



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2010/10/15
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2011/04/21
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2012/03/20
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2010/065499
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2011/045408
(30) Priorité/Priority: 2009/10/15 (BE BE2009/0629)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08K 9/02* (2006.01),
C01G 9/02 (2006.01), *C09C 1/02* (2006.01),
C09C 1/28 (2006.01), *C09C 1/30* (2006.01),
C09C 1/40 (2006.01), *C09C 1/56* (2006.01)
(71) Demandeur/Applicant:
SOCIETE INDUSTRIELLE LIEGEOISE DES OXYDES
SA, BE
(72) Inventeurs/Inventors:
GUIDI, TAMIZIO, BE;
ROUMACHE, OLIVIER, BE;
BRASSEUR, JEAN-LOUIS JOSEPH, BE
(74) Agent: NORTON ROSE CANADA
S.E.N.C.R.L./S.R.L./LLP

(54) Titre : INITIATEUR DE RETICULATION
(54) Title: CROSSLINKING INITIATOR

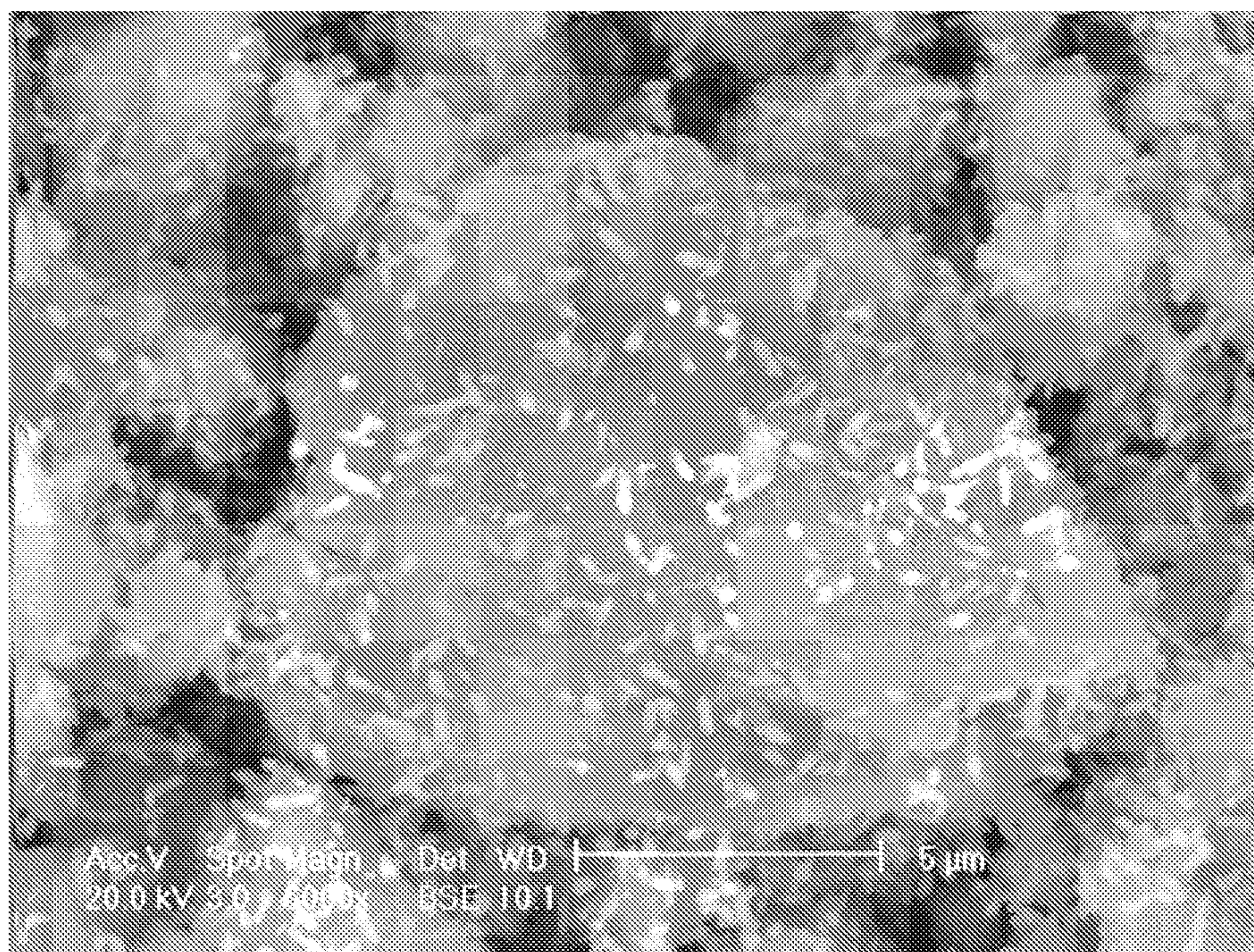


Fig. 1

(57) Abrégé/Abstract:

Initiateur de réticulation comprenant une charge minérale et un composé zincifère greffé sur cette charge minérale, dans lequel ledit composé zincifère est choisi dans le groupe constitué de l'oxyde de zinc, de l'hydroxyde de zinc et de leurs mélanges, le composé zincifère étant sous la forme de particules individuelles en bâtonnets de dimension nanométrique et la charge minérale sous la forme de grains présentant une granulométrie supérieure à celle du composé zincifère et dans lequel les particules individuelles du composé zincifère sont greffées de manière uniformément dispersée à la surface des grains de la charge minérale.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/045408 A1(43) Date de la publication internationale
21 avril 2011 (21.04.2011)

(51) Classification internationale des brevets :
C08K 9/02 (2006.01) **C09C 1/30** (2006.01)
C01G 9/02 (2006.01) **C09C 1/40** (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01) **C09C 1/56** (2006.01)
C09C 1/28 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2010/065499

(22) Date de dépôt international :
15 octobre 2010 (15.10.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
BE2009/0629 15 octobre 2009 (15.10.2009) BE

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
**SOCIETE INDUSTRIELLE LIEGEOISE DES
OXYDES SA** [BE/BE]; RUE Joseph Wauters 144,
B-4480 Engis (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **GUIDI,
Tamizio** [IT/BE]; rue Maubeuge 51, B-4100 Seraing
(BE). **ROUMACHE, Olivier** [BE/BE]; rue Camp de
Corroy 43, B-4500 Huy (BE). **BRASSEUR, Jean-Louis,
Joseph** [BE/BE]; rue Harkay 33, B-4400 Flemalle (BE).

(74) Mandataires : **CLAEYS, Pierre** et al.; Holidaystraat 5,
B-1831 Diegem (BE).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : **CROSSLINKING INITIATOR**

(54) Titre : **INITIATEUR DE RETICULATION**

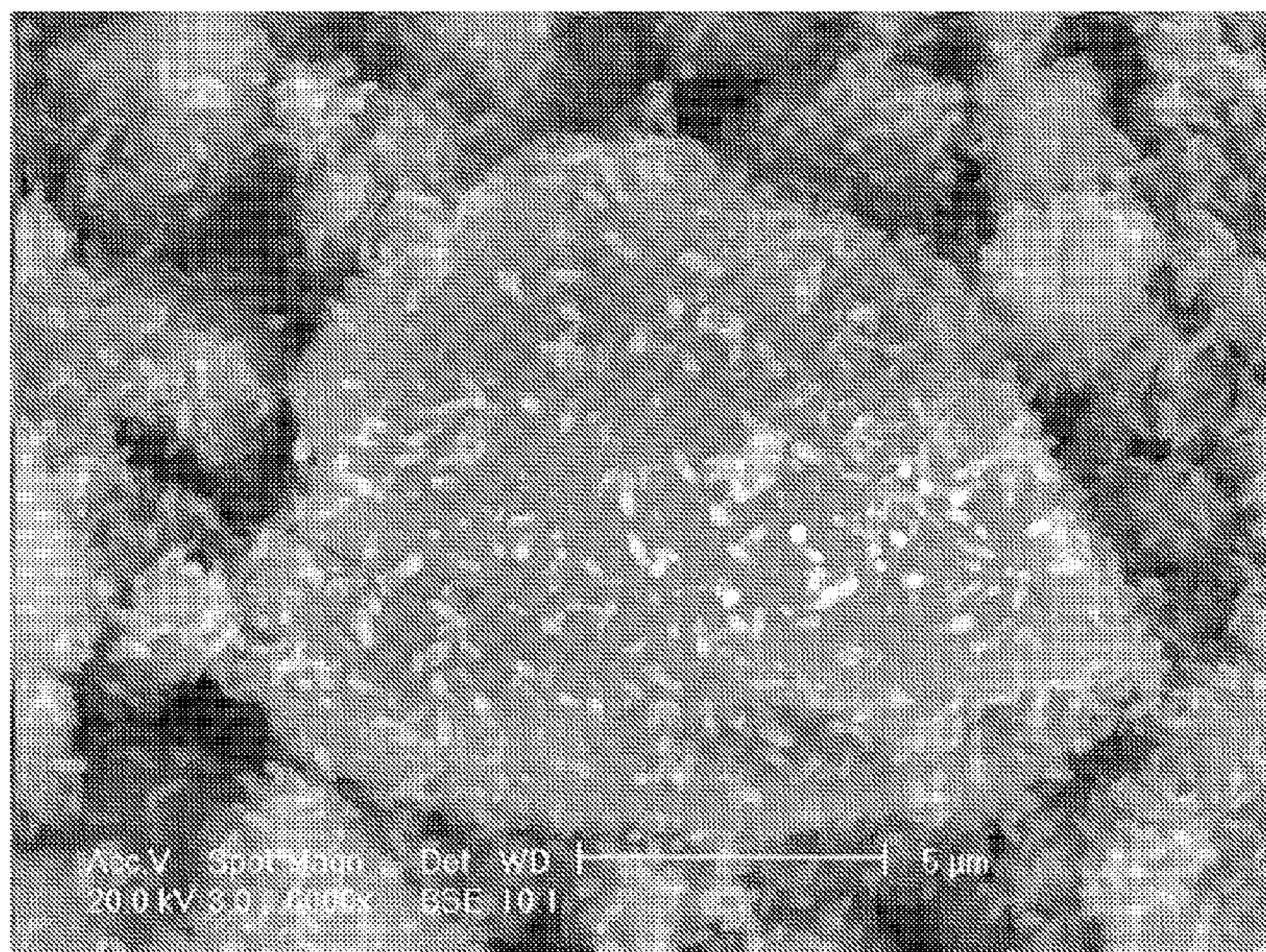


Fig. 1

dimension nanométrique et la charge minérale sous la forme de grains présentant une granulométrie supérieure à celle du composé zincifère et dans lequel les particules individuelles du composé zincifère sont greffées de manière uniformément dispersée à la surface des grains de la charge minérale.

(57) **Abstract** : The invention relates to a crosslinking initiator including a mineral filler and a zinc compound grafted on to said mineral filler, where said zinc compound is chosen from the group consisting of zinc oxide, zinc hydroxide and the mixtures thereof, the zinc compound being in the form of individual rod-like particles of nanometric size, and the mineral filler being in the form of grains having a particle size larger than that of the zinc compound and where the individual particles of the zinc compound are grafted on to the surface of the grains of the mineral filler in a uniformly dispersed manner.

(57) **Abrégé** : Initiateur de réticulation comprenant une charge minérale et un composé zincifère greffé sur cette charge minérale, dans lequel ledit composé zincifère est choisi dans le groupe constitué de l'oxyde de zinc, de l'hydroxyde de zinc et de leurs mélanges, le composé zincifère étant sous la forme de particules individuelles en bâtonnets de

“Initiateur de réticulation”

La présente invention est relative à un initiateur de réticulation, en particulier de vulcanisation, et à son procédé de fabrication.

5 Dans les formulations de caoutchouc conventionnelles, l'oxyde de zinc est traditionnellement utilisé comme un activateur pour initier le processus de vulcanisation. Toutefois, il s'avère que l'oxyde de zinc ne réagit qu'en surface et donc qu'un pourcentage important de l'oxyde de zinc n'est pas actif.

10 Diminuer trop fortement la taille des particules n'est pas une solution. En effet, dans ce cas, la bonne dispersion des particules dans la matrice n'est plus assurée.

Dès lors, dans le domaine du caoutchouc, il a été imaginé à maintes reprises de préparer des charges minérales revêtues d'une fine
15 couche d'oxyde de zinc continue. A titre d'exemple, le document WO2007/041060 décrit des particules revêtues d'oxyde de zinc ou de carbonate de zinc utilisables dans diverses applications telles, par exemple, les cosmétiques, le caoutchouc, les matériaux polymères et substances analogues. Comme autre exemple de document décrivant de
20 telles particules, on peut citer la demande de brevet US 2007/0072959.

Il a également été imaginé dans certains cas de mélanger physiquement un oxyde de zinc avec une charge minérale pour faciliter la dispersion de l'oxyde de zinc dans les formulations de caoutchouc. Toutefois, il apparaît que le produit résultant d'un tel mélange est
25 généralement peu efficace.

- 2 -

On connaît aussi un procédé de précipitation de sel de zinc soluble dans l'eau sur des grains de carbonate de calcium, suivi d'une calcination énergivore, où la granulation est mal contrôlée (JP 60264324).

5 On connaît enfin des procédés complexes de greffage d'oxyde de zinc sur des grains de charge préalablement revêtus d'une couche d'une autre matière (US-A-5846310 et US 2008/0193760).

L'invention a pour but d'éviter les inconvénients de la technique actuelle et de mettre au point un initiateur de réticulation
10 particulièrement actif et dont la dispersion dans le milieu est particulièrement efficacement assurée.

Elle a aussi pour but la mise au point d'un procédé permettant une fabrication simple et efficace de cet initiateur, qui, avantageusement, réduise simultanément les problèmes de
15 consommation d'énergie et de pollution atmosphérique généralement présentés par les technique antérieures.

A cette fin, suivant l'invention, on a prévu un initiateur de réticulation comprenant une charge minérale et un composé zincifère greffé sur cette charge minérale, dans lequel ledit composé zincifère est
20 choisi dans le groupe constitué de l'oxyde de zinc, de l'hydroxyde de zinc et de leurs mélanges, le composé zincifère étant sous la forme de particules individuelles en bâtonnets de dimension nanométrique et la charge minérale sous la forme de grains présentant une granulométrie supérieure à celle du composé zincifère et dans lequel les particules
25 individuelles du composé zincifère sont greffées de manière uniformément dispersée à la surface desdits grains de la charge minérale.

Ainsi, cette greffe de particules nanométriques sur les grains de charge minérale améliore nettement l'accessibilité du milieu au
30 composé zincifère par rapport à un revêtement continu de ce composé

- 3 -

sur ces mêmes particules. Par conséquent, il faut en utiliser moins dans les formulations de caoutchouc. Les pertes lors du procédé de fabrication sont de ce fait largement réduites.

En outre, l'agent selon l'invention est greffé de manière très simple directement à la surface des grains de charge minérale, sans nécessiter un enrobage ou une imprégnation préalable des grains par un précurseur ou une autre matière.

Avantageusement, selon l'invention, ledit composé zincifère est choisi dans le groupe constitué de l'oxyde de zinc, de l'hydroxyde de zinc, et de leurs mélanges, ce qui permet d'éviter lors de leur fabrication toute opération ultérieure de calcination.

Au sens de l'invention, le terme "caoutchouc" utilisé en tant que tel ou dans une expression "l'industrie du caoutchouc" se réfère à tout caoutchouc naturel, synthétique et autres polymères pouvant être réticulés, en particulier vulcanisés par ou à l'aide d'un initiateur, comme par exemple de l'oxyde de zinc.

Dans une forme de réalisation préférentielle, la charge minérale est choisie dans le groupe constitué du carbonate de calcium, du kaolin, de la silice, de l'argile, du talc, du mica et du noir de carbone. Toute autre charge minérale traditionnellement utilisée par l'industrie du caoutchouc peut être envisagée.

Dans l'initiateur de réticulation selon l'invention, la charge minérale est de préférence le carbonate de calcium ou le kaolin, car ces deux composés sont déjà utilisés dans les formulations à base de caoutchouc et que l'utilisation de l'initiateur selon l'invention n'ajoute donc pas de nouveaux éléments dans la formulation.

De préférence, le composé zincifère est sous la forme de particules individuelles en bâtonnets dont les dimensions sont comprises entre un micron et un nanomètre. De cette façon, l'oxyde de zinc par exemple est rendu plus disponible pour son utilisation lors de la

- 4 -

vulcanisation du caoutchouc, et il peut être envisagé, suivant l'invention, de réduire le taux d'incorporation de l'oxyde de zinc de façon significative. Une vulcanisation comparable aux mélanges de références est possible malgré une réduction de 40 à 70 % en poids du contenu en oxyde de zinc (c'est-à-dire par exemple une réduction de 5 ou 2,5phr utilisés avec les produits actuels à 1,5phr comme prévu avantageusement avec l'initiateur suivant l'invention (parties par 100 parts de caoutchouc)).

De manière préférentielle, le composé zincifère greffé présente un taux d'incorporation compris entre 1 et 50 % en poids par rapport au poids total de l'initiateur de réticulation, de préférence entre 17 et 30 %, et de manière plus préférentielle entre 20 et 25 %.

Il ressort clairement de ceci, que le composé zincifère greffé n'assure pas ce que l'on appelle communément un revêtement. En effet, comme on pourra le voir à la figure 1, la charge minérale, sous la forme de grains, constitue le cœur des particules de l'initiateur selon l'invention et les composés zincifères, présents à sa surface sous la forme de bâtonnets, sont greffés dans une structure que l'on pourrait qualifier comme étant « en oursin ». Les grains de la charge minérale ont une granulométrie supérieure à celle du composé zincifère. Les bâtonnets de composé zincifère sont dispersés de façon plus ou moins homogène à la surface des grains de charge minérale mais ne couvrent pas la totalité de ceux-ci ce qui améliore l'accessibilité au composé zincifère.

D'autres formes de réalisation de l'initiateur de réticulation suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

L'invention a aussi pour objet un procédé de fabrication d'un initiateur de réticulation selon l'invention comprenant :

- une dispersion sous agitation d'une charge minérale dans une phase aqueuse à une température prédéterminée, avec formation d'une suspension aqueuse,

- 5 -

- une mise en circulation de cette suspension aqueuse suivant un circuit contrôlé,
- une introduction dans la suspension aqueuse d'une solution aqueuse d'une base à une première extrémité dudit circuit,
- 5 – une alimentation, simultanée à ladite introduction, d'une solution aqueuse d'un sel de zinc à ladite suspension aqueuse, à une seconde extrémité du circuit opposée à ladite première extrémité, et
- une précipitation d'un composé zincifère choisi dans le groupe constitué de l'oxyde de zinc, de l'hydroxyde de zinc et de leurs
10 mélanges qui se greffe de manière uniformément dispersée à la surface de ladite charge minérale en suspension, le composé zincifère étant sous la forme de particules individuelles en bâtonnets de dimension nanométrique et la charge minérale sous la forme de grains présentant une granulométrie supérieure à celle du composé
15 zincifère.

Il est apparu d'une manière surprenante que, par ce procédé, on obtenait une amélioration notable de la précipitation du composé zincifère sur les grains de charge minérale et non à côté de celles-ci.

20 En effet, l'agitation obtenue par la mise en circulation de la suspension aqueuse assure une dispersion parfaite et homogène des grains de charge minérale dans tout le volume réactionnel, le substrat jouant ainsi idéalement son rôle de noyau de germination.

Afin que le composé zincifère précipité à la taille
25 nanométrique se répartisse le plus uniformément possible sur le substrat, il importe que les conditions de précipitation soient parfaitement contrôlées. Il est avantageux que les concentrations tant pour le substrat que pour les deux réactifs ajoutés simultanément soient pratiquement constantes dans tout le volume du réacteur sans qu'apparaisse de
30 sursaturation locale. Cela est obtenu suivant l'invention par une mise en

- 6 -

circulation du milieu réactionnel suivant un circuit contrôlé en étudiant notamment les vitesses de rotations du ou des agitateurs utilisés et les flux générés par ceux-ci ainsi que le positionnement relatif des admissions des deux réactifs.

5 En effet, il est apparu de manière surprenante que les deux substances introduites, la solution de base et la solution de sel de zinc, doivent être introduites dans la suspension de grains de charge minérale en des positions les plus opposées possible. De cette façon les deux solutions sont bien diluées dans la masse du milieu en suspension avant
10 de se rencontrer grâce à la mise en circulation de la suspension aqueuse.

 Le procédé suivant l'invention comprend donc avantageusement, dans la suspension aqueuse mise en circulation, une dilution de la solution aqueuse de base introduite et une dilution de la
15 solution aqueuse de sel de zinc alimentée avant une réaction entre la base et le sel de zinc qui va donner lieu à ladite étape de précipitation d'un composé zincifère.

 Ce contrôle strict des conditions opératoires, en évitant des sursaturations locales trop élevées, permet de minimiser les pertes de
20 composé zincifère par précipitation extérieurement à la surface des grains de charge minérale.

 Comme on peut le constater de ce qui précède, le procédé selon l'invention est aisément mis en oeuvre, puisqu'il ne demande essentiellement qu'un réacteur agité et éventuellement chauffé à basse
25 température, mais surtout, comparé à des procédés de fabrication qui décomposent du carbonate de zinc (comme par exemple le procédé décrit dans le document WO2007/041060), il ne nécessite pas d'étape de calcination ce qui réduit considérablement l'impact environnemental (réduction de la consommation énergétique, dégagement de CO₂).

- 7 -

Pour l'étape de précipitation, la base est avantageusement choisie dans le groupe constitué d'un hydroxyde basique, de préférence du NaOH ou du KOH, et d'un zincate, de préférence du zincate de sodium, et de leurs mélanges.

5 Le sel de zinc peut être choisi parmi le groupe constitué d'un chlorure, d'un nitrate et d'un sulfate de zinc, de préférence d'un sulfate.

Dans un mode de réalisation avantageux du procédé, le composé zincifère est choisi dans le groupe constitué de l'oxyde de zinc,
10 de l'hydroxyde de zinc, et de leurs mélanges.

De préférence, au sens de l'invention, la charge minérale est choisie dans le groupe constitué du carbonate de calcium, du kaolin, de la silice, de l'argile, du talc, du mica et du noir de carbone ou de toute autre charge minérale ou organique traditionnellement utilisée par
15 l'industrie du caoutchouc qui utilise préférentiellement le carbonate de calcium ou le kaolin.

Dans un mode de réalisation préférentiel, la température prédéterminée se situe entre la température ambiante et 95°C et de préférence entre 40 et 60°C, avantageusement aux environs de 50°C.

20 Ceci représente en effet la température à laquelle la réaction de neutralisation entre le sulfate de zinc et la base présente un rendement optimal.

Avantageusement le procédé suivant l'invention a lieu à un pH de 8 à 11.

25 Dans un mode de réalisation préférentiel du procédé selon l'invention, après la précipitation du composé zincifère sur la charge minérale en suspension dans la phase aqueuse, le produit ainsi greffé est récupéré par filtration.

Cette filtration est éventuellement suivie d'un lavage à l'eau
30 et/ou d'un séchage.

- 8 -

Lors de l'addition simultanée du sulfate de zinc et d'une base à la suspension aqueuse de la charge minérale, une augmentation de la vitesse d'agitation peut être requise.

5 Cette augmentation de la vitesse d'agitation lors de la réaction de neutralisation permet de rendre homogène le milieu réactionnel ce qui favorise la formation de bâtonnets nanométriques du composé zincifère.

10 Suivant un mode de réalisation préféré de l'invention, la dispersion a lieu dans un réacteur où la mise en circulation est effectuée suivant un circuit entre surface de la suspension et fond du réacteur, ladite étape d'introduction de la base ayant lieu en surface de la suspension et ladite étape d'alimentation de la solution de sel de zinc au fond du réacteur ou, inversement, ladite étape d'introduction de la base
15 de sel de zinc en surface de la suspension.

Suivant un autre mode de réalisation de l'invention, la dispersion a lieu dans un réacteur où la mise en circulation est effectuée suivant un circuit disposé horizontalement ou en oblique entre ses deux extrémités.

20 D'autres modes de réalisation du procédé suivant l'invention sont indiqués dans les revendications annexées.

L'invention se rapporte également à l'utilisation de l'initiateur suivant l'invention dans un procédé de réticulation de matières telles que du caoutchouc, des cosmétiques, des polymères et des substances
25 analogues. Il est applicable plus particulièrement dans un procédé de vulcanisation.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après, à titre non limitatif et en faisant référence aux exemples et figures annexés.

- 9 -

La figure 1 est un cliché de microscopie électronique d'un échantillon de l'initiateur de réticulation suivant l'invention.

La figure 2 est une illustration schématique du procédé suivant l'invention.

5 La figure 3 représente les courbes de vulcanisation à 170°C obtenues à partir d'oxyde de zinc libre à raison de 5 parties pour 100 parts (5phr), dans une formulation de caoutchouc.

10 La figure 4 représente les courbes de vulcanisation à 170°C obtenues à partir d'oxyde de zinc greffé sur du carbonate de calcium à raison de 5 parties pour 100 parts, dans une formulation de caoutchouc.

La figure 5 représente les courbes de vulcanisation à 170°C obtenues à partir d'oxyde de zinc libre à raison de 1,5 partie pour 100 parts, dans une formulation de caoutchouc.

15 La figure 6 représente les courbes de vulcanisation à 170°C obtenues à partir d'oxyde de zinc greffé sur du carbonate de calcium à raison de 1,5 partie pour 100 parts, dans une formulation de caoutchouc.

20 La figure 7 est un cliché de microscopie électronique d'un échantillon d'initiateur obtenu dans les conditions de l'exemple 3 de comparaison.

25 Comme on peut le voir à la figure 1, l'initiateur de réticulation suivant l'invention comprend une charge minérale sur laquelle est greffé un composé zincifère. Dans cette forme de réalisation illustrée, la charge minérale est du carbonate de calcium, également appelé calcite, sur lequel est majoritairement greffé de l'oxyde de zinc. Comme on peut le constater, la plage granulométrique de la calcite s'étend de 0,1 micron à 15 microns. La forme des grains de calcite est grossièrement rhomboédrique avec une très grosse majorité de grains fracturés
30 informes. La plage granulométrique des particules d'oxyde de zinc greffé,

- 10 -

beaucoup plus étroite, s'étend de 100 à 500 nanomètres. Les particules individuelles d'oxyde de zinc ont une forme caractéristique en bâtonnets et sont dispersés de façon homogène à la surface des grains de calcite mais ne recouvrent pas la totalité de la surface de ceux-ci.

5 La mise en évidence des grains de ZnO en contraste sur le fond de CaCO_3 a été effectuée par un examen en électrons rétrodiffusés que l'on appelle également en anglais « back scattering ». Alors que l'examen conventionnel en électrons secondaires permet une bonne observation de la morphologie en accentuant le relief, l'examen en
10 électrons rétrodiffusés permet une différenciation en fonction de la nature chimique des matériaux observés. Les noyaux atomiques lourds sont plus actifs en rétrodiffusion que les noyaux atomiques légers. Dès lors, les composés zincifères apparaissent en blanc sur un fond plus sombre de CaCO_3 .

15 Comme on l'a dit précédemment, le procédé suivant l'invention consiste à neutraliser une solution de sulfate de zinc par une solution basique ou une base en présence d'une charge minérale de manière que la totalité du composé zincifère formé, par exemple de l'oxyde de zinc, se dépose sur celle-ci.

20 Comme on peut le voir à la figure 2, le procédé de fabrication d'un composé suivant l'invention comprend une première étape de dispersion sous agitation d'une charge minérale dans une phase aqueuse à une température prédéterminée dans un réacteur 1, muni par exemple d'un agitateur à vitesse variable, en particulier d'une
25 turbine 2. De préférence, le réacteur 1 est muni d'une enveloppe chauffante 3 permettant de maintenir la température prédéterminée. La température prédéterminée se situe de préférence aux environs de 50°C et est régulée via un circuit de circulation d'eau de chauffage 4 dans l'enveloppe 3. Le réacteur 1 contient donc une phase aqueuse 5 dans
30 laquelle une charge minérale, de préférence du carbonate de calcium ou

- 11 -

du kaolin, est dispersée sous agitation, en formant une suspension aqueuse.

Le procédé illustré sur la figure 2 comprend une addition simultanée à la suspension aqueuse d'une solution de sulfate de zinc et d'une base, par exemple du zincate qui présente une teneur en hydroxyde basique. La solution de sulfate de zinc est alimentée dans le réacteur par un tube plongeur 6 à peu de distance des pales de la turbine. Par ailleurs, le zincate, de préférence le zincate de sodium, est, par une alimentation 7, fourni à la surface de la suspension. L'alimentation des deux réactifs se fait ainsi aux extrémités opposées du circuit de circulation 11 que la turbine fait suivre à la suspension.

Après avoir porté la vitesse d'agitation au niveau désiré, supérieur à celui de l'étape de dispersion, les deux réactifs sont alimentés à la température ambiante. Afin de maintenir de façon homogène le pH à environ 9 dans toute la suspension, le sulfate de zinc est, de préférence, injecté à débit constant au moyen du tube plongeur 6 situé au-dessus de l'agitateur qui assure une circulation centrale descendante tandis que le zincate est alimenté à débit régulé à la surface de la suspension.

Sous ces conditions, la réaction de neutralisation conduit à la précipitation d'un composé zincifère, en particulier d'oxyde et/ou d'hydroxyde de zinc nanométrique, sur la charge minérale et permet d'obtenir l'initiateur de réticulation suivant l'invention. Ce mode de précipitation améliore nettement le rendement du dépôt de composé zincifère sur les grains de substrat. Une fois la précipitation d'oxyde et/ou d'hydroxyde de zinc sur ladite charge minérale réalisée, celle-ci est récupérée, de préférence par filtration.

En laboratoire, la filtration est par exemple réalisée sur un filtre Büchner 8 qui est alimenté par la suspension soutirée à la sortie 9, le filtre Büchner étant raccordé à une source de vide 10.

- 12 -

Exemple 1

Dans une cuve agitée de 4 l, on a dispersé, au moyen d'une turbine tournant à une vitesse de 600 tours par minute, 400 g de carbonate de calcium micronisé (présentant un d_{50} de 2 μm) dans 1600 g d'eau déminéralisée.

On a chauffé la suspension à 50°C et cette température a été maintenue tout au long de la réaction.

La vitesse d'agitation est alors portée à 1400 tours par minute et on alimente simultanément une solution de sulfate de zinc épurée titrant 167 g par litre de zinc et une solution de zincate de sodium titrant 40 g par litre de zinc et titrant 300 g par litre de NaOH, toutes deux à la température ambiante. Le débit d'alimentation du sulfate de zinc est de 7,5 ml par minute et celui du zincate de sodium de 5,2 ml par minute. Le sulfate de zinc est injecté à débit constant au-dessus de la turbine tandis que le zincate est alimenté à la surface de la suspension. Les débits mentionnés ci-dessus sont régulés pour maintenir le pH de la suspension à 9. La neutralisation a été effectuée pendant une durée d'une heure et la suspension est ensuite filtrée sur un filtre Buchner de 5 dm². La phase solide ainsi récupérée a été lavée avec de l'eau déminéralisée jusqu'à obtenir une conductivité de 1 mS/cm et le gâteau a été séché à 105°C dans une étuve à air pulsé.

Le gâteau obtenu présentait une épaisseur de 12 mm et une humidité de 40,3 %. Le gâteau séché a ensuite été broyé dans un broyeur à broches. Le produit obtenu a ensuite été analysé et les résultats sont illustrés au tableau 1.

- 13 -

Tableau 1

Granulométrie d ₅₀ (microns)	2,94
Granulométrie d ₉₉ (microns)	17,8
Prise d'huile (g par 100 g)	48,9
Perte à 105°C (%)	0,05
Perte à 400°C (%)	0,46
Perte à 800°C (%)	32,4
ZnO (%)	21,5
Ca (%)	31,0
CO ₂ (%)	35,5
Mg (ppm)	1010
Fe (ppm)	104
Cl (ppm)	< 8
BET (m ² par g)	4,5

Les figures 3 à 6 ont été obtenues sur un rhéomètre Montech MDR3000 à une température de 170°C. Ces courbes de vulcanisation montrent à toute personne de l'art l'équivalence des deux types d'oxyde pour la vulcanisation et donc la possibilité de réduire le contenu en zinc dans les formulations.

En effet, l'observation des figures 3 à 6 confirme que le produit selon l'invention permet, aux concentrations habituelles, une vulcanisation de qualité égale à celle obtenue avec un oxyde de zinc conventionnel.

En outre le produit selon l'invention permet une vulcanisation à une concentration en zinc très inférieure aux doses habituelles, ce qui confirme que la disponibilité de l'oxyde de zinc a été augmentée et dès lors que le taux d'incorporation peut être réduit de façon significative.

- 14 -

Exemple 2

L'essai est effectué dans une cuve de 500l à double enveloppe, équipée de 2 types d'agitateur, une turbine décentrée au quart du diamètre et un empâteur avec racleur de paroi.

5 On disperse, au moyen de l'empâteur tournant à une vitesse de 50 tours par minute, 25 kg de carbonate de calcium micronisé (présentant un d50 de 2 μ m) dans 210 l d'eau déminéralisée.

La suspension est chauffée à 50°C en régulant une circulation de vapeur dans la double enveloppe et cette température a
10 été maintenue tout au long de la réaction.

Quand la température est atteinte, on démarre la turbine à 2780 tours par minute, on arrête l'empâteur et on alimente simultanément une solution de sulfate de zinc à 160 g par litre et une solution de NaOH à 251 g par litre, toutes deux à température ambiante.

15 Le débit d'alimentation du sulfate de zinc est de 0,82 l par minute et celui de la solution de NaOH de 0,62 l en moyenne par minute.

Le sulfate de zinc est injecté à débit constant au moyen d'un plongeur 10 cm au-dessus de la turbine tandis que le NaOH est alimenté à la surface de la suspension. Le débit de NaOH est régulé de
20 façon à maintenir le pH de la suspension à 9. La neutralisation a été effectuée pendant une durée de 152 minutes. La suspension est ensuite filtrée sur un filtre-presse de 1,7 m², le gâteau est ensuite lavé avec de l'eau déminéralisée jusqu'à obtenir une conductivité de 1,8 mS/cm. Le gâteau obtenu présentait une épaisseur de 38 mm et une humidité de
25 36,28 %.

Le gâteau est ensuite séché dans un sécheur de type Spin-Flash pour obtenir une perte à 105 °C inférieure à 0,1%

Le produit a ensuite été analysé et les résultats sont illustrés dans le tableau 2 ci-dessous.

30

- 15 -

Tableau 2

Granulométrie d ₅₀ (microns)	2,88
Granulométrie d ₉₉ (microns)	17,4
Prise d'huile (g par 100 g)	45,9
Perte à 105°C (%)	0,09
Perte à 400°C (%)	0,68
Perte à 800°C (%)	22,4
ZnO (%)	48,8
Ca (%)	19,0
CO ₂ (%)	22,2
Mg (ppm)	1010
Fe (ppm)	101
Cl (ppm)	34
BET (m ² par g)	4,1

Exemple 3 (exemple de comparaison)

Dans une cuve agitée de 4 l, on a dispersé, au moyen d'une turbine tournant à une vitesse de 600 tours par minute, 400 g de carbonate de calcium micronisé (présentant un d₅₀ de 2 µm) dans 1600 g d'eau déminéralisée.

On a chauffé la suspension à 50°C et cette température a été maintenue tout au long de la réaction.

La vitesse d'agitation est alors portée à 1400 tours par minute et on alimente simultanément, à la surface de la suspension, une solution de sulfate de zinc épurée titrant 167 g par litre de zinc et une solution de zincate de sodium titrant 40 g par litre de zinc et titrant 300 g par litre de NaOH, toutes deux à la température ambiante. Le débit d'alimentation du sulfate de zinc est de 7,5 ml par minute et celui du zincate de sodium de 5,2 ml par minute. Les débits mentionnés ci-dessus sont régulés pour maintenir le pH de la suspension à 9. La neutralisation

- 16 -

a été effectuée pendant une durée d'une heure et la suspension est ensuite filtrée sur un filtre Buchner de 5 dm². La phase solide ainsi récupérée a été lavée avec de l'eau déminéralisée jusqu'à obtenir une conductivité de 1 mS/cm. Le gâteau obtenu présentait une épaisseur de 11 mm et une humidité de 43,2 %.

Le gâteau a été séché à 105°C dans une étuve à air pulsé et ensuite broyé dans un broyeur à broches.

Le produit obtenu a ensuite été analysé et les résultats sont illustrés au tableau 3 ci-dessous.

10

Tableau 3

Granulométrie d ₅₀ (microns)	3,30
Granulométrie d ₉₉ (microns)	19,95
Prise d'huile (g par 100 g)	39,7
Perte à 105°C (%)	0,15
Perte à 400°C (%)	0,53
Perte à 800°C (%)	20,6
ZnO (%)	19,7
Ca (%)	29,9
CO ₂ (%)	35,7
Mg (ppm)	1120
Fe (ppm)	134
Cl (ppm)	13
BET (m ² par g)	2,8

L'analyse SEM illustrée par la photo de la figure 7 montre de manière surprenante combien la microstructure du produit obtenu est différente de celle obtenue suivant l'invention et illustrée par la photo de la figure 1.

15

On constate que les particules de ZnO sont agglomérées en « petits bouquets de grains de riz », sans interaction apparente avec

- 17 -

les grandes particules de substrat. Cela contraste bien avec la situation suivant l'invention où les particules de ZnO sont greffées et dispersées de façon homogène sur la surface des grains de substrat et donc nettement plus disponibles lors de la vulcanisation.

5 Le résultat de l'essai de l'exemple 3 est considéré négatif.

Exemple 4

Dans une cuve agitée de 4 l, on a dispersé, au moyen d'une turbine tournant à une vitesse de 600 tours par minute, 400 g de
10 kaolin micronisé (présentant un d_{50} de 2,5 μ m) dans 1600 g d'eau déminéralisée.

On a chauffé la suspension à 50°C et cette température a été maintenue tout au long de la réaction.

La vitesse d'agitation est alors portée à 1400 tours par
15 minute et on alimente simultanément une solution de sulfate de zinc épurée titrant 167 g par litre de zinc et une solution de zincate de sodium titrant 40 g par litre de zinc et titrant 300 g par litre de NaOH, toutes deux à la température ambiante. Le débit d'alimentation du sulfate de zinc est de 7,1 ml par minute et celui du zincate de sodium de 5,1 ml par minute.
20 Le sulfate de zinc est alimenté à débit constant à la surface de la suspension tandis que le zincate est injecté au-dessus de la turbine. Les débits mentionnés ci-dessus sont régulés pour maintenir le pH de la suspension à 8. La neutralisation a été effectuée pendant une durée d'une heure et la suspension est ensuite filtrée sur un filtre Buchner de
25 5 dm². La phase solide ainsi récupérée a été lavée avec de l'eau déminéralisée jusqu'à obtenir une conductivité de 1 mS/cm et le gâteau a été séché à 105°C dans une étuve à air pulsé.

Le gâteau obtenu présentait une épaisseur de 26 mm et une humidité de 67,2 %. Le gâteau séché a ensuite été broyé dans un

- 18 -

broyeur à broches. Le produit obtenu a ensuite été analysé et les résultats sont illustrés au tableau.

Tableau

Granulométrie d ₅₀ (microns)	2,05
Granulométrie d ₉₉ (microns)	19,6
Prise d'huile (g par 100 g)	69,8
Perte à 105°C (%)	0,11
Perte à 400°C (%)	4,48
Perte à 800°C (%)	12,7
ZnO (%)	19,7
Al ₂ O ₃ (%)	20,7
SiO ₂ (%)	42,1
BET (m ² par g)	28,2

5

Il est bien entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux formes de réalisation décrites ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des revendications annexées.

10

- 19 -

REVENDICATIONS

1. Initiateur de réticulation comprenant une charge minérale et un composé zincifère greffé sur cette charge minérale, dans lequel ledit composé zincifère est choisi dans le groupe constitué de l'oxyde de zinc, de l'hydroxyde de zinc et de leurs mélanges, le composé zincifère étant sous la forme de particules individuelles en bâtonnets de dimension nanométrique et la charge minérale sous la forme de grains présentant une granulométrie supérieure à celle du composé zincifère et dans lequel les particules individuelles du composé zincifère sont greffées de manière uniformément dispersée à la surface desdits grains de la charge minérale.

2. Initiateur selon la revendication 1, dans lequel la charge minérale est choisie dans le groupe constitué du carbonate de calcium, du kaolin, de la silice, de l'argile, du talc, du mica, du noir de carbone et de leur mélange.

3. Initiateur selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les particules greffées ne couvrent pas la totalité de la surface des grains de charge minérale.

4. Initiateur selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le composé zincifère greffé présente un taux d'incorporation compris entre 1 et 50 % en poids par rapport au poids total de l'initiateur, de préférence entre 17 et 30 % et de manière plus préférentielle entre 20 et 25 %.

5. Procédé de fabrication d'un initiateur de réticulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, comprenant :

- une dispersion d'une charge minérale dans une phase aqueuse à une température prédéterminée, avec formation d'une suspension aqueuse,
- une mise en circulation de cette suspension aqueuse suivant un circuit contrôlé,

- 20 -

- une introduction dans la suspension aqueuse d'une solution aqueuse d'une base à une première extrémité dudit circuit,
- une alimentation, simultanée à ladite introduction, d'une solution aqueuse d'un sel de zinc à ladite suspension aqueuse, à une
- 5 seconde extrémité du circuit opposée à ladite première extrémité, et
- une précipitation d'un composé zincifère choisi dans le groupe constitué de l'oxyde de zinc, de l'hydroxyde de zinc et de leurs mélanges qui se greffe de manière uniformément dispersée à la surface de ladite charge minérale en suspension, le composé
- 10 zincifère étant sous la forme de particules individuelles en bâtonnets de dimension nanométrique et la charge minérale sous la forme de grains présentant une granulométrie supérieure à celle du composé zincifère.

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel ladite base

15 est choisie dans le groupe constitué d'un hydroxyde basique, de préférence de NaOH ou KOH, d'un zincate, de préférence de zincate de sodium, et de leurs mélanges.

7. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 5 et 6, dans lequel ledit sel de zinc est choisi parmi le groupe constitué d'un

20 chlorure, d'un nitrate et d'un sulfate de zinc.

8. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7, dans lequel ladite température prédéterminée est comprise entre la température ambiante et 95°C et se situe de préférence aux environs de 50°C.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, comprenant en outre une récupération par filtration de la charge minérale sur laquelle est greffé le composé zincifère et qui est en suspension dans ladite phase aqueuse.

25

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel la filtration

30 est suivie d'un lavage à l'eau et éventuellement d'un séchage.

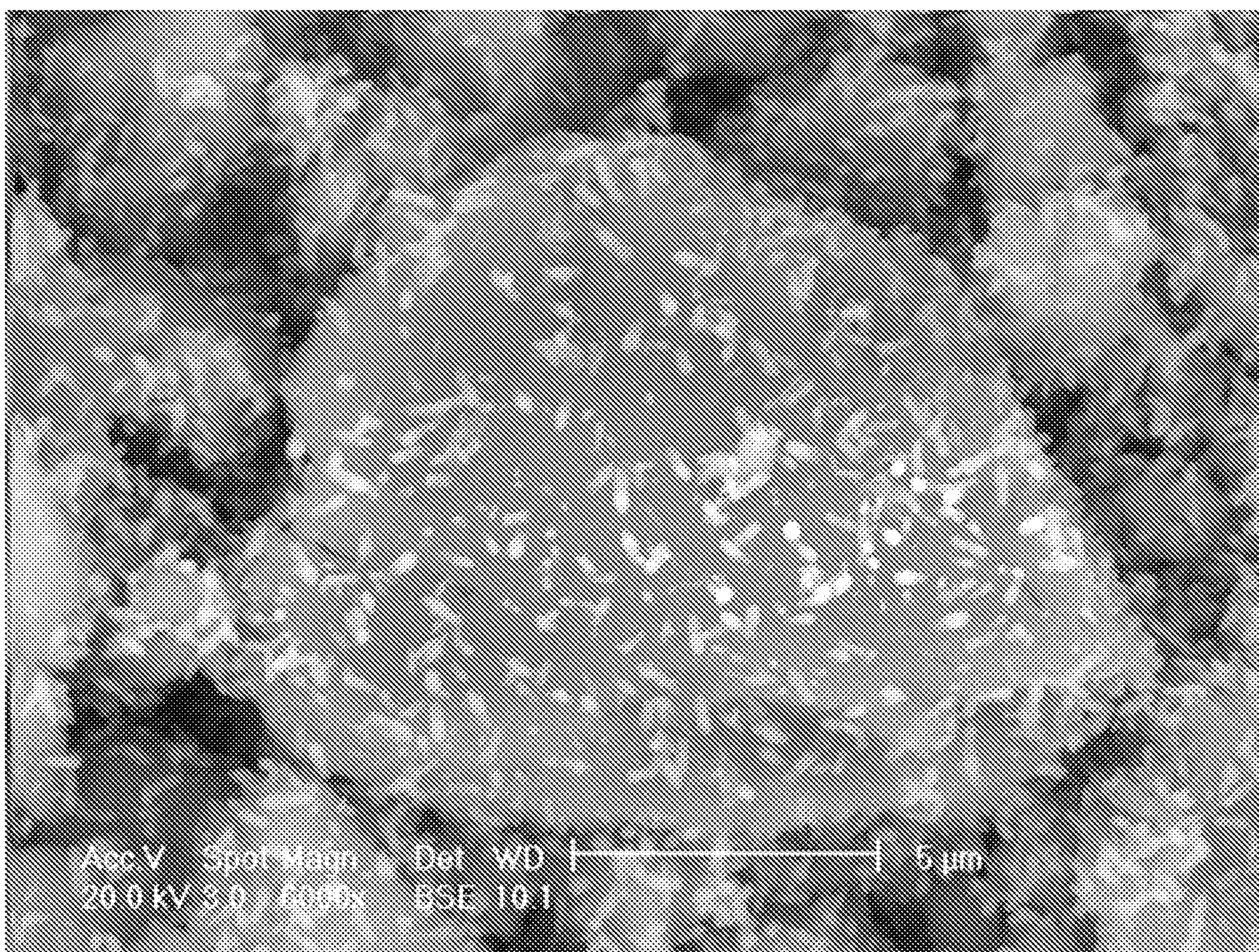
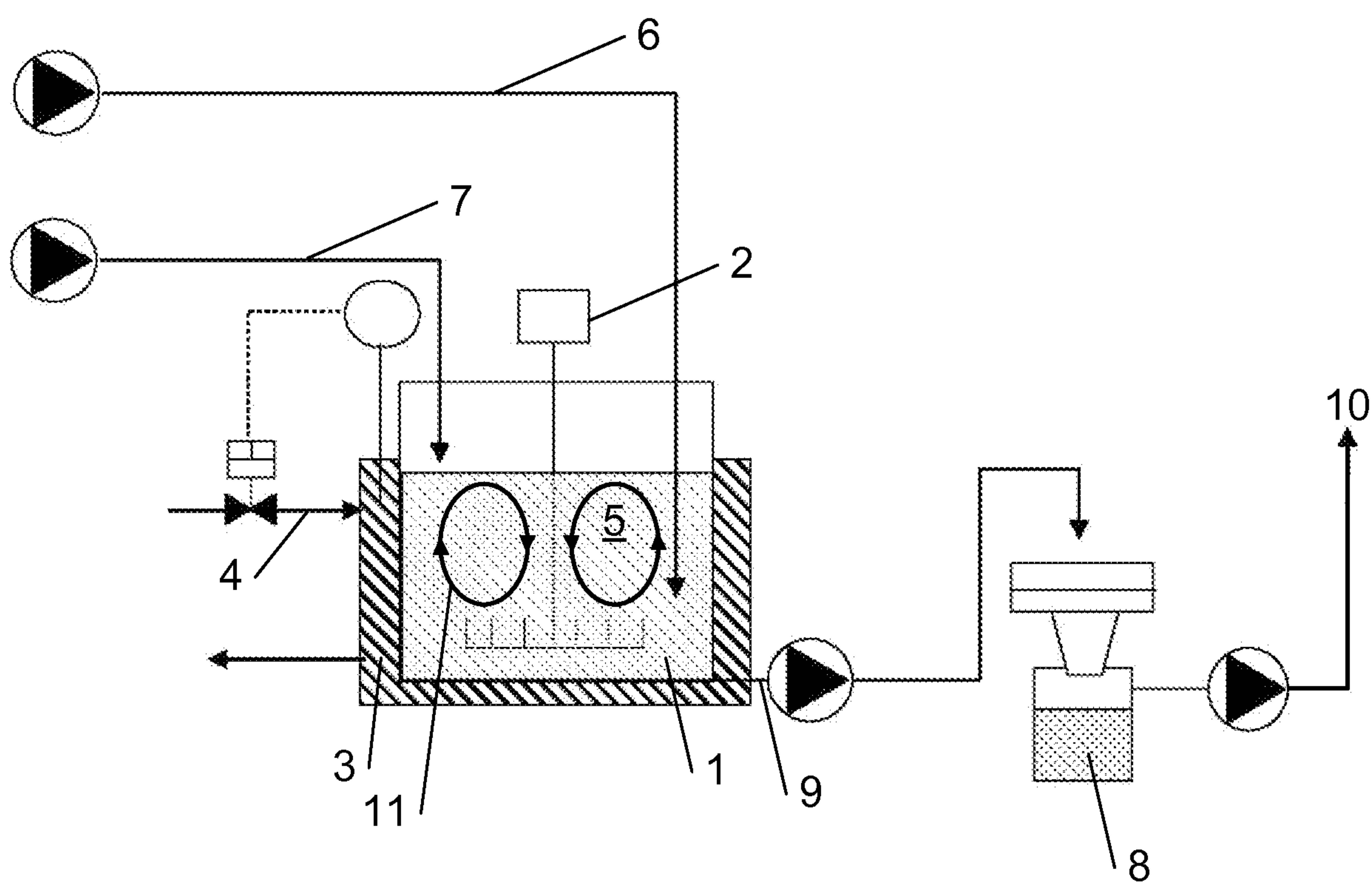
- 21 -

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 10, dans lequel les étapes d'introduction et d'alimentation simultanées sont accompagnées d'une augmentation de vitesse de circulation.

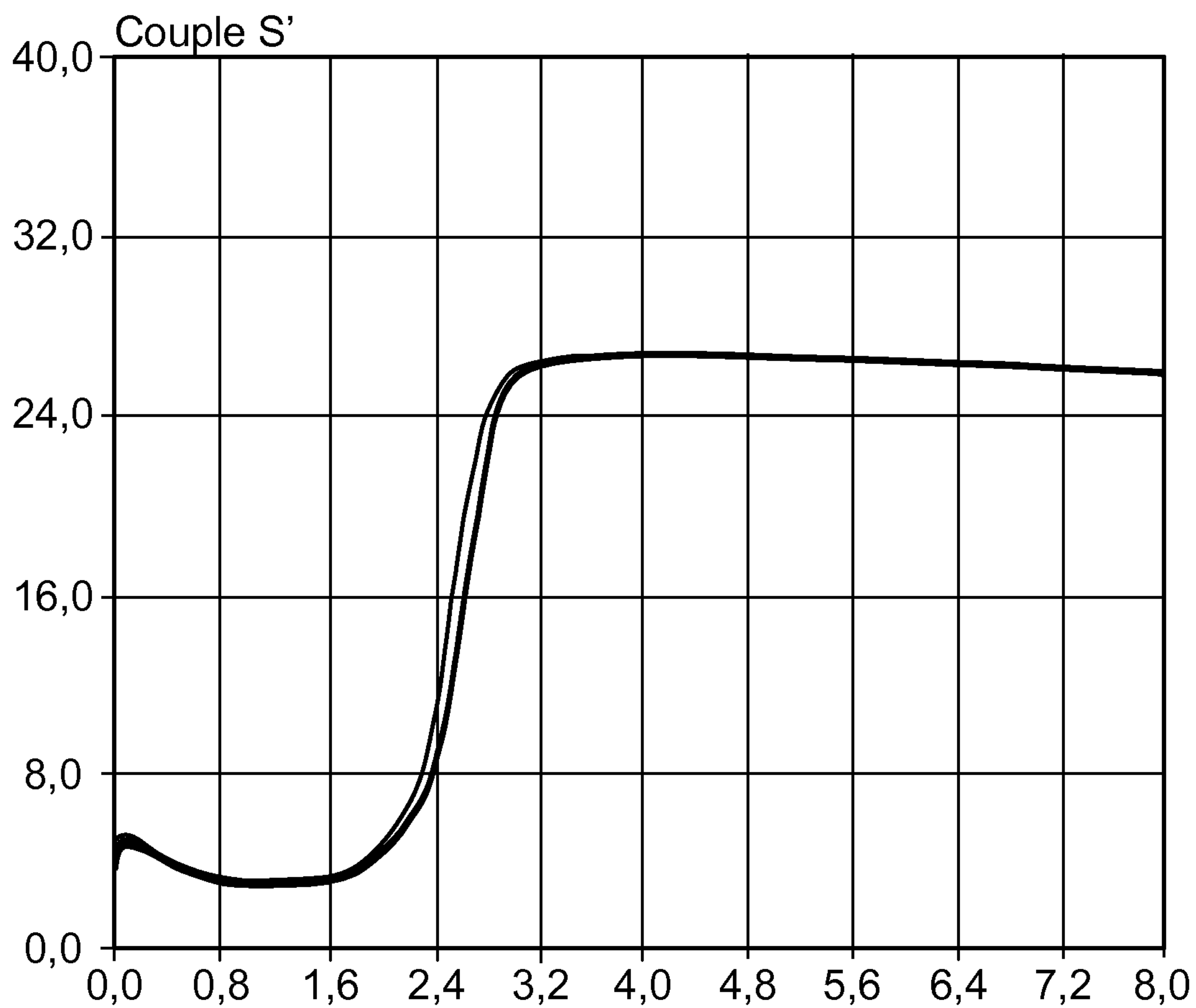
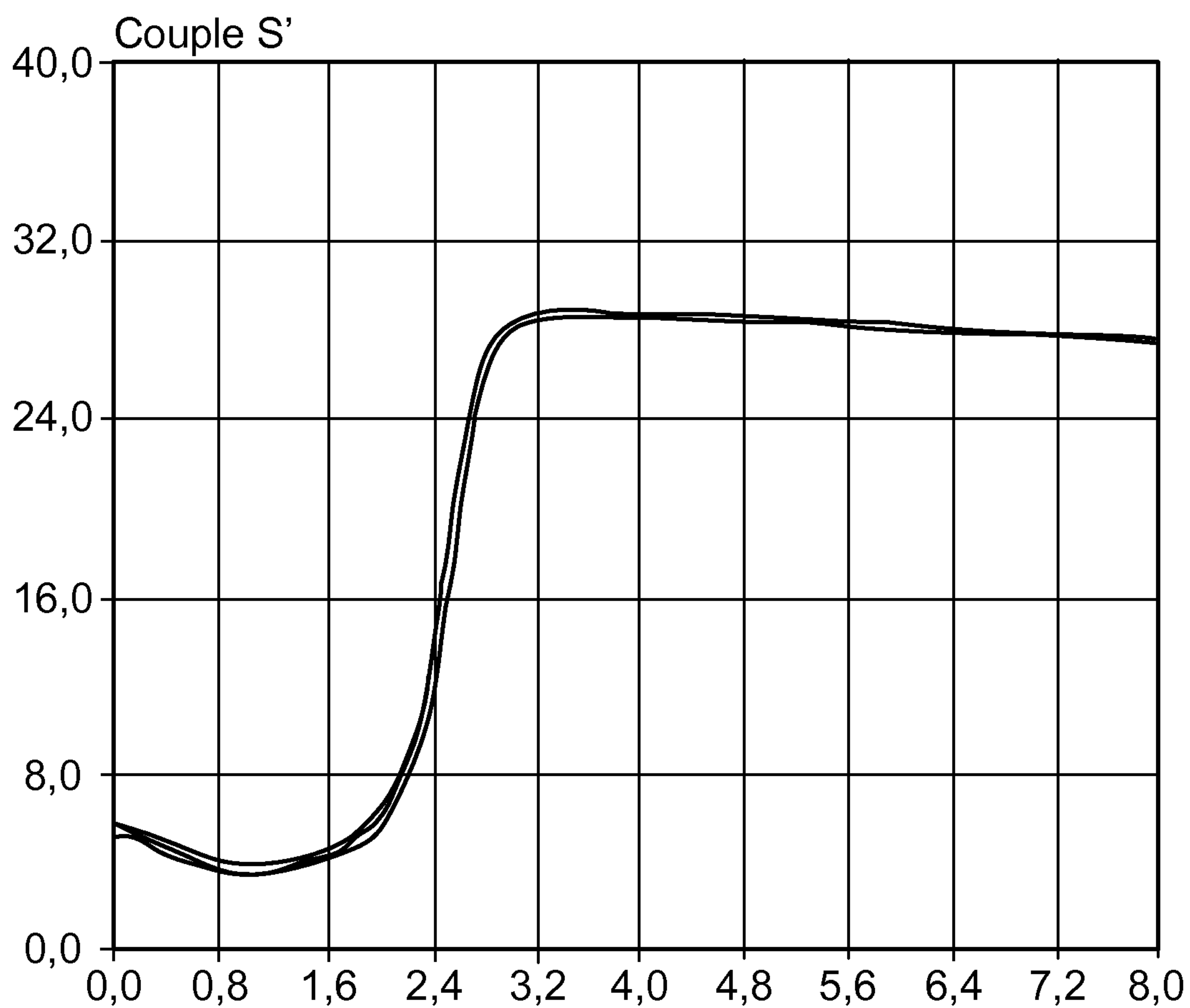
12. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 5 à 11, dans lequel la dispersion a lieu dans un réacteur où la mise en circulation est effectuée suivant un circuit entre surface de la suspension et fond du réacteur, ladite étape d'introduction de la base ayant lieu en surface de la suspension et ladite étape d'alimentation de la solution de sel de zinc au fond du réacteur ou, inversement, ladite étape d'introduction de la base ayant lieu au fond du réacteur et ladite étape d'alimentation de la solution de sel de zinc en surface de la suspension.

13. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 5 à 11, dans lequel la dispersion a lieu dans un réacteur où la mise en circulation est effectuée suivant un circuit disposé horizontalement ou en oblique entre ses deux extrémités.

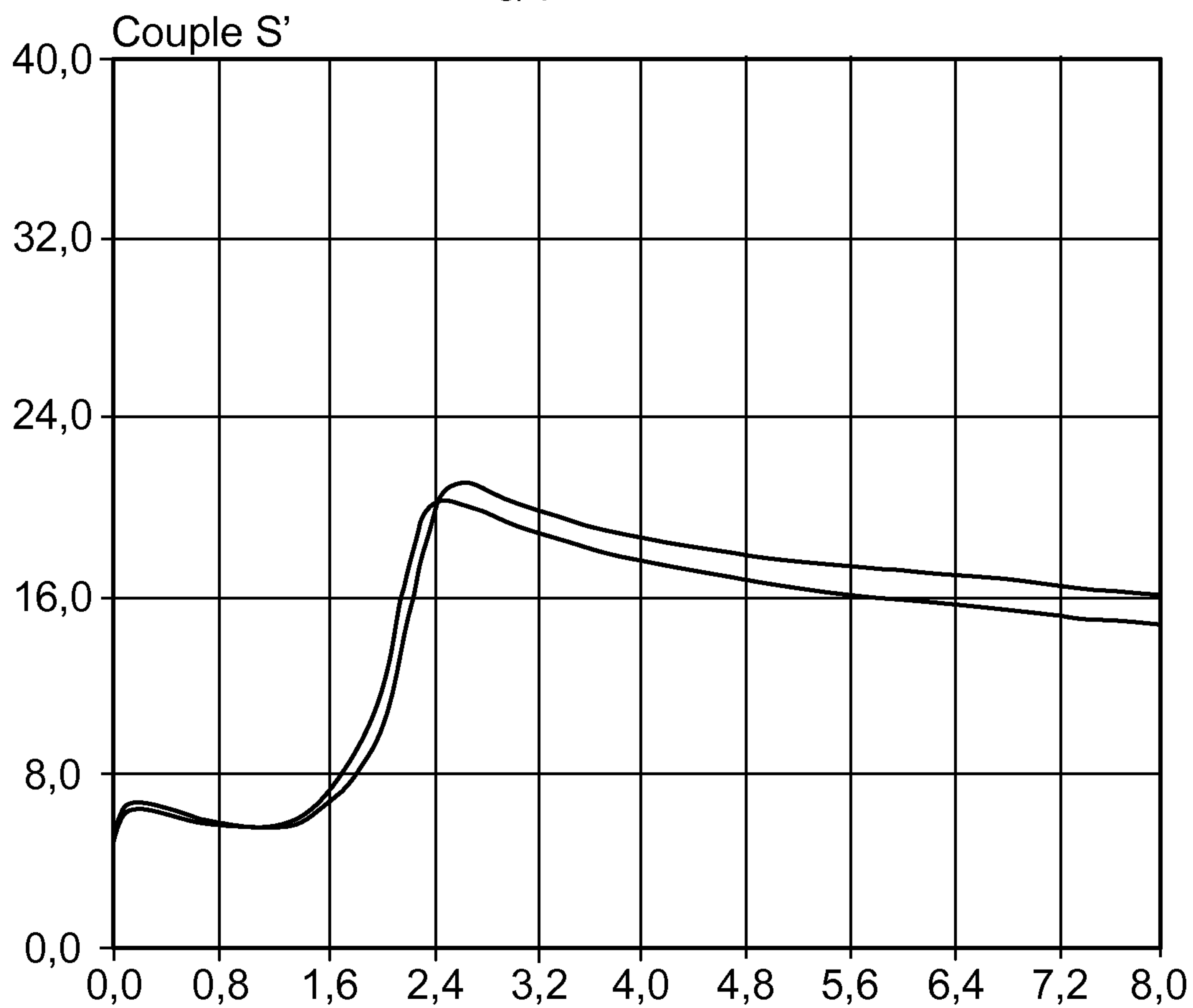
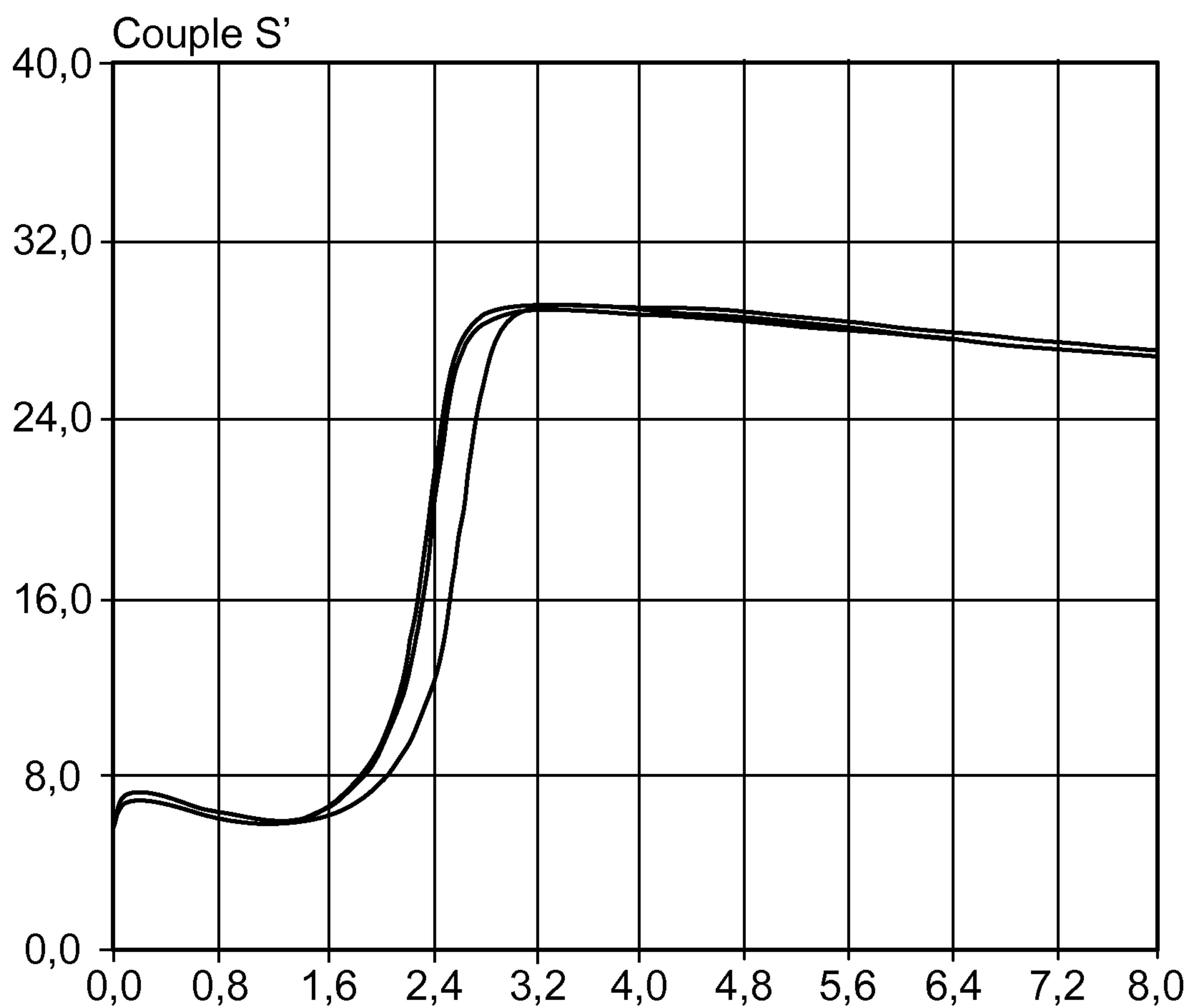
1/4

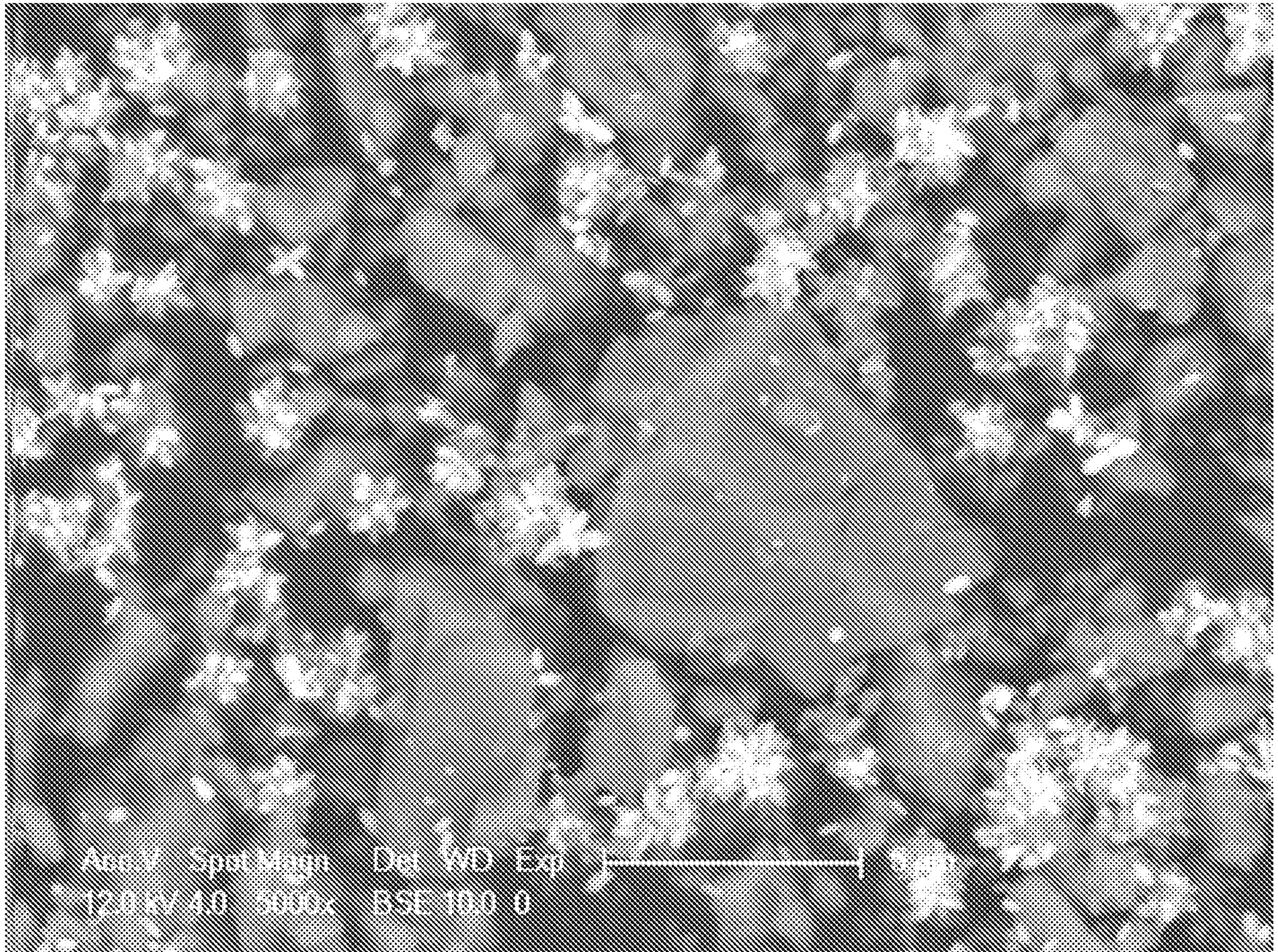
**Fig. 1****Fig. 2**

2/4

***Fig. 3******Fig. 4***

3/4

***Fig. 5******Fig. 6***

***Fig. 7***

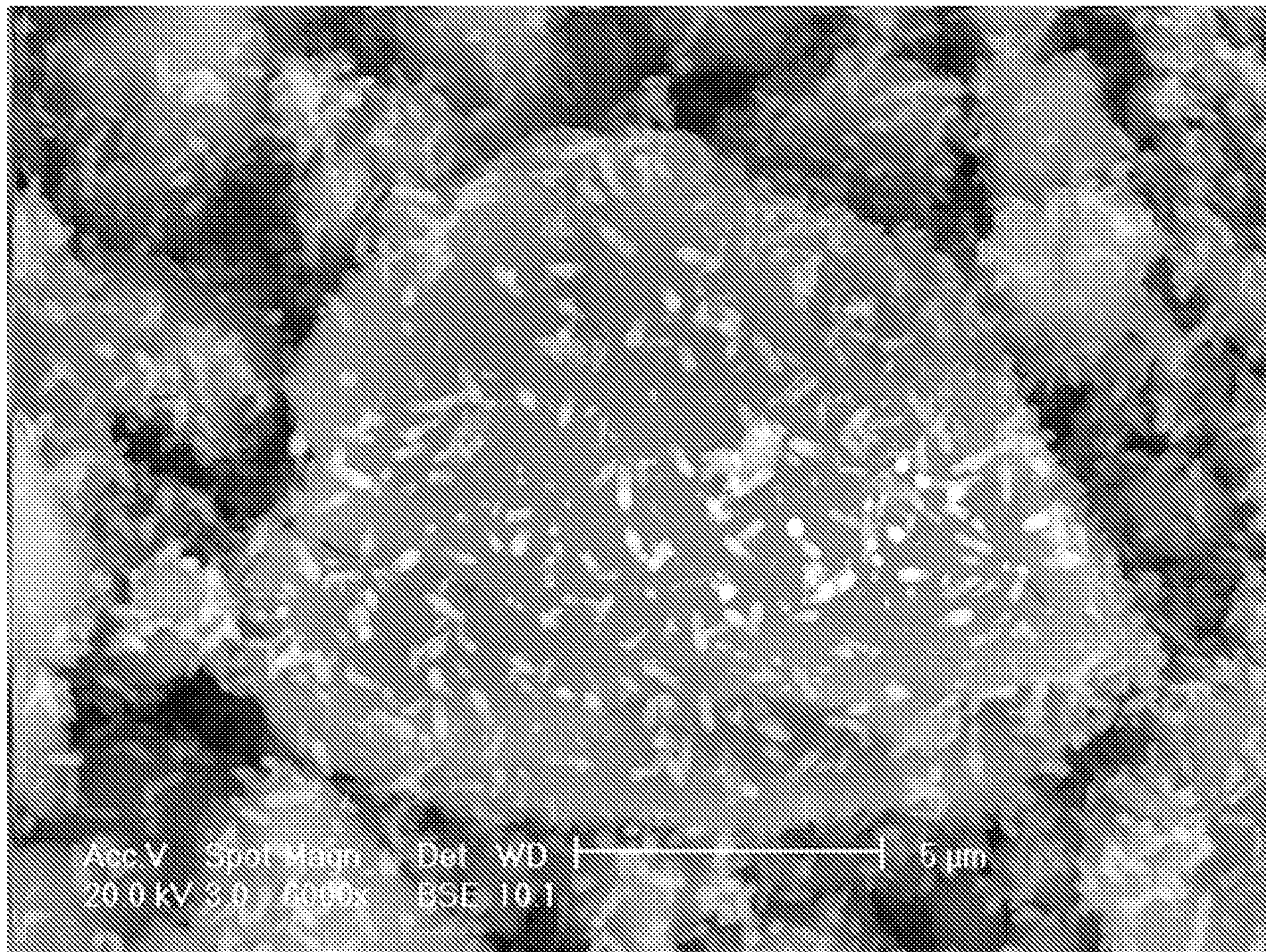


Fig. 1