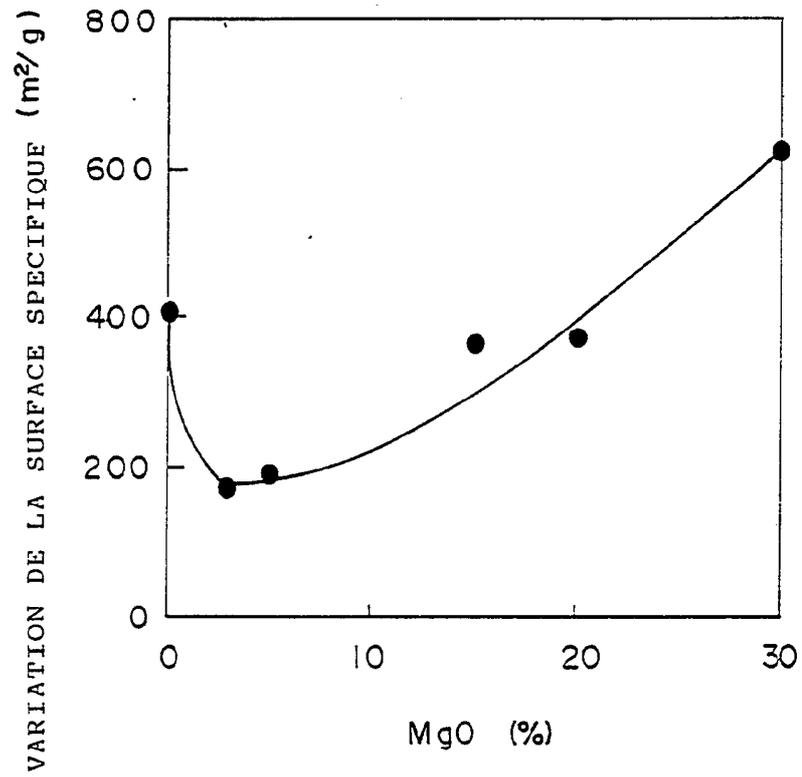


FIG. 21

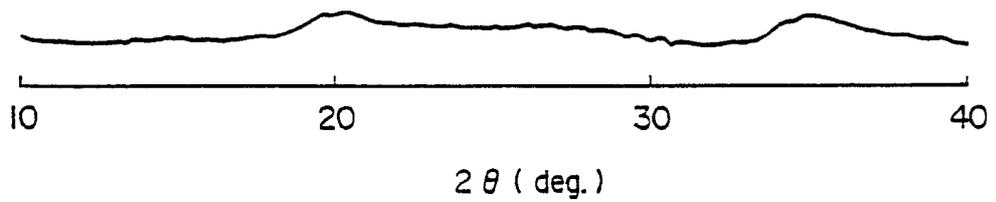
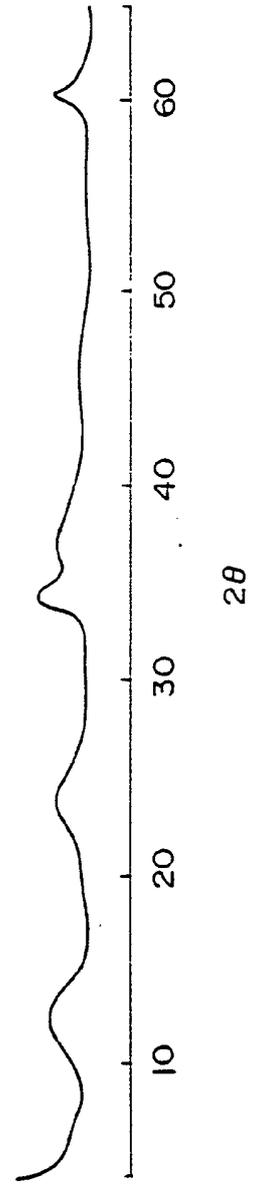


FIG. 22



FIG. 23





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

BO 4345
BE 9300072

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.6)
A	GB-A-1 155 523 (DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER) * revendications 1,2,4 * ---	1	C01B33/193 C01B33/20 C01B33/22 C08K7/26
A D,A	WO-A-86 07345 (E. ROBINSON) & US-A-4 752 458 (E. ROBINSON) -----		C08K9/12 B41M5/00 C09C1/30 C09C1/28 C09D7/12
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C01B
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		19 Juin 1995	Brebion, J
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</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 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</p>			

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C.48)

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

BO 4345
BE 9300072

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.

19-06-1995

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A-1155523	18-06-69	BE-A- 700114	01-12-67
		DE-A- 1567459	29-10-70
		FR-A- 1529058	24-10-68
		NL-A- 6707796	19-12-67
		US-A- 3656981	18-04-72
WO-A-8607345	18-12-86	CA-A- 1263857	12-12-89
		EP-A, B 0224547	10-06-87
		GB-A- 2192869	27-01-88
		JP-T- 62503097	10-12-87
		US-A- 4752458	21-06-88
US-A-4752458	21-06-88	CA-A- 1263857	12-12-89
		EP-A, B 0224547	10-06-87
		WO-A- 8607345	18-12-86
		GB-A- 2192869	27-01-88
		JP-T- 62503097	10-12-87