

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

**2 536 380**

②1 N° d'enregistrement national :

**82 19646**

⑤1 Int Cl<sup>3</sup> : C 01 B 33/12.

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 24 novembre 1982.

③0 Priorité

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 21 du 25 mai 1984.

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

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : RHONE-POULENC CHI-  
MIE DE BASE. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Jean-Noël Jas.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Henri Martin.

⑤4 Procédé pour améliorer les propriétés rhéologiques d'une suspension de silice précipitée.

⑤7 La présente invention a trait à un procédé pour améliorer  
les propriétés rhéologiques d'une suspension de silice précipi-  
tée.

Elle se caractérise par le fait que l'on amène de l'aluminium  
à ladite suspension, en particulier sous forme d'aluminate de  
sodium.

Elle s'applique en particulier en vue du séchage par atomisa-  
tion.

FR 2 536 380 - A1

D

PROCEDE POUR AMELIORER LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES D'UNE  
SUSPENSION DE SILICE PRECIPITEE

Procédé pour améliorer les propriétés rhéologiques d'une suspension de silice précipitée et notamment sa stabilité, composés pour  
5 mettre en oeuvre le procédé, et suspension obtenue.

La présente invention a trait à un procédé pour améliorer les propriétés rhéologiques d'une suspension de silice précipitée, et notamment sa stabilité.

Elle concerne également des composés pour la mise en oeuvre du  
10 procédé et la suspension de silice obtenue.

Elle s'applique en particulier à un procédé pour l'obtention d'une suspension de silice riche en matières sèches, en particulier à partir d'un gâteau de filtration.

On sait en effet que le processus d'obtention d'une silice  
15 précipitée par voie humide implique la formation d'un gel, rupture du gel et obtention d'une suspension de silice qui est filtrée, lavée et délitée.

Cette suspension doit ensuite être séchée et un moyen commode, au moins en apparence, consiste à atomiser cette suspension.

20 Malheureusement l'opération d'atomisation oblige à mettre en oeuvre une suspension pulvérisable.

Pour ce faire on a proposé plusieurs procédés :

- se limiter à des extraits secs faibles en silice dans le gâteau de filtration, ce qui conduit à une grande consommation d'énergie de séchage, en raison des dilutions,  
25
- acidifier le gâteau de filtration, ce qui présente des difficultés en application caoutchouc, dans laquelle on doit être proche de la neutralité (cf. US 3 208 823)
- faire appel à un système mécanique plus ou moins compliqué de  
30 délitage et de toute façon grand consommateur d'énergie pour diminuer la viscosité du gâteau de filtration.

Aussi dans le FR. 79.09403, on a revendiqué un produit à caractéristiques améliorées qui peut être obtenu en atomisant une suspension de pH supérieur à 4, avantageusement compris entre 4,5  
35 et 6.

Toutefois le procédé décrit est limité d'un point de vue industriel, dans sa mise en oeuvre. En effet la stabilité d'une suspen-

sion de silice diminue lorsque l'on s'éloigne du point isoélectrique c'est-à-dire pratiquement lorsque le pH devient supérieur à 3,5-4.

Ceci constitue bien évidemment une contrainte puisque l'on ne  
5 peut pas conserver la suspension sans agitation.

L'objet de la présente invention est de pallier ces difficultés avec une suspension riche en matière sèche, aux propriétés rhéologiques améliorées, facilement pulvérisable et stable dans le temps.

Le procédé selon la présente invention a donc pour objet des  
10 suspensions stables de silice précipitée, riches en matière sèche, et à un pH pratiquement supérieur à la valeur de 3,5-4.

Ce procédé se caractérise par le fait que l'on apporte de l'aluminium à la suspension de silice.

Cet aluminium peut être apporté de manières diverses et sous des  
15 formes diverses, soit avec les réactifs de départ, soit au cours de la précipitation, soit sur le gâteau de filtration ou au moment du délitage.

Cet apport doit être réalisé de manière à obtenir le pH désiré, tout en ne perturbant pas les opérations du processus de précipitation de la silice.  
20

Il convient en résumé de tenir compte.

- du pH initial et final de la suspension désirée
- des caractéristiques de produit final
- des propriétés rhéologiques, initiales et finales de la  
25 de la suspension.

Pratiquement le pH final de la suspension varie de 3,5 à 7, et de préférence de 5 à 7.

Le taux de matière sèche est variable.

Pour des raisons économiques et techniques l'on sait que l'on a  
30 intérêt à faire appel à des quantités importantes de matière sèche. Le procédé de l'invention permet d'obtenir des suspensions à plus de 15 % de matière sèche, et de préférence plus de 20 %.

Selon une forme préférentielle l'aluminium est apporté sous forme d'aluminate de sodium.

35 On peut également, sans sortir du cadre de la présente invention, faire appel à tout composé de l'aluminium remplissant la même fonction, sans altérer les propriétés de la silice.

Selon une forme particulière de mise en oeuvre de la présente invention, on ajoute une solution d'aluminate de sodium à un gâteau de filtration en maintenant le milieu homogène pendant l'addition d'aluminate.

- 5 Selon une variante de l'invention on peut laver le gâteau par une eau acidifiée puis remonter son pH lors du délitage avec une solution d'aluminate.

Pratiquement la quantité d'alumine, exprimée en alumine anhydre rapportée à la quantité de silice anhydre est de 500 à 7000 ppm.

- 10 Cet apport doit se faire de manière homogène.

Les suspensions selon l'invention peuvent servir à la fabrication de silice pulvérulente.

Mais elles sont particulièrement adaptées à l'obtention de microperles selon l'EP 18 866 c'est-à-dire :

- 15 - de taille de particules (ou microperles) moyenne supérieure à 150  $\mu$  et de préférence comprise entre 200 et 300 $\mu$   
- de densité de remplissage à l'état tassé selon norme AFNOR 30042 supérieure à 0,200 de préférence comprise entre 0,28 et 0,32.
- 20 - de surface BET comprise entre 100 et 350  $m^2/g$   
- de surface CTAB comprise entre 100 et 350  $m^2/g$

La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER - EMMETT - TELLER décrite dans The Journal of the American Chemical Society, vol. 60 p. 309 février 1938.

- 25 La surface CTAB : surface externe par adsorption de bromure de céthyl triméthyl ammonium à pH 9 selon la méthode exposée par JAY, JANZEN et G. KRAUS dans Rubber Chemistry and Technology 44 (1971) p. 1287-1296.

- 30 Ces produits présentent une fluidité remarquable de l'ordre de quelques secondes, améliorée, par rapport aux produits en poudre correspondant, d'un facteur multiplicatif sensiblement compris entre 10 et 50. Il s'en suit que le produit ne poussière pas lors de la manipulation des compositions pour vulcanisats dans un mélangeur.

EXEMPLESEXEMPLE 1

- 5 1) A 25 kg d'un gâteau de filtration de silice à 22% d'extrait sec de pH = 4,8, à 3 % de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , on additionne progressivement en 25 minutes un aluminat  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$  sous forme d'une solution à 115 g/l d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 140 g/l de  $\text{Na}_2\text{O}$  jusqu'à l'obtention d'un pH de 6,15 en maintenant le milieu homogène au cours de l'addition. Soit 800 ppm d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ajoutés à la suspension de la silice d'anhydre contenue  
10 dans le gâteau, comptés par rapport à la silice anhydre.  
On note une très nette diminution de la viscosité de la suspension obtenue qui passe de 26,8 à 2,4 Pa.s.

EXEMPLE 2

- 15 2) On part du gâteau précédent, on réduit la viscosité par addition d'acide jusqu'à pH = 2,7, la viscosité obtenue est de 0,08 Pa.s.. On remonte alors le pH à la même valeur de 4,8 par addition de l'aluminat précédent, on obtient une viscosité de 8 Pa.s..  
On continue jusqu'à pH = 6,2, on obtient une viscosité de 0,6 Pa.s. (ce qui correspond à un ajout de 3 000 ppm d'alumine).  
20 Les viscosités sont mesurées au viscosimètre BROOKFIELD RVT à 5 tours, à la température de 40°C.

EXEMPLE 3

- 25 3) Cet exemple a pour but de montrer que l'intérêt du moyen de l'invention est d'autant plus grand que la quantité d'extrait sec est plus élevée. On part de 25 kg de gâteau dont l'extrait sec est de 22,8 % le taux de sulfate  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1,3$  le pH est de 5,15, à une température de 36°C la viscosité mesurée comme précédemment est de 68 Pa.s.  
On additionne le même aluminat jusqu'à un pH de 6,75 (soit un  
30 ajout équivalent à 1 200 ppm), on obtient une viscosité de 11,8 Pa.s.  
On ramène à 19,7 % d'extrait sec par dilution par l'eau, la viscosité passe à 2,5 Pa.s, et l'addition d'aluminat pour retrouver le même pH que précédemment permet de stabiliser le gâteau à la même  
35 viscosité.

EXEMPLE 4

- 4) On prépare une silice sous forme de microperle selon le EP 18866

pour utilisation en caoutchouc.

On prépare une silice de pH = 6,1 en partant de 250 kg d'un gâteau de silice de pH = 4,4 extrait sec 22 % et taux de sulfate 2,6 % et on ajoute 1 500 ppm d'alumine sous forme d'aluminate.

- 5 Les chiffres donnés correspondent à une moyenne sur 20 essais.  
Après atomisation dans une buse à pression de liquide on obtient le produit de caractéristiques suivantes.

La surface CTAB = 177 m<sup>2</sup>/g

La surface BET = 180 m<sup>2</sup>/g

- 10 Taille moyenne des particules = 200 μ

Densité à l'état tassé = 0,3 (AFNOR 30042)

On a testé les microperles ainsi obtenues en caoutchouc avec la formulation suivante :

	SBR 1509	90,00
15	PEG 4000	3,00
	ACIDE STEARIQUE	3,00
	OXYDE DE ZINC	3,00
	ANTIOXYGENE PERMANAX <sup>®</sup> OD	2,00
	MELANGE MAITRE A	7,25
20	MELANGE MAITRE B	7,25
	SILICE	50,00

Dans cette formule les différents produits répondent aux formules chimiques et/ou normes suivantes

25

SBR 1509 : Butadiène Styrène Rubber - voir page 25 The Synthetic Rubber Manual 76 ° édition

PEG 4000 : Polyéthylène glycol avec masse moléculaire env. 4000.

30 Antioxygène PERMANAX <sup>®</sup> OD - Diphénylamine octylée

VULCAFOR <sup>®</sup> DOTG - Diortholyguanidine

VULCAFOR <sup>®</sup> MBTS - Disulfure de benzothiazyle

6

Mélange maître A (accélérateurs)	SBR	5
	MBTS	0,75
	DOTG	<u>1,5</u>
		7,25

5

Mélange maître B (soufre)	SBR	4,75
	SOUFRE	<u>2,5</u>
		7,25

IO Les résultats obtenus sont les suivants :

C <sub>m</sub> =	10
CM =	86
T <sub>90</sub> =	9 mn 45 s

I5

Résistance rupture	19,6 MPa
Allongement rupture %	695

Déchirement pantalon	22 kN/m
----------------------	---------

20

Module 300%	4 MPa
Dureté Shore A	70

Si on compare à un produit témoin sur un gâteau à pH = 4,8 mais non traité selon l'invention, on obtient :

25

BET	173 m <sup>2</sup> /g
CTAB	172 m <sup>2</sup> /g
Taille des particules	200 μ

30

C <sub>m</sub> =	11
CM =	85
T <sub>90</sub> =	9 mn 30 s

35

Résistance rupture	20,2 MPa
Allongement rupture	720 %
Déchirement pantalon	21,4 kN/m
Module 300 %	4,3 MPa

Dureté Shore 70

Ces produits sont donc comparables.

Les tests en caoutchouc correspondent aux normes suivantes :

5	Rhéomètre Monsanto ASTM D 2084	
	- couple minimal Cm	
	- couple maximal CM	
	Résistance rupture	ASTM D 412-51 T
10	Module à 300 %	
	Allongement %	" "
	Déchirement pantalon	NFT 47-126
	Dureté Shore A	ASTM D 2240-75

REVENDEICATIONS

- 1) Procédé pour améliorer les propriétés rhéologiques d'une suspension de silice précipitée, stable et riche en matière sèche,  
5 caractérisé par le fait que l'on amène de l'aluminium à ladite suspension.
- 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'aluminium est amené avec les réactifs de départ.
- 3) Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que  
10 l'aluminium est amené au cours de la précipitation.
- 4) Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'aluminium est amené au gâteau de filtration de silice.
- 5) Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'aluminium est amené lors du délitage.
- 15 6) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'aluminium est apporté par de l'aluminate de sodium.
- 7) Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que la quantité d'aluminium exprimée en alumine anhydre rapportée à la quantité de silice anhydre est de 500 à 7000 ppm.
- 20 8) Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 7 à l'obtention de suspensions pulvérisable de pH compris entre 3,5 et 7 et présentant plus de 15 % de matière sèche et de préférence plus de 20 %.