

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 12.05.99.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 01.12.00 Bulletin 00/48.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : UNIVERSITE DE FRANCHE COMTE
Etablissement public — FR.

⑦② Inventeur(s) : PERSELLO JACQUES.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET BALLOT SCHMIT.

⑤④ SOL DE SILICE, COMPOSITION LE COMPRENANT, PROCEDE DE TRAITEMENT ET SES UTILISATIONS.

⑤⑦ La présente invention se rapporte à un nouveau sol de
silice, à une composition le comprenant, à un procédé de
traitement ainsi qu'à différentes utilisations.

Le sol de silice est traité en surface par greffage, et/ ou
par adsorption d'au moins une molécule organique et/ ou
par dopage avec au moins un agent dopant, ledit sol com-
prenant des nanoparticules de silice d'une taille moyenne
comprise entre 3 et 50 nm, lesdites particules étant mono-
dispersées dans une phase liquide, et étant présentes en
une concentration supérieure ou égale à 5% et de préféren-
ce supérieure ou égale à 10%.

FR 2 794 115 - A1



SOL DE SILICE, COMPOSITION LE COMPRENANT, PROCEDE DE
TRAITEMENT ET SES UTILISATIONS

La présente invention se rapporte à un sol de silice, à
une composition et à un pigment le comprenant, à un
5 procédé de traitement de surface ainsi qu'à différentes
utilisations de ce sol.

Il est actuellement déjà bien connu d'utiliser des
pigments anticorrosion du métal par exemple du type
phosphate de zinc, triphosphate d'aluminium, silicate
10 de calcium, silicate de zinc, dans des compositions de
peinture.

De tels pigments présentent le principal inconvénient
de libérer les substances actives qu'ils contiennent, à
n'importe quel endroit de la surface sur laquelle ils
15 sont appliqués. Une telle libération entraîne par
conséquent une protection inégale du support vis-à-vis
de la corrosion. Ces pigments présentent encore comme
inconvénient de ne pas pouvoir être utilisés sur tout
type de support métallique. Leur application pose en
20 outre le problème d'être spécifique à la nature du
support.

Il est encore connu d'incorporer des pigments sous
forme de silice précitée ou sous forme de gel de silice
dans des compositions de peinture. Mais ces silices
25 présentent l'inconvénient de se disperser à des tailles
supérieures à 0,2 μ m. Le procédé de fabrication de ces
sols de silice aqueux concentré constitué de
nanoparticules est notamment connu du document US 4 410
405.

30 Aussi il subsiste le besoin de disposer d'un nouveau
sol de silice ayant des propriétés anticorrosives
efficaces et générales, applicable sur tout type de
support métallique peint ou non, éventuellement zingué

ou chromaté, pouvant être facilement incorporé dans des compositions d'émulsion par exemple de type peinture, et pouvant libérer progressivement les substances actives uniquement sur les endroits fragilisés à protéger ou à réparer.

L'invention a donc pour objet un sol de silice traité en surface par greffage, et/ou par adsorption, d'au moins une molécule organique et/ou par dopage avec au moins un agent dopant, ledit sol comprenant des nanoparticules de silice d'une taille moyenne comprise entre 3 et 50nm, et de préférence entre 3 et 20nm, lesdites particules étant monodispersées dans une phase liquide, et étant présentes en une concentration supérieure ou égale à 5% et de préférence supérieure ou égale à 10%.

Le sol selon l'invention présente l'avantage de pouvoir être fabriqué facilement et rapidement, de pouvoir augmenter la résistance des pièces métalliques non peintes et non traitées vis-à-vis de la corrosion lorsque ces pièces sont recouvertes d'une composition comprenant le sol selon l'invention, et de pouvoir remplacer tout ou partie de la couche de chromatisation de pièces en zinc.

Un autre avantage du sol selon l'invention est qu'il comprend de nouveaux sites du fait de la modification de sa surface, qui sont inexistants sur un sol de silice non traité.

En effet, on peut par exemple créer des sites positifs par l'ajout de cation, tel que des ions aluminium, on peut contrôler le rapport sites négatifs/sites positifs, on peut créer des sites acides ou basiques. Ces nouveaux sites sont susceptibles de pouvoir former des liaisons de nature covalente, hydrogène ou ionique.

Enfin le sol de l'invention présente encore comme autres avantages de permettre une meilleure fixation de résines sur les atomes de silice, de permettre une meilleure compatibilité des atomes de silice vis-à-vis d'autre ingrédients d'une composition, de faciliter la dispersion d'atomes de silice lorsqu'ils sont mis au contact de polymères ou de solvants, de montrer de meilleures qualités fixation sur des métaux ayant déjà subis un prétraitement, et enfin de permettre une meilleure fixation sur l'acier, d'une composition de peinture comprenant le sol de l'invention.

Le mécanisme du processus anticorrosion est basé sur un mécanisme d'échange d'ion entre les ions présents sur la surface du métal et les ions fixés sur le support de silice amorphe et poreux, de manière à protéger la surface du métal. De façon préférée, cette échange ionique s'effectue avec des ions calcium ou encore avec des silanes fonctionnalisées, avec des dérivés des amines, ou avec des phosphates, qui présentent tous de bons résultats de protection de métaux vis-à-vis de la corrosion.

La molécule organique, qui est greffée et/ou adsorbée sur le sol de silice peut être choisie parmi les amines, les polyamines, les amines quaternaires, les amino silanes, les silanes, les phosphonates, les diamines, les polyamines, les polyacrylates, les acides, les diacides, les triacides, les polyacides, les hydroxy-acides organiques, les polyvinylalcools, le polyoxyéthylènes, les polymères conducteurs tels que le polyortho-toluidine, la polyaniline, le polythiophène, le polypyrrole ainsi que les sels de ces polymères conducteurs (par exemple de type chlorure ou sulfate), les dérivés de silanes de formules générales suivantes:

(I) X-R-Si(Y)₃,

(II) X-R-Si(Y)₂R', ou

(III) X-R-Si(R'R'')Y

Où X est un groupement choisi parmi les groupements
 5 amine, hydroxyde, époxy, vinyl, polysulfure,
 méthacrylate, méthyl, fluorure, mercapto, phosphate,
 proton,

Y est un groupement choisi parmi les groupements
 éthoxy, méthoxy, chloro,

10 R est une chaîne carbonée du type $-(\text{CH}_2)_n-$ où n est
 un entier compris entre 1 et 20,

R' et R'' sont indépendamment l'un de l'autre choisis
 parmi un proton, un hydroxyde, un ester, un éther ou
 une chaîne hydrocarbonée du type $-(\text{CH}_2)_n-$ où n est
 15 un entier compris entre 1 et 20.

et les mélanges de tous ces constituants.

L'agent dopant le sol de silice peut se présenter sous
 forme d'inclusion ou de solution solide, et peut être
 choisi parmi les sels de cations monovalents, de
 20 cations divalents, de cations trivalents, de cations
 quadrivalents sous leur forme chlorure, nitrate,
 sulfate, phosphate, phosphonate, silicate, hydroxyde,
 oxyde, acétate ou gluconate, et leurs mélanges.

De préférence, l'agent dopant est présent en une
 25 quantité inférieure à 10% en poids par rapport au poids
 total de la silice.

De façon préférée, le sol de silice ne comprend aucun
 agent dopant.

Le sol selon l'invention permet d'empêcher et/ou
 30 d'inhiber tout type de corrosion métallique. Il est
 rappelé que la corrosion d'un métal est un processus
 complexe qui met en jeu plusieurs réactions
 électrochimiques et chimiques.

Quatre opérations bien distinctes permettent d'expliquer ce processus.

Il y a tout d'abord la dissolution du métal par son oxydation au niveau d'un site anionique, suivi de la réduction d'une espèce oxydante en solution au voisinage d'un site cathodique sur le métal, puis la migration des ions en solution de façon à assurer la neutralité électrique du système, et enfin le transfert d'électrons au sein du métal entre les sites anodiques et cathodiques. Pour inhiber la corrosion, il suffit de bloquer une de ces quatre étapes, ce que réalise le sol de l'invention en agissant sur au moins l'une d'entre elles. En s'adsorbant sur les sites actifs du métal, siège des réactions de corrosion, le sol inhibe ou ralentit le démarrage du processus de corrosion. Au cours d'une des étapes de corrosion, le sol de l'invention peut stopper la corrosion en jouant le rôle d'anode soluble (dans le cas du traitement du sol par le zinc), ou apporter des cations, tels que des ions calcium, magnésium, aluminium pour former une couche passivante ou encore bloquer les étapes de la corrosion du fait de la présence d'inhibiteurs de la corrosion qui ont été adsorbés sur le sol, tels que des phosphates, des amines, des silanes.

L'échange d'ion avec le calcium est le processus le plus couramment utilisé pour inhiber la corrosion. Le sol de l'invention permet également de fournir de très bons résultats lorsqu'il est traité en surface avec un silane fonctionnalisé, avec au moins un dérivé d'amine ou avec un phosphate. La qualité du résultat obtenu est fonction à la fois de la nature du support métallique sur lequel le sol est appliqué, ainsi que de la nature de la corrosion.

La phase liquide du sol de l'invention peut comprendre des anions et des cations libres en une concentration inférieure à ou égale à 0,05mol/l et de préférence inférieure ou égale à 0,005mol/l. De préférence, le pH
5 du sol de l'invention est compris entre 3 et 11.

Le sol peut se définir au moyen de caractéristiques qui sont la translucidité, la conductivité, et la concentration en silice.

La translucidité du sol est de préférence supérieure ou
10 égale à 95% et plus préférentiellement supérieure ou égale à 98%, avec une transmission de lumière comprise entre 400 et 650nm.

La conductivité du sol peut être comprise entre 100 et
15 500 μ S/cm, lorsqu'il comprend une concentration en silice de 10%.

Le sol de l'invention peut avoir une concentration en silice comprise entre 1 et 300g/l.

Le sol de l'invention présente une dispersion de silice nanométrique de polydispersité réduite.

20

Deux autres objets de l'invention sont un pigment anticorrosion et, une composition comprenant chacun au moins un sol de silice selon l'invention tel que défini précédemment.

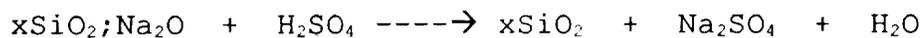
25 La composition peut, en outre, comprendre au moins un additif choisi parmi les latex tels que les styrènes acrylates, les styrènes butadiènes, les acétates de vinyle, les acétates de vinyle modifiés ester maléïque ou alcool polyvinylique commercialisé sous la marque
30 RHODOPAS par la Société RHODIA, les alkylsiliconates tels que le méthylpropylsiliconate de potassium commercialisé par la Société Wacker, les copolymères poly(oxyéthylène)polyoxypropylène vendu sous la marque

SYNPERONIC PE 135 par la Société ICI, les tensioactifs cationiques (vendu sous la marque ARQUAD par la Société AKZO NOBEL), les tensioactifs anioniques (laurylsulfate), les tensioactifs non ioniques (Triton X100), les amphotères (Reweteric AMB 13 de Witco), les émulsions polyéthylène, le PTFE (polytétrafluoroéthylène), les silicones, les polymères hydrosolubles tels que les gommes xanthan (Rhodopol de Rhodia), les hydroxy- et carboxy- méthylcelluloses (Natrosol de Hercules), les résines silicones (Rhodorsil de Rhodia), les résines époxyesters (Résidorl VWE37L de Hoechst), les polyesters, les alkydes, les polyuréthanes, les polyols (alcools polyvinyliques, polyéthylèneglycol, polypyrolidone). Cet additif peut être présent en une quantité allant de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

Le sol peut être présent dans la composition en une quantité allant de 0,1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Le sol tel que défini précédemment peut être préparé selon le mode opératoire suivant classique connu qui comprend quatre étapes.

Ce mode opératoire permet de réaliser la synthèse de silice selon la réaction chimique connue suivante :



Dans une première étape, on fabrique tout d'abord un pied de cuve par ajout de silicate, d'eau déionisée et d'acide pour obtenir des particules de silice. La quantité en silicate dans le pied de cuve peut soit, être égale à la quantité totale engagée dans la

réaction soit, n'en représenter qu'une partie. La concentration en silice dans le pied de cuve initial peut être inférieure à 100g/l, de façon préférée inférieure à 20g/l lorsqu'on utilise comme agent
5 acidifiant une résine cationique seule, et de préférence inférieure à 2g/l lorsqu'on utilise comme agent acidifiant un acide minéral.

Lors de cette étape, on contrôle régulièrement différents paramètres, tels que la température, la
10 concentration en silice, le pH, le taux de neutralisation. La température peut varier de 20° à 95°C. Le contrôle de la concentration en nombre de particules permet par conséquent le contrôle de la taille finale des particules de silice.

15

Dans une seconde étape, on ajoute sur les particules de silice un agent acidifiant de façon à augmenter la concentration en silice et la taille des particules de silice. L'ajout de l'agent acidifiant entraînant une
20 baisse du pH, se fait jusqu'à ce qu'on atteigne un pH égale à au moins 8, mais généralement compris entre 9 et 11.

Une fois que cette valeur de pH est atteinte, et lorsque le pied de cuve ne comprend qu'une partie de la
25 quantité totale de silice engagée dans la réaction chimique, on effectue un ajout complémentaire et simultanée d'agent acidifiant et de la quantité de silicate restante.

Le choix du silicate se fait d'une manière bien connue
30 en soi. On peut utiliser toutes les formules courantes de silicates, tels que les métasilicates, le disilicates, et plus avantageusement les silicates de métal alcalin tels que le silicate de sodium, le

silicate de potassium. Dans le cas où on utilise le silicate de sodium, ce dernier présente un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 2 et 4, et plus particulièrement entre 3 et 3,8.

- 5 Le choix de l'agent acidifiant est choisi de façon à éviter une augmentation trop importante de la concentration en sel dans le milieu réactionnel, au cours de l'acidification ou en fin d'acidification. L'agent acidifiant peut être au choix une résine
- 10 cationique échangeuse de cation sous sa forme protonée, ou un système acidifiant plus complexe constitué d'un acide minéral ou organique associé à une résine cationique et à une résine anionique. On peut utiliser comme acide minéral, l'acide sulfurique, l'acide
- 15 chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique et leur mélange. Comme acide organique, on peut utiliser l'acide acétique, l'acide formique, l'acide carbonique et leur mélange. On peut encore utiliser comme acide des résines telles que des résines de type
- 20 acide faible sous forme protonée tels que des résines polystyrènes, polyacrylates ou polyméthacrylates contenant des groupements carboxyliques (vendu sous la marque IMAC HP 336 par Rohm et Haas ou DOWEC CCR3 par Dow Chemical). On peut encore utiliser des résines de
- 25 type acide fort, telles que les résines polystyrènes contenant des groupements sulfonates (vendu sous la marque DOWEC Marathon ou sous la marque AMBERLITE IR 120H) ou contenant des groupements phosphates (vendu sous la marque DUOLITE ES).
- 30 La concentration en silice dans le mélange réactionnel final peut être inférieure à 50g/l, de préférence inférieure à 20g/l et encore plus préférentiellement inférieure à 10g/l.

La concentration en sel formé dans le mélange réactionnel final, à la fin de cette seconde étape, est de préférence inférieure à 0,1 mol/l lorsqu'on utilise un acide minéral, et peut être inférieure à 0,01mol/l lorsqu'on utilise une résine cationique.

La réaction de synthèse, proprement dite est terminée, lorsqu'on a ajouté la totalité de silicate et l'agent acidifiant en une quantité suffisante pour atteindre une valeur de pH maximum égale à 11.

10

Dans une troisième et avant dernière étape, le sol de silice obtenu à l'issue de l'étape précédente est tout d'abord filtré sur un tamis ayant des mailles d'environ 100µm pour enlever par exemple la résine, puis lavé pour enlever tous les sels solubles éventuellement formés lors de la synthèse qui peuvent être par exemple du sulfate de sodium lorsqu'on utilise de l'acide sulfurique comme acidifiant. Lorsque l'agent acidifiant est une résine, il n'y a aucune formation de sel.

Le lavage du sol peut s'effectuer en mettant en contact le sol de silice, d'une part avec une résine cationique sous forme protonée qui permet alors de retirer les espèces cationiques solubles dans la phase aqueuse, et, d'autre part avec une résine anionique sous forme hydroxyde qui permet de retirer les espèces anioniques solubles.

Pendant tout le processus de lavage, le pH est de préférence maintenu constant entre 8 et 10 de façon à éviter l'agglomération des particules. Le pH peut être maintenu constant par l'addition simultanée des deux types de résines. Le pH peut également être ajusté par l'ajout supplémentaire d'une des deux résines utilisée pour le lavage. La détection de la fin du lavage peut

être réalisée par la mesure de la conductivité du sol. Lorsque celle-ci atteint une valeur d'environ 1mS/cm on arrête le lavage.

Le lavage peut être réalisé lorsque la concentration en silice est au maximum de 100g/l, et de préférence inférieure à 50g/l. Le sol de silice est lavé jusqu'à ce que la concentration molaire en espèces ioniques libres est au maximum de 0,01mol/l et, de préférence inférieure à 0,005mol/l.

10 Selon une variante de cette étape, le lavage est réalisé par dialyse ou par filtration tangentielle en maintenant le volume du sol de silice constant par l'ajout d'eau déionisée.

A la fin du lavage, il est avantageux d'ajuster le pH du sol de silice à une valeur comprise entre 2 et 11. Cet ajustement peut s'effectuer classiquement par l'ajout de résine cationique pour diminuer le pH, ou par l'ajout d'hydroxyde alcalin (hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium) pour augmenter le pH.

20

Enfin dans la dernière et quatrième étape, le sol de silice est concentré sous vide, par ultrafiltration ou par filtration tangentielle de façon à libérer l'eau. Cette concentration peut s'effectuer sous pression réduite, à une température inférieure à 80°, et de préférence inférieure à 60°C. Cet évaporation peut s'effectuer à une vitesse d'au moins 100g d'eau par litre de sol et par heure.

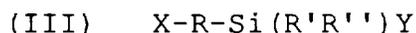
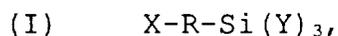
30 Selon une caractéristique essentielle du procédé de l'invention, le sol de silice, obtenu à l'issue des quatre étapes précédentes connues, est traité en surface par greffage et/ou par adsorption d'au moins

une molécule organique ou encore par dépôt de particules de sels métalliques.

Le traitement par greffage est donc effectué lorsque les résines et les sels ont tous été enlevés. On effectue alors une fixation, par greffage et/ou par adsorption, de molécules organiques à l'aide d'une réaction chimique avec les sites silanols présents à la surface du sol de silice. Les liaisons formées sont de nature covalentes et, sont par conséquent identifiables par des techniques spectroscopiques classiques tels que l'infra-rouge, la résonance magnétique nucléaire.

La molécule organique est de préférence choisie parmi les amines, les amino silanes, les silanes, les phosphonates, les diamines, les polyamines, les polyacrylates, les acides, les diacides, les triacides, les polyacides, les hydroxy-acides organiques, les polyvinylalcools, les polyoxyéthylènes, les polymères conducteurs.

La molécule organique peut encore être choisie parmi des dérivés de silanes de formules générales suivantes :



Où X est un groupement choisi parmi les groupements amine, hydroxyde, époxy, vinyl, polysulfure, méthacrylate, méthyl, fluorure, mercapto, phosphate, proton,

Y est un groupement choisi parmi les groupements éthoxy, méthoxy, chloro,

R est une chaîne carbonée du type $-(-CH_2-)_n-$ où n est un entier compris entre 1 et 20,

R' et R'' sont indépendamment l'un de l'autre choisis parmi un proton, un hydroxyde, un ester, un éther ou une chaîne hydrocarbonée du type $-(\text{CH}_2)_n-$ où n est un entier compris entre 1 et 20.

5 La molécule organique peut aussi être choisie parmi les mélanges de tous ces constituants.

Le dépôt de particules peut s'effectuer à l'issue de la dernière étape, mais avant le retrait des résines. On procède éventuellement à l'ajout supplémentaire de
10 résine cationique de façon à diminuer le pH à une valeur comprise entre 8 et 2. Les particules d'oxyde métalliques se fixent alors à la surface des particules de silice par un phénomène de co-aggrégation.

Selon la présente invention, le sol de silice peut
15 éventuellement être dopé à l'aide d'au moins un agent dopant sous forme d'inclusion ou de solution solide.

Ce traitement avec un agent dopant consiste à réaliser une co-addition de silicates, d'un acide avec l'agent dopant. L'agent dopant est incorporé dans les dernières
20 couches de silice sous forme d'inclusion ou de solution solide. L'agent dopant peut être ajouté avant la fin de la seconde étape, et peut être choisi parmi les sels de cations monovalents, de cations divalents, de cations trivalents, de cations quadrivalents, les sels pouvant
25 être sous leur forme chlorure, nitrate, sulfate, phosphate, phosphonate, silicate, hydroxyde, oxyde, acétate ou gluconate ou leurs mélanges.

L'agent dopant peut être choisi parmi l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde de magnésium, le sulfate
30 d'aluminium, le sulfate de zinc, le sulfate de calcium, le nitrate de cérium, l'oxyde de cérium, l'aluminate de sodium, le zincate de sodium, le phosphate de sodium, le phosphonate de sodium, et leurs mélanges.

De préférence, l'agent dopant est introduit dans la dernière phase d'addition de l'acide. La concentration en poids en agent dopant est de préférence inférieure à 10% par rapport au poids de silice. L'agent dopant est de préférence introduit à un pH supérieur à 8 et de

5 de préférence introduit à un pH supérieur à 8 et de façon encore plus préférée supérieure à 10. De façon préférée, le sol de silice ne comprend aucun agent dopant.

L'agent dopant peut être présent en une quantité

10 inférieure à 10% en poids par rapport au poids total de la silice. Le sol traité obtenu selon le procédé tel que défini précédemment, peut présenter un taux de traitement chimique compris entre 0,1 et 50%, et plus

15 particulièrement entre 0,1 et 5%. Les derniers objets de l'invention sont différentes utilisations de ce sol.

L'une d'elles est une utilisation du sol comme agent anticorrosion du métal. Une autre est une utilisation

20 du sol comme initiateur d'adhésion destiné à faciliter l'adhésion d'une couche de polymère ou minérale sur un support. Une autre encore est une utilisation du sol comme matière première pour obtenir des membranes minérales de taille de pores inférieure à 20nm. Dans ce

25 cas, l'utilisation d'un tel sol traité selon l'invention permet d'obtenir une meilleure sélectivité des molécules à séparer, telles que des polluants, des gaz. Les membranes obtenues ainsi présentent l'avantage d'être biocompatibles et de permettre ainsi la

30 séparation d'espèces biologiques. L'invention a encore pour objet une utilisation du sol comme additif rhéologique dans la composition

d'émulsions, telles que des suspensions, des peintures, des vernis, des enduits ou des céramiques.

Le sol est également utilisé comme charge renforçante dans les matières plastiques, telles que les
5 élastomères, les caoutchoucs ou les silicones.

Une autre utilisation du sol de l'invention est une utilisation comme additif dans des compositions agrochimiques redispersables.

Enfin une dernière utilisation du sol de l'invention
10 l'est comme ingrédient dans des matériaux céramiques destinés au domaine de l'optique et/ou de l'électronique.

L'invention va maintenant être décrite à l'aide des
15 exemples qui suivent et qui sont donnés uniquement à titre illustratif.

Dans les exemples 1 à 7, l'agent acidifiant est une résine cationique.

20

EXEMPLE 1: Sol de silice traité par l'acide 1-hydroxyéthylène 1, 1-diphosphonique $(OH)_5P_2C_2H_3O_2$

Dans une première étape on constitue un pied de cuve en introduisant dans un réacteur en acier inoxydable muni
25 d'un système d'agitation par turbine, d'un chauffage par éléments électriques, et d'un système de régulation de température et de pH, 10400g d'eau épurée de conductivité inférieure à $5\mu S/cm$ et ayant une température égale à $25^\circ C$, et 5600g de silicate de sodium de rapport pondéral SiO_2/Na_2O égale à 3,25 et de
30 concentration massique en silice de 260g/kg.

Dans une seconde étape, après un temps d'attente de 10 minutes, on introduit dans le milieu de réaction 6000g

de suspension de résine cationique sous forme protonée à 28% d'extrait sec (de type IMAC HP 336 de ROHM ET HAAS) pour amener le pH du milieu réactionnel à un pH final de 10,8 +/-0,2. La durée de cette introduction
5 simultanée est fixée à 30 minutes.

On obtient ainsi un sol de silice de concentration en silice d'environ 60g/kg et ayant un pH de 10,8.

On procède ensuite à une filtration du sol de silice sur une toile de nylon ayant des pores d'environ 100µm
10 pour retirer la résine.

Dans une troisième étape, la température de réaction est portée de 25° à 70°C en 15 minutes environ. On introduit ensuite 5,1g d'acide-1-hydroxy éthylène 1,1 diphosphonique à 60% en acide (DEQUEST 2010 DE
15 MONSATO). Le milieu réactionnel est laissé à cette température pendant 20 minutes.

Dans une quatrième étape, on refroidit le milieu à 25°C, et on introduit ensuite environ 800g de résine de type décrit précédemment. Cette addition se fait
20 jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH du milieu réactionnel égale à 10,00 +/-0,1. La durée de cette introduction est fixée à environ 10 minutes. A l'issu de cette étape, on laisse le mélange réactionnel mûrir à 25°C et à un pH égale à 10 pendant 30 minutes. On
25 procède ensuite à une seconde filtration du sol de silice sur une toile de nylon ayant des pores d'environ 100µm pour éliminer la résine. On obtient alors un sol de silice transparent ayant un pH de 10 et une concentration en silice de 15g/kg.

30 A la fin de cette étape, le sol est concentré à une concentration en silice de 95g/kg par évaporation sous vide à 60°C. La durée de l'opération est de 6 heures.

EXEMPLE 2: Sol de silice traité par l'acide amino-tris-méthylène-phosphonique $C_3H_{12}NO_9P_3$

On reprend le mode opératoire de l'exemple 1, dans lequel on ajoute dans la troisième étape 11,2g d'une solution aqueuse à 50% d'acide amino-tris-méthylène-phosphonique (DEQUEST 2000 de MONSATO) pour obtenir un taux de greffage de 3840ppm.

10

EXEMPLE 3: Sol de silice traité par le dihydrogénophosphate dihydrate de sodium

On reprend le mode opératoire de l'exemple 1, dans lequel on ajoute dans la troisième étape, 50,5g de solution aqueuse à 15 % de dihydrogénophosphate dihydrate de sodium pour obtenir un taux de greffage de 5200ppm.

EXEMPLE 4: Sol de silice traité par l'acide polyphosphorique ($H_{n+2}P_nO_{3n+1}$)

On reprend le mode opératoire de l'exemple 1, dans lequel on ajoute dans la troisième étape, 46,6g d'une solution aqueuse à 10% d'acide polyphosphorique pour obtenir un taux de greffage de 3200ppm.

EXEMPLE 5: Sol de silice traité par le sel de potassium de l'ester phosphorique

On reprend le mode opératoire de l'exemple 1, dans lequel on ajoute à la fin de l'étape 4, 3,2g de sel de potassium d'un ester phosphorique (Atlas G2203 de ICI Surfactants) pour obtenir un taux de greffage de

18

3840ppm. Le sol est ensuite concentré à une concentration en silice de 95g/kg par évaporation sous vide à 60°C.

5 EXEMPLE 6: Sol de silice traité par le
tétraméthylammonium hydroxyde

On reprend le mode opératoire de l'exemple 1, dans lequel on ajoute à la fin de l'étape 4, 8,7g de solution aqueuse à 25% de tétraméthylammonium hydroxyde
10 pour obtenir un taux de greffage de 1500ppm. Le sol est ensuite concentré à une concentration en silice de 95g/kg par évaporation sous vide à 60°C.

EXEMPLE 7: Sol de silice traité par le 3-aminopropyl-
15 triéthoxysilane

On reprend le mode opératoire de l'exemple 1, dans lequel le sol de silice, obtenu à l'issue de l'étape 4, ayant un pH égale à 10 et une concentration en silice de 15g/kg, est transféré dans un réacteur muni d'un
20 système de dispersion à grande vitesse (10000t/min) excentré (pales défloculeuse à dents), ayant quatre pales et une hélice centrée tournant à 300t/min. On ajoute à 20°C et en 10 minutes, 233g d'une solution aqueuse contenant 11,65g de 3-aminopropyl-
25 triéthoxysilane (A1100 de WITCO) et 9,71g d'acide acétique pure. On laisse vieillir le mélange pendant 30 minutes. Après un temps de mûrissement de 15 minutes, le sol est ensuite concentré à une concentration en silice de 95g/kg par évaporation sous vide à 60°C.

30

Dans les exemples 8 à 11, l'agent acidifiant est l'acide sulfurique.

EXEMPLE 8: Synthèse du sol de silice

Dans une première étape, on introduit 8137g d'eau épurée de conductivité inférieure à 5 μ S/cm dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système
5 d'agitation par turbine, d'un chauffage par éléments électriques, et d'un système de régulation de température et de pH. On chauffe l'ensemble à une température égale à 60°C. On introduit ensuite en 15
10 minutes, à une température constante de 60°C et sous agitation constante 220t/min, 902g de silicate de sodium ayant un rapport pondéral SiO₂/Na₂O égale à 3,25 et ayant une concentration massique en silice de 50g/kg.

Dans une seconde étape, la température de réaction est
15 portée de 60°C à 90°C en 15 minutes environ, puis maintenue à 90°C jusqu'à la fin de la réaction. On introduit ensuite conjointement dans le milieu de réaction 7648g de silicate du type décrit précédemment et environ 6170g d'acide sulfurique dilué de
20 concentration en acide égale à 29g/kg. Cette introduction simultanée d'acide et de silicate est réalisée de manière telle que le pH du milieu de réaction soit constamment égale à 9 +/-0,1, et la température égale à 90°C. La durée de cette
25 introduction simultanée est fixée à 90 minutes. Après introduction de la totalité du silicate, on laisse le mélange réactionnel mûrir à 90°C, à un pH de 9, pendant 30 minutes. Le milieu réactionnel est refroidi à 25°C.
30 On obtient alors un sol de silice de concentration en silice de 18,71g/kg et de pH de 10,5.

Dans une troisième étape, le sol de silice est ensuite lavé à pH constant de 10,5 par ajout simultané de suspension de résines cationiques sous forme protonée

et de résines anioniques sous forme hydroxyde ayant une concentration respective de 50% dans le milieu réactionnel et, sous une agitation de 200t/min. Cette introduction simultanée de dispersion de résines
5 actioniques et de résines anioniques est réalisée de manière telle que le pH du milieu de réaction soit constamment égale à 10,00 +/-0,1. Cette addition simultanée se fait jusqu'à l'obtention d'une valeur de conductivité du sol inférieure à 1µS/cm. La durée de
10 l'opération de lavage est de 30 minutes. On procède par la suite à une introduction complémentaire de résines cationiques pour amener le pH du sol de silice à une valeur de 8,5, et on laisse le mélange ainsi obtenu au repos pendant 60 minutes. Le mélange constitué de la
15 résine et du sol de silice ainsi formé est ensuite filtré une première fois sur filtre ayant une porosité égale à 100µm. On réalise ensuite une seconde filtration du sol sur un filtre de porosité inférieure à 10µm. On obtient alors un sol de silice transparent
20 ayant un pH de 8,5 et une concentration en silice de 15g/kg.

Dans une quatrième étape, le sol est enfin concentré en silice à 150g/kg par évaporation sous vide à 60°C. La durée de l'opération dure environ 6 heures.

25

EXEMPLE 9: Sol de silice traité par dopage au calcium

On reprend le mode opératoire de l'exemple 8 en en modifiant la seconde étape selon les termes suivants.

La température de réaction est ensuite portée de 60° à
30 90°C en 15 minutes environ, puis maintenue à 90°C jusqu'à la fin de la réaction. On introduit ensuite conjointement dans le milieu réactionnel 6900g de silicate de sodium et environ 5629g d'acide sulfurique

dilué de concentration en acide égale à 29g/kg. Cette introduction simultanée d'acide et de silicate est réalisée de manière telle que le pH du milieu de réaction soit constamment égale à 9,00 +/-0,1 et la
5 température égale à 90°C. La durée de cette introduction simultanée est fixée à 75 minutes.

On introduit ensuite conjointement dans le milieu réactionnel 750g de silicate de sodium, 276g de lait de chaux de concentration en Ca(OH)_2 de 20,12g/kg et,
10 environ 685g d'acide sulfurique.

Cette opération est réalisée de manière telle que le pH du milieu de réaction soit constamment égale à 9,00 +/-0,1. La durée de cette introduction simultanée est fixée à 10 minutes.

15 Après la réalisation du dopage, on laisse mûrir le mélange réactionnel à 90°C et à un pH égale à 9 pendant 30 minutes. Après refroidissement à 25°C, on obtient ainsi un sol de silice de concentration en silice de 18,21g/kg et ayant un pH de 10,5. On reprend ensuite
20 les étapes 3 et 4 de l'exemple 8 pour obtenir un sol de silice traité au calcium.

EXEMPLE 10: Sol de silice traité par dopage au zinc

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système
25 d'agitation par turbine, d'un chauffage par éléments électriques, et d'un système de régulation de température et de pH, on introduit 8200g d'eau épurée ayant une conductivité inférieure à 5 $\mu\text{S/cm}$ et ayant une température égale à 60°C. On introduit ensuite en 15
30 minutes à une température constante de 60°C et sous agitation constante de 220t/min, 900g de silicate de sodium ayant un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égale à 3,25 et une concentration massique en silice de 50g/kg. La

température de réaction est ensuite portée de 60° à 90°C en 15 minutes environ, puis maintenue à 90°C jusqu'à la fin de la réaction.

On introduit ensuite conjointement dans le milieu réactionnel 6500g de silicate de sodium et environ 5358g d'acide sulfurique dilué de concentration en acide égale à 29g/kg. Cette introduction simultanée d'acide et de silicate est réalisée de manière telle que le pH du milieu de réaction simultanée est fixée à 70 minutes. On introduit ensuite conjointement dans le milieu réactionnel 3253g de silicate de sodium, 1164g d'une solution de sulfate de zinc de concentration en ZnSO₄ égale à 20g/kg et environ 2462g d'acide sulfurique. Le débit d'acide sulfurique est ajusté de manière telle que le pH du milieu réactionnel soit constamment égale à 9 +/-0,1. La durée de cette introduction simultanée des 3 réactifs est fixée à 35 minutes. Après la fin de l'opération de dosage, on laisse le mélange réactionnel mûrir à 90°C et à un pH de 9 pendant 30 minutes; Après refroidissement à 25°C, on obtient ainsi un sol de silice de concentration en silice de 19,14g/kg et ayant un pH de 10,5. On reprend ensuite les étapes 3 et 4 de l'exemple 8 pour obtenir un sol de silice traité au zinc.

25

EXEMPLE 11: Sol de silice traité par dopage au cérium

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par turbine, d'un chauffage par éléments électriques, et d'un système de régulation de température et de pH, on introduit 10000g d'eau épurée de conductivité inférieure à 5µS/cm et ayant une température égale à 90°C.

30

On introduit ensuite en 15 minutes à une température constante de 90°C et sous agitation constante à 220t/min, 600g de silicate de sodium ayant un rapport pondérale $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égale à 3,34 et ayant une concentration massique en silice de 35g/kg.

La température de réaction est maintenue à 90°C jusqu'à la fin de la réaction. On introduit ensuite conjointement dans le milieu réactionnel 6500g de silicate de sodium et environ 6523g d'acide sulfurique dilué ayant une concentration en acide égale à 16g/kg. Cette introduction simultanée de l'acide et du silicate de sodium est réalisée de manière telle que le pH du milieu réactionnel soit constamment égale à 9,1 +/-0,1. La durée de cette introduction simultanée est fixée à 70 minutes.

On introduit ensuite conjointement dans le milieu réactionnel 163g de silicate de sodium et 228g de sol de cérium de concentration exprimée en CeO_2 de 80g/kg et ayant un rapport massique NO_3/CeO_2 . La durée de cette introduction simultanée est fixée à 10 minutes.

A l'issue de l'opération de dopage, on laisse le mélange réactionnel mûrir à 90°C après ajustement du pH à 9 pendant 30 minutes. Après refroidissement à 25°C, on obtient ainsi un sol de silice ayant une concentration en silice de 105g/kg.

On reprend ensuite les étapes 3 et 4 de l'exemple 8 pour obtenir un sol de silice concentré traité au cérium.

EXEMPLE 12: Sol de silice traité par dopage à l'aluminium

On reprend l'exemple 8 en modifiant la quatrième étape.

Le sol de silice transparent et ayant un pH de 8,5 et une concentration en silice de 15g/kg obtenu à l'issue de l'étape 3, est chauffé à 60°C. On y ajoute ensuite 50g d'une solution aqueuse d'aluminate de sodium de concentration en Al₂O₃ égale à 7% et de rapport molaire Al/Na égale à 0,304. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 12 minutes. Le sol est ensuite concentré à une concentration en silice de 160g/kg par évaporation sous vide à 60°C. La durée de l'opération est de 6 heures.

EXEMPLE 13: Sol de silice traité par dopage avec un polymère conducteur: la polyaniline

On reprend l'exemple 8 par modification de la troisième étape en amenant le pH final à 3 par l'ajout de résine cationique au lieu de 8,5. Le sol final ayant un pH égale à 3 et une concentration en silice de 15g/kg, est refroidi à 5°C. On y ajoute 3g de polyaniline sous une forte agitation. On ajoute ensuite 10g de persulfate d'ammonium et on laisse le mélange mûrir pendant 5 heures. Le sol est ensuite concentré à 150g/kg par évaporation sous vide à 50°C.

25

EXEMPLE COMPARATIF

Le tableau (I) ci-après montre les différences existant entre un sol de l'état de la technique et le sol selon l'invention. Ces différences sont caractérisées par la mesure de la conductivité, de la transmission de lumière, la viscosité et le diamètre des particules pour chacun des sols.

Sol	[SiO ₂] g/kg	pH	Conduc- tivité mS	% Transmi- -ssion à 520nm	Viscosité MPa.s	Diamètre nm
Exemple 1	245	9	1,5	100	9	12
Exemple 2	220	9,5	1,4	100	8	12
Exemple 3	200	9,2	1,2	100	6	10
Exemple 4	250	9	1,5	100	7,5	14
Exemple 5	195	8,5	1,4	100	6	12
Exemple 6	260	9,5	2,1	100	9	12
Exemple 7	200	8,5	1,2	100	6	14
Exemple 9	245	9	1,5	98	6,8	12
Exemple 10	255	8,9	1,3	98	7	19
Exemple 11	210	8	1,2	96	6,5	20
Ludox*	300	9,5	4,50	80	37	22
Klebosol*	300	10,2	3,5	80	25	30

Tableau (I)

5 Les sols de l'état de la technique sont vendus sous les
marques Ludox et Klebosol respectivement par les
sociétés DU PONT et CLARIAN.

10 Comme on peut facilement le constater, le sol selon
l'invention présente une très faible conductivité, une
transmission de lumière maximale, et une viscosité
nettement plus faible que les sols de l'état de la
technique.

15 Par ailleurs, le diamètre moyen des particules su sol
de l'invention est nettement inférieur à celui des
particules des sols connus.

Test anticorrosion accélérée:

Ce test consiste à immerger à une température d'environ 25°C, une plaque d'acier ordinaire de surface de 20cm² et d'épaisseur 2mm dans 100ml d'eau de pluie ayant une composition constante. On mesure la transmission de l'eau à l'aide d'un photolorimètre Metrom à 550nm de longueur d'onde et pour un trajet optique de 10cm en fonction du temps.

Les plaques d'acier sont au préalable dégraissées par lavage à l'acétone suivie d'un lavage à l'éthanol et d'un lavage à l'eau.

Les plaques sont ensuite immergées dans une solution d'hydroxyde de sodium 1M, puis rincées à l'eau déionisée et enfin immergées pendant 30 minutes dans le sol selon l'invention dilué à 1% en silice par ajout d'eau et chauffé à 80°C.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau (II) ci-après.

Exemples	Transmission après 2 heures (%)	Transmission après 24 heures (%)	Transmission après 120 heures (%)
Non traité	0	0	0
LUDOX	20	0	0
Exemple 3	100	100	100
Exemple 7	100	100	90
Exemple 11	100	100	80

Tableau (II)

On s'aperçoit qu'une plaque d'acier traitée avec le sol selon l'invention donne une valeur de transmission moyenne à la lumière d'environ 96,67%. Les valeurs de transmission montrent bien que la plaque d'acier traitée
5 ne présente aucune trace de rouille.

En effet, la présence de rouille trouble l'eau et ne permet donc pas d'obtenir une transmission de lumière d'aussi bonne qualité.

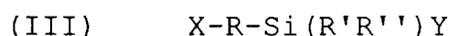
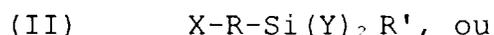
Par contre les très faibles valeurs de transmission de
10 lumière de la plaque d'acier traitée avec un sol de l'état de la technique montrent bien que la plaque comprend de la rouille qui peut se présenter simplement sous forme de traces.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux
15 modes d'exécution décrits, qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leur combinaisons, si celles-ci sont exécutées selon l'esprit de l'invention.

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

1. Sol de silice traité en surface par greffage,
 et/ou par adsorption d'au moins une molécule organique
 5 et/ou par dopage avec au moins un agent dopant, ledit
 sol comprenant des nanoparticules de silice d'une
 taille moyenne comprise entre 3 et 50nm, lesdites
 particules étant monodispersées dans une phase liquide,
 et étant présentes en une concentration supérieure ou
 10 égale à 5% et de préférence supérieure ou égale à 10%.

2. Sol selon la revendication 1, caractérisé en
 ce que la molécule organique est choisie parmi les
 amines, les polyamines, les amines quaternaires, les
 15 amino silanes, les silanes, les phosphonates, les
 diamines, les polyamines, les polyacrylates, les
 acides, les diacides, les triacides, les polyacides,
 les hydroxy-acides organiques, les polyvinylalcools, le
 polyoxyéthylènes, les polymères conducteurs, les
 20 dérivés de silanes de formules générales suivantes :



où

25 X est un groupement choisi parmi les groupements amine,
 hydroxyde, époxy, vinyl, polysulfure, méthacrylate,
 méthyl, fluorure, mercapto, phosphate, proton,

Y est un groupement choisi parmi les groupements
 éthoxy, méthoxy, chloro,

30 R est une chaîne carbonée du type $-(-CH_2-)_n-$ où n est
 un entier compris entre 1 et 20,

R' et R'' sont indépendamment l'un de l'autre choisis
 parmi un proton, un hydroxyde, un ester, un éther ou

une chaîne hydrocarbonée du type $-(-\text{CH}_2)_n-$ où n est un entier compris entre 1 et 20.

et les mélanges de tous ces constituants.

5 3. Sol selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent dopant se présente sous forme d'inclusion ou de solution solide, et est choisi parmi les sels de cations monovalents, de cations divalents, de cations trivalents, de cations quadrivalents sous
10 leur forme chlorure, nitrate, sulfate, phosphate, phosphonate, silicate, hydroxyde, oxyde, acétate ou gluconate, et leurs mélange.

 4. Sol selon la revendication 1, caractérisée en
15 ce que la phase liquide comprend des anions et des cations libres en une concentration inférieure ou égale à 0,05 mol/l, et de préférence inférieure ou égale à 0,005 mol/l.

20 5. Sol selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le pH est compris entre 3 et 11.

 6. Sol selon l'une des revendications
25 précédentes, caractérisé en ce qu'il possède une translucidité définie par un transmission de lumière comprise entre 400 à 650nm, supérieure ou égale à 95%, et de préférence supérieure ou égale à 98%.

30 7. Sol selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il possède une conductivité, mesurée à une concentration de 10% de silice, allant de 100 à 500 μ S/cm.

8. Sol selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration en silice est comprise entre 1 et 300g/l.

5

9. Pigment anticorrosion comprenant au moins un sol de silice tel que défini selon l'une des revendications 1 à 8.

10 10. Composition comprenant au moins un sol de silice tel que défini selon l'une des revendications 1 à 8 et au moins un additif choisi parmi les latex, les alkylsiliconates, les polymères hydrosolubles, les tensioactifs, les émulsions de polymères, les résines
15 polymériques, les polyols et les copolymères.

11. Composition selon la revendication 9, caractérisé en ce que le sol est présent en une quantité allant de 0,1 à 5% en poids par rapport au
20 poids total de la composition.

12. Composition selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'additif est présent en une quantité allant de 0,01 à 10% en poids par rapport au
25 poids total de la composition.

13. Procédé de traitement de surface du sol tel que défini selon l'une des revendications 1 à 8 consistant:

30 - à fabriquer un pied de cuve par l'ajout de silicates, d'eau et d'acide à une température allant de 20° à 95°C pour obtenir des particules de silice,

- à ajouter, sur lesdites particules de silices, de la silice sous forme de silicate, et au moins un agent acidifiant pour augmenter la concentration en silice et la taille des particules de silice,

5 - à filtrer puis à laver les particules de silice obtenues en maintenant le pH constant entre 8 et 10, par l'ajout simultané d'une résine cationique et d'une résine anionique,

- à concentrer le sol obtenu par évaporation sous vide ou par ultrafiltration, puis

10 à effectuer le traitement de surface du sol par greffage et/ou par adsorption d'au moins une molécule organique, ou encore par dépôt de particules de sels métalliques.

15

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'on ajoute, avant la fin de la seconde étape, au moins un agent dopant, sous forme d'inclusion ou de solution solide, choisi parmi les sels de cations monovalents, de cations divalents, de cations trivalents, de cations quadrivalents sous leur forme chlorure, nitrate, sulfate, phosphate, phosphonate, silicate, hydroxyde, oxyde, acétate ou gluconate, et leurs mélange.

25

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'agent dopant est choisi parmi les hydroxydes de calcium, l'hydroxyde de magnésium, le sulfate d'aluminium, le sulfate de zinc, le sulfate de calcium, le nitrate de cérium, l'oxyde de cérium, l'aluminate de sodium, le zincate de sodium, le phosphate de sodium, le phosphonate de sodium, et leurs mélanges.

30

16. Procédé selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que l'agent dopant est introduit dans la dernière phase d'addition de l'acide.

5

17. Procédé selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que l'agent dopant est introduit à un pH supérieur à 8 et de préférence à un pH supérieur à 10.

10

18. Procédé selon l'une des revendications 14 à 17, caractérisé en ce que l'agent dopant est présent en une quantité inférieure à 10% en poids par rapport au poids total de la silice.

15

19. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la molécule organique est choisie parmi les amines, les polyamines, les amines quaternaires, les amino silanes, les silanes, les phosphonates, les diamines, les polyamines, les polyacrylates, les acides, les diacides, les triacides, les polyacides, les hydroxy-acides organiques, les polyvinylalcools, le polyoxyéthylènes, les polymères conducteurs et les mélanges de ces constituants.

20

20. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le traitement de surface du sol de silice, par greffage ou par adsorption, est compris entre 0,1 et 50%, et de préférence entre 0,1 et 5%.

25

21. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la molécule organique est choisie parmi les dérivés de silanes de formules générales

30

(I) $X-R-Si(Y)_3,$

(II) $X-R-Si(Y)_2 R',$ ou

(III) $X-R-Si(R'R'')Y$

où X est un groupement choisi parmi les groupements
5 amine, hydroxyde, époxy, vinyl, polysulfure,
méthacrylate, méthyl, fluorure, mercapto, phosphate,
proton,

Y est un groupement choisi parmi les groupements
éthoxy, méthoxy, chloro,

10 R est une chaîne carbonée du type $-(-CH_2-)_n-$ où n est
un entier compris entre 1 et 20,

R' et R'' sont indépendamment l'un de l'autre choisis
parmi un proton, un hydroxyde, un ester, un éther ou
une chaîne hydrocarbonée du type $-(-CH_2)_n-$ où n est un
15 entier compris entre 1 et 20.

22. Utilisation du sol tel que défini selon l'une
des revendications 1 à 8 comme agent anticorrosion.

20 23. Utilisation selon la revendication 22
caractérisée en ce que le sol est un agent
anticorrosion du métal.

24. Utilisation du sol que défini selon l'une des
25 revendications 1 à 8 comme initiateur d'adhésion
destiné à faciliter l'adhésion d'une couche de polymère
ou minérale sur un support.

25. Utilisation du sol que défini selon l'une des
30 revendications 1 à 8 comme matière première pour
obtenir des membranes minérales.

26. Utilisation du sol tel que défini selon l'une des revendications 1 à 8 comme additif rhéologique dans les émulsions.

5 27. Utilisation du sol tel que défini selon l'une des revendications 1 à 8 comme charge renforçante dans les matières plastiques.

10 28. Utilisation du sol tel que défini selon l'une des revendications 1 à 8 comme additif présent dans des compositions agrochimiques redispersables.

15 29. Utilisation du sol tel que défini selon l'une des revendications 1 à 8 comme ingrédient dans des matériaux céramiques destiné au domaine de l'optique et/ou de l'électronique.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 576091
FR 9906110

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US 3 689 300 A (BUNGER FRED LEE ET AL) 5 septembre 1972 (1972-09-05) * le document en entier * ---	1-3,15,27
X	US 5 888 290 A (ENGLE LORI P ET AL) 30 mars 1999 (1999-03-30) * colonne 3 - colonne 6; revendications 1-11 * ---	1-3
X	EP 0 306 862 A (DOW CORNING) 15 mars 1989 (1989-03-15) * le document en entier * ---	1
A	WO 91 07350 A (EKA NOBEL AB) 30 mai 1991 (1991-05-30) * le document en entier * ---	1
A	US 5 376 172 A (TRIPP CARL P ET AL) 27 décembre 1994 (1994-12-27) * le document en entier * ---	1-3,27
D,A	US 4 410 405 A (BERGNA HORACIO E) 18 octobre 1983 (1983-10-18) * le document en entier * -----	13

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7)

C09C
C09D
C01B

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

Date d'achèvement de la recherche

9 février 2000

Examineur

LIBBERECHT, E

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant