

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION BELGE

(41) Date de publication : 23/07/2024

(21) Numéro de demande : BE2022/6113

(22) Date de dépôt : 29/12/2022

(62) Divisée de la demande de base :

(62) Date de dépôt demande de base :

(51) Classification internationale : C08L 91/06

(30) Données de priorité :

(71) Demandeur(s) :

SILOX BELGIUM

SA

4480, ENGIS

Belgique

(72) Inventeur(s) :

ROUMACHE Olivier

4480 ENGIS

Belgique

GROGNA Mathurin

4480 ENGIS

Belgique

**(54) COMPOSITION ACTIVATRICE DE VULCANISATION , SON PROCEDE DE PREPARATION
ET SON UTILISATION**

(57) La présente invention concerne un procédé de préparation d'une composition activatrice de vulcanisation, le procédé comprenant au moins une étape de mélange d'au moins 5 % en poids et au plus 75 % en poids de particules d'un composé oxygéné de zinc, et d'au moins 1 % en poids et au plus 75 % en poids d'au moins une huile végétale ou d'au moins un dérivé d'une huile végétale, formant ainsi la composition (A); dans lequel ladite huile végétale ou le dérivé d'une huile végétale comprend sur base du poids total de la ladite huile végétale ou du dérivé d'une huile végétale : au moins 8% en poids d'au moins un résidu d'acide gras ; ledit résidu d'acide gras comprenant au moins deux insaturations.

**“COMPOSITION ACTIVATRICE DE VULCANISATION , SON PROCEDE DE
PREPARATION ET SON UTILISATION”**

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention se situe dans le domaine des procédés de
5 préparation d'une composition activatrice de vulcanisation à base d'huile
végétale ou de dérivé(s) d'une huile végétale.

ETAT DE L'ART

La vulcanisation est une réaction de réticulation survenant lorsqu'un
polymère vulcanisable est mis en présence d'un agent vulcanisant
10 (généralement du soufre) et d'énergie thermique. Cette dernière est
nécessaire à l'établissement des liaisons chimiques entre l'agent
vulcanisant et les sites réactifs des chaînes moléculaires du polymère
formant ainsi un réseau tridimensionnel.

Une fois le polymère vulcanisé, celui-ci possède des propriétés
15 mécaniques et élastiques spécifiques et adéquates pour être utilisé dans
divers domaines d'application, par exemple dans le - pneus.

Afin d'activer la réaction de vulcanisation entre le polymère et l'agent
vulcanisant, il est connu d'utiliser un activateur de vulcanisation tel qu'un
composé oxygéné de métal divalent dont le plus couramment utilisé est
20 l'oxyde de zinc, ZnO.

Des compositions activatrices de vulcanisation sont déjà connues de
l'homme de métier. On peut citer EP 3896129 A1 qui divulgue une
composition comprenant de 20 à 80 % en poids d'au moins un activateur
de vulcanisation, de 10 à 40 % en poids d'au moins une cire choisie dans le
25 groupe constitué des cires à base de paraffine, des cires microcristallines,
des cires de polyoléfines, des cires de Fischer-Tropsch, les cires de
Fischer-Tropsch oxydées, leurs dérivés et leurs mélanges, de 10 à 40 % en
poids d'au moins une charge inorganique ou de noir de carbone.

Quand ces compositions sont utilisées dans un procédé de
30 vulcanisation, comme par exemple dans le cadre de la vulcanisation du

caoutchouc, le ZnO ainsi que les autres composés compris dans la composition activatrice vont se retrouvés au moins en partie (ou totalement) à l'intérieur du caoutchouc vulcanisé. Malheureusement, il est connu que le ZnO peut ensuite migrer hors du caoutchouc et contaminer l'environnement. C'est par exemple le cas si le caoutchouc vulcanisé se retrouve en contact prolongé avec de l'eau. Il a été observé qu'au moins une partie du ZnO peut migrer hors du caoutchouc et contaminer l'eau directement en contact avec ce dernier. Or, il est connu que le ZnO est écotoxique. Il devient donc nécessaire de développer des compositions activatrices de vulcanisation permettant de réduire la quantité de ZnO relarguée dans l'environnement par le caoutchouc vulcanisé ou au moins de ne relarguer qu'une faible quantité de ZnO.

De plus, les cires habituellement utilisées comme les cires de paraffine, les cires microcristallines, les cires de polyoléfines et des cires de Fischer-Tropsch sont des cires synthétiques. Or, de manière générale, l'industrie cherche à diminuer l'empreinte écologique de ses procédés de production. Il existe donc un besoin de réduire l'utilisation de matière synthétique dans les compositions activatrices de vulcanisation.

RESUME DE L'INVENTION

Les inventeurs ont trouvé de manière surprenante que la composition selon l'invention permettait entre autres de solutionner les problèmes identifiés ci-avant.

La présente invention concerne un procédé de préparation d'une composition activatrice de vulcanisation [ci-après, composition (A)], ledit procédé comprenant au moins une étape de mélange :

- d'au moins 5 % en poids et au plus 75 % en poids de particules d'un composé oxygéné de zinc [ci-après, composé (OZ)], et
- d'au moins 1 % en poids et au plus 75 % en poids d'au moins une huile végétale ou d'au moins un dérivé d'une huile

végétale, formant ainsi la composition (A), les % en poids étant basés sur le poids total de ladite composition (A) ;

dans lequel ladite huile végétale ou le dérivé d'une huile végétale comprend sur base du poids total de la ladite huile végétale ou du dérivé d'une huile végétale : au moins 8% en poids d'au moins un résidu d'acide gras ; ledit résidu d'acide gras comprenant au moins deux insaturations.

La présente invention concerne également une composition activatrice de vulcanisation obtenue par le procédé ci-avant.

La présente invention concerne également l'utilisation d'une composition activatrice de vulcanisation obtenue par le procédé ci-avant dans un procédé de vulcanisation.

DESCRIPTION DETAILLÉE

Selon la présente invention, le terme « comprenant » est inclusif et ouvert et n'exclue pas l'addition d'éléments qui ne seraient pas énumérés, de compositions ou d'étapes de procédé.

Dans le contexte de la présente invention, s'il est stipulé qu'un élément ou un composant est sélectionné dans une liste d'éléments ou de composants cités, il faut comprendre que l'élément ou le composant peut également être l'un quelconque des éléments ou composants individuels cités dans ledit liste, ou peut également être sélectionné dans un groupe composé de deux ou plusieurs des éléments ou composants explicitement répertoriés.

La composition (A)

Comme expliqué ci-avant, la présente invention concerne une composition activatrice [composition (A)] pour utilisation dans un procédé de vulcanisation.

Les procédés de vulcanisation sont connus de l'homme de métier. En général, une réaction de vulcanisation est une réaction de réticulation chimique survenant lorsqu'un polymère vulcanisable (comme par exemple

le caoutchouc naturel) est mis en présence d'un agent vulcanisant (généralement le soufre) et d'énergie thermique.

De préférence, ladite composition (A) convient pour l'utilisation dans un procédé de vulcanisation d'une composition vulcanisable [composition (C)] comprenant un polymère (V) lorsque moins de 10 parts en poids, plus
5 préférentiellement moins de 8 parts en poids, encore plus préférentiellement moins de 6 parts en poids de ladite composition (A) sont comprises dans la composition (C) par rapport à 100 parts en poids du polymère (V).

10 **Ledit mélange**

Ledit procédé selon l'invention comprend au moins une étape de mélange :

- d'au moins 5 % en poids et au plus 75 % en poids de particules d'un composé oxygéné de zinc [ci-après, composé (OZ)], et
- 15 • d'au moins 1 % en poids et au plus 75 % en poids d'au moins une huile végétale ou d'au moins un dérivé d'une huile végétale, formant ainsi la composition (A), sur base du poids total de ladite composition (A).

Ledit mélange peut-être effectué par n'importe quel moyen connu de
20 l'homme de métier permettant de réaliser des compositions activatrices de vulcanisation. En particulier, ledit mélange peut par exemple être réalisé dans un mélangeur, malaxeur, ou tout autre machine permettant de mélanger ledit composé (OZ) et l'huile végétale ou le dérivé d'une huile végétale.

25 De préférence, le mélange est réalisé à une température et pour une durée qui permettent d'éviter qu'une partie significative du composé (OZ) et de l'huile végétale ou du dérivé d'une huile végétale ne réagissent ou ne se dégradent tout en permettant l'obtention d'un mélange homogène dudit composé (OZ) et de l'huile végétale ou dudit dérivé d'une huile végétale.

30 Ladite température et ladite durée de mélange évitent par exemple qu'une

partie significative des insaturations de ladite l'huile végétale ou le dérivé d'une huile végétale ne réagissent ou ne se dégradent.

De préférence, le mélange est réalisé à une température d'au plus 100°C, plus préférentiellement d'au plus 80°C, encore plus
5 préférentiellement d'au plus 70°C, encore plus préférentiellement d'au plus 60°C, encore plus préférentiellement d'au plus 50°C, encore plus préférentiellement d'au plus 40°C. Ceci a pour effet de réduire ou d'éviter les réactions entre l'huile naturelle et ledit composé (OZ) telles que la formation de complexes entre le zinc et les acides gras ou d'éviter les
10 réactions de dégradations et de ladite huile végétale ou dudit dérivé d'une huile végétale.

Le mélange peut être réalisé à une température de préférence d'au moins 10°C, plus préférentiellement au moins 15°C, plus préférentiellement d'au moins 17°C, plus préférentiellement d'au moins 20°C.

15 Dans un mode de réalisation préféré, ledit mélange est réalisé à une température d'au moins 10 °C et au plus 40°C, plus préférentiellement au moins 15°C et au plus 40°C, plus préférentiellement au moins 17°C et au plus 40°C, plus préférentiellement au moins 20°C et au plus 40°C.

De préférence, ledit mélange est réalisé pendant au plus 30
20 minutes, ou au plus 20 minutes, ou au plus 10 minutes, ou au plus 5 minutes, ou au plus 1 minute ou au plus 30 secondes.

De préférence, durant ledit mélange, la température est contrôlée par au moins un thermocouple.

En fonction de la quantité dudit composé (OZ) et l'huile végétale ou
25 le dérivé d'une huile végétale, ladite composé (A) peut être une composition pulvérulente de particules de composé (OZ) au moins partiellement enrobées d'huile végétale ou le dérivé d'une huile végétale ou ladite composition (A) peut être une composition pâteuse ou liquide.

Dans un mode de réalisation préféré, ladite composition (A) est une
30 composition pulvérulente de particules de composé OZ au moins

partiellement enrobées, ledit procédé comprenant au moins une étape de mélange :

- d'au moins 20 % en poids et au plus 60 % en poids de particules d'un composé (OZ), et
- 5 • d'au moins 1 % en poids et au plus 35 % en poids d'au moins une huile végétale ou d'au moins un dérivé d'une huile végétale, formant ainsi la composition (A),

sur base du poids total de ladite composition (A).

10 Dans ce mode de réalisation, ladite composition (A) a un D50 d'au moins 1 μm , de préférence au moins 2 μm , plus préférentiellement au moins 3 μm . De préférence, ladite composition (A) a un D50 d'au plus 20 μm , plus préférentiellement d'au plus 15 μm .

15 Dans ce mode de réalisation, ladite composition (A) a de préférence un D50 d'au moins 1 μm et d'au plus 20 μm , plus préférentiellement d'au moins 2 μm et d'au plus 15 μm .

Dans une version préférée de ce mode de réalisation, au plus 70 % en poids, de préférence au plus 68 % en poids desdites particules d'un composé (OZ), sur base du poids total de ladite composition (A), sont mélangées dans l'étape de mélange.

20 De préférence, au moins 25 % en poids, plus préférentiellement au moins 30 % en poids, de ladite au moins une huile végétale ou dudit au moins un dérivé d'une huile végétale, sur base du poids total de ladite composition (A), est mélangé dans l'étape de mélange.

25 Dans un autre mode de réalisation préféré, ladite composition (A) est une composition pâteuse ou liquide, ledit procédé comprenant au moins une étape de mélange :

- d'au moins 20 % en poids et au plus 60 % en poids de particules d'un composé (OZ), et

- d'au moins 15 % en poids et au plus 75 % en poids d'au moins une huile végétale ou d'au moins un dérivé d'une huile végétale, formant ainsi la composition (A),

sur base du poids total de ladite composition (A).

5 Dans ce mode de réalisation, au plus 50 % en poids, de préférence au plus 40 % en poids de particules d'un composé (OZ), sur base du poids total de ladite composition (A), sont mélangés dans l'étape de mélange.

Dans ce même mode de réalisation, de préférence au plus 65 % en poids, plus préférentiellement au plus 55 % en poids, encore plus
10 préférentiellement au plus 45% en poids, encore plus préférentiellement au plus 40% en poids de ladite au moins une huile végétale ou dudit au moins un dérivé d'une huile végétale, sur base du poids total de ladite composition (A), sont mélangés dans l'étape de mélange.

Dans ce même mode de réalisation, de préférence au moins 20 %
15 en poids, plus préférentiellement au moins 25 % en poids de ladite au moins une huile végétale ou dudit au moins un dérivé d'une huile végétale, sur base du poids total de ladite composition (A), sont mélangés dans l'étape de mélange.

Le composé (OZ)

20 Dans le contexte de la présente invention, le « composé oxygéné de zinc » peut être défini comme un composé comprenant un atome de zinc et un atome d'oxygène. En particulier, ledit composé (OZ) est un activateur de vulcanisation. En particulier, ledit composé oxygéné de zinc peut être choisi
25 dans le groupe constitué de l'oxyde de zinc, l'hydroxyde de zinc, le carbonate de zinc, l'hydroxycarbonate de zinc et leurs mélanges ou leurs dérivés, de préférence le composé oxygéné de zinc est de l'oxyde de zinc (ZnO).

De préférence, ledit procédé comprend le mélange d'au moins 10 % en poids dudit composé (OZ), plus préférentiellement au moins 12 % en
30 poids, plus préférentiellement au moins 15% en poids, plus

préférentiellement au moins 20 % en poids, plus préférentiellement au moins 25 % en poids, plus préférentiellement au moins 30 % en poids, plus préférentiellement au moins 40 % en poids, plus préférentiellement au moins 50 % en poids, plus préférentiellement au moins 60% en poids dudit composé (OZ) sur base du poids total de ladite composition (A).

De préférence, ledit procédé comprend le mélange d'au plus 70 % en poids dudit composé (OZ), plus préférentiellement au plus 65 % en poids, plus préférentiellement au plus 55 % en poids, plus préférentiellement au plus 50 % en poids, plus préférentiellement au plus 45 % en poids, plus préférentiellement au plus 40 % en poids, plus préférentiellement au plus 35 % en poids dudit composé (OZ) sur base du poids total de ladite composition (A).

Dans un mode de réalisation préférentiel, le mélange d'au moins 10 % en poids et au plus 70% en poids, de préférence au moins 12% en poids et au plus 65 % en poids, plus préférentiellement au moins 15% en poids et au plus 60% en poids, plus préférentiellement au moins 15 % en poids et au plus 55 % en poids, plus préférentiellement au moins 15 % en poids et au plus 50 % en poids dudit composé (OZ) sur base du poids total de ladite composition (A).

De préférence, ledit composé (OZ) a un D50 d'au moins 100 nm, plus préférentiellement d'au moins 200 nm, encore plus préférentiellement d'au moins 300 nm, encore plus préférentiellement d'au moins 400 nm, encore plus préférentiellement d'au moins 500 nm, encore plus préférentiellement d'au moins 600 nm, encore plus préférentiellement d'au moins 700 nm, encore plus préférentiellement d'au moins 800 nm, encore plus préférentiellement d'au moins 1 μm , encore plus préférentiellement d'au moins 2 μm .

Si désiré, ledit composé (OZ) peut avoir un D50 d'au plus 500 μm , ou d'au plus 100 μm , ou d'au plus 20 μm ou d'au plus 15 μm .

Dans un mode de réalisation préféré, ledit composé (OZ) a un D50 d'au moins 100 nm et d'au plus 500 μm , de préférence d'au moins 300 nm et d'au plus 100 μm , plus préférentiellement d'au moins 500 nm et d'au plus 20 μm , encore plus préférentiellement d'au moins 1 μm et d'au plus 20 μm .

5 Dans le contexte de la présente invention, la notation D_x représente un diamètre, exprimé en μm , par rapport auquel X % en volume du volume total des particules mesurées est composé de particules plus petites. Dans le cadre de la présente invention, toutes les mesures de granulométrie de D50, sont des mesures de granulométrie laser effectuée dans l'eau.

10 Dans le cadre de la présente invention, toutes les valeurs de surface spécifiques BET de produits quelconques tels que par exemple des particules enrobées ou tout composé donné sont mesurées par manométrie d'adsorption d'un mélange d'azote et d'hélium gazeux et calculées selon la méthode BET, après dégazage sous vide à 50°C
15 pendant au moins 1 heure.

Si désiré, ledit composé OZ peut présenter une surface BET d'au moins 1 m^2/g , de préférence d'au moins 2 m^2/g .

Si on le souhaite, ledit composé OZ peut présenter une surface BET d'au plus 100 m^2/g , de préférence d'au plus 60 m^2/g .

20 Dans un mode de réalisation préféré, ledit composé OZ présente une surface BET d'au moins 1 m^2/g et d'au plus 100 m^2/g , de préférence d'au moins 2 m^2/g et d'au plus 60 m^2/g .

Si désiré, ledit composé OZ a un D50 mesuré par granulométrie laser dans le méthanol, après un traitement aux ultrasons de 3 minutes
25 d'au moins 0,25 μm , de préférence d'au moins 3 μm , plus préférentiellement d'au moins 5 μm .

Si désiré, ledit composé OZ, présente un D50 mesuré par granulométrie laser dans l'eau, après un traitement ultrasonore de 3 minutes d'au plus 5000 μm , de préférence d'au plus 4000 μm , plus

préférentiellement d'au plus 3000 μ m ; au plus 100 μ m, au plus 50 μ m, au plus 10 μ m ; au plus 7 μ m.

Dans un mode de réalisation, ledit composé OZ présente un D50 mesuré par granulométrie laser dans le méthanol, après un traitement aux
5 ultrasons de 3 minutes d'au moins 0,25 μ m et d'au plus 4000 μ m, d'au moins 3 μ m et d'au plus 3000 μ m, plus préférentiellement d'au moins 5 μ m et au plus 100 μ m, encore plus préférentiellement au moins 5 μ m et au plus 50 μ m, encore plus préférentiellement au moins 5 μ m et au plus 10 μ m, encore plus préférentiellement au moins 5 μ m et au plus 7 μ m.

10 **Ladite huile naturelle**

Dans le contexte de la présente invention, le terme « huile végétale » prend son sens usuel connu de l'homme de métier. En général, une huile végétale est une huile issue ou dérivée, de préférence extraite d'une plante ou d'une partie de plante comme les graines. Les huiles
15 végétales pouvant être utilisées dans le cadre de la présente invention incluent par exemple (sans y être limité) : l'huile de lin, l'huile de noix, l'huile de tournesol, l'huile de maïs, l'huile d'avocat, l'huile de chanvre, l'huile de pépin de raisin, l'huile d'olive, l'huile d'arachide, l'huile de riz, l'huile de sésame, l'huile de soja, l'huile de colza, l'huile de carthame, l'huile de
20 germe de blé et leurs mélanges.

Dans le cadre de la présente invention, le terme « dérivé d'une huile végétale » couvre par exemple les huiles végétales au moins partiellement polymérisées, les huiles partiellement polymérisées, les huiles végétales déshydrogénées, les huiles végétales ayant subi un traitement de
25 vieillissement, un traitement thermique ou chimique et leurs mélanges. Donc, un dérivé d'huile végétale peut comprend les huiles de type (en anglais) « stand oil », « raw oil » (crue) et « boiled oil » (cuite).

Des exemples de dérivés d'huiles végétales comprennent (sans y être limités) : l'huile de lin vieillie, l'huile de lin partiellement polymérisée,
30 l'huile de lin cuite, l'huile de palme déshydrogénée et leurs mélanges.

Des exemples de dérivé d'une huile végétale comprennent les dérivés de l'huile de lin, l'huile de noix, l'huile de tournesol, l'huile de maïs, l'huile d'avocat, l'huile de chanvre, l'huile de pépin de raisin, l'huile d'olive, l'huile d'arachide, l'huile de riz, l'huile de sésame, l'huile de soja, l'huile de colza, l'huile de carthame, l'huile de germe de blé, l'huile de palme et leurs mélanges.

Utiliser une huile végétale ou un dérivé d'une huile végétale est avantageux car c'est un matériau biosourcé.

Selon l'invention, ladite huile végétale ou le dérivé d'une huile végétale comprend sur base du poids total de la ladite huile végétale ou du dérivé d'une huile végétale : au moins 8% en poids d'au moins un résidu d'acide gras.

Dans le cadre de la présente invention, le terme « résidu d'acide gras » prend son sens usuel connu de l'homme de métier. Par exemple le résidu d'acide gras peut faire partie d'une graisse et être au moins en partie sous la forme d'un triglycéride, d'un diglycéride et/ou d'un monoglycéride. Le résidu d'acide gras peut aussi être au moins en partie sous la forme d'acide gras libre, c'est-à-dire qui n'est pas sous la forme d'un glycéride. L'acide gras libre peut être sous forme protonée ou au moins partiellement déprotonée.

Le résidu d'acide gras peut être linéaire ou branché.

Les résidus d'acides gras pouvant être utilisés sont par exemple (sans y être limités) : les résidus d'acide linoléique, d'acide α -linolénique, d'acide γ -linolénique, d'acide dihomog γ -linolénique, d'acide arachidonique, d'acide eicosapentaénoïque et d'acide docosahexaénoïque.

Selon l'invention ledit résidu d'acide gras comprend au moins 2 insaturations, de préférence au moins 3 insaturations.

Les inventeurs ont remarqué que de manière surprenante, que l'emploi de la composition (A) selon l'invention dans un procédé de vulcanisation permettait de réduire ou dans certains cas d'éviter le

relargage de zinc du composé (OZ) (ou de zinc) en dehors du polymère vulcanisé.

Sans vouloir être liés à une théorie, les inventeurs pensent qu'au moins une partie des insaturations comprises dans ladite huile végétale ou dans ledit dérivé d'huile végétale réagiraient durant la vulcanisation. Par 5 conséquence, au moins une partie des résidus d'acide gras présentant des insaturations seraient incorporés par réticulation dans le polymère vulcanisé. Cette incorporation est plus importante ou plus probable lorsque le résidu d'acide gras porte au moins deux insaturations. De plus, il 10 semblerait qu'après vulcanisation, une partie des résidus d'acides gras portant des insaturations ne soient plus sous la forme de glycérides mais sous la forme d'acide gras dont les fonctions acides carboxyliques (sous forme de carboxylates) complexent au moins en partie le zinc. La complexation du zinc par des résidus d'acide gras piégés dans la matrice 15 du polymère vulcanisé permettrait de retenir au moins une partie ou une totalité du zinc du composé (OZ).

De plus, il est apparu de manière surprenante que les propriétés des polymères vulcanisé n'était pas impactées significativement par la présence de l'huile végétale.

20 Les insaturations dudit résidu d'acide gras peuvent être cis ou trans.

De préférence, les insaturations dudit résidu d'acide gras sont séparées par au moins une fonction $-CH_2-$, plus préférentiellement par seulement une fonction $-CH_2-$.

De préférence, ledit résidu d'acide gras est un résidu en C12-C30, 25 plus préférentiellement en C14-C28, plus préférentiellement en C14-C26, encore plus préférentiellement en C14-C24, plus préférentiellement en C16-C24, plus préférentiellement en C16-C22, plus préférentiellement en C16-C20, encore plus préférentiellement en C18.

De préférence, ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'huile 30 végétale comprend au moins 15 % en poids dudit résidu d'acide gras, plus

préférentiellement au moins 20 % en poids dudit résidu d'acide gras, encore plus préférentiellement au moins 25 % en poids dudit résidu d'acide gras, plus préférentiellement au moins 30 % en poids dudit résidu d'acide gras, plus préférentiellement au moins 35 % en poids dudit résidu d'acide gras, encore plus préférentiellement au moins 40 % en poids dudit résidu d'acide gras, encore plus préférentiellement au moins 50 % en poids dudit résidu d'acide gras, sur base du poids total de ladite huile végétale ou dudit dérivé d'huile végétale.

De préférence, ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'huile végétale comprend au plus 80 % en poids dudit résidu d'acide gras, plus préférentiellement au plus 75 % en poids dudit résidu d'acide gras, encore plus préférentiellement au plus 70 % en poids dudit résidu d'acide gras, sur base du poids total de ladite huile végétale ou dudit dérivé d'huile végétale.

Dans un mode de réalisation préféré, ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'huile végétale comprend au moins 15 % en poids et au plus 80% en poids dudit résidu d'acide gras, plus préférentiellement au moins 20 % en poids et au plus 80 % en poids dudit résidu d'acide gras, encore plus préférentiellement au moins 25 % en poids et au plus 75% en poids dudit résidu d'acide gras, plus préférentiellement au moins 30 % en poids et au plus 70% en poids dudit résidu d'acide gras, plus préférentiellement au moins 35 % en poids et au plus 70% en poids dudit résidu d'acide gras, encore plus préférentiellement au moins 40 % en poids et au plus 70% en poids dudit résidu d'acide gras, encore plus préférentiellement au moins 50 % en poids et au plus 70% en poids dudit résidu d'acide gras, sur base du poids total de ladite huile végétale ou dudit dérivé d'huile végétale.

Dans un mode de réalisation préféré, ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'huile végétale comprend un résidu d'acide gras (A) comprenant deux insaturations et un résidu d'acide gras (B) comprenant au moins trois insaturations. Le résidu d'acide gras (A) peut être un résidu d'acide linoléique. Le résidu d'acide gras (B) peut être un résidu d'acide α -

linolénique, d'acide γ -linolénique, d'acide dihomog γ -linolénique, d'acide arachidonique, d'acide eicosapentaénoïque ou d'acide docosahexaénoïque.

De préférence, les insaturations desdits résidus d'acide gras (A) et
5 (B) sont séparées par au moins une fonction $-\text{CH}_2-$, plus préférentiellement par seulement une fonction $-\text{CH}_2-$.

De préférence, chaque résidu d'acide gras est un résidu en C12-C30, plus préférentiellement en C14-C28, plus préférentiellement en C14-C26, encore plus préférentiellement en C14-C24, plus préférentiellement
10 en C16-C24, plus préférentiellement en C16-C22, plus préférentiellement en C16-C20, encore plus préférentiellement en C18.

De préférence, ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'huile végétale comprend au moins 8 % en poids, plus préférentiellement au moins 10 % en poids dudit résidu d'acide gras (A), sur base du poids total
15 de ladite huile végétale ou dudit dérivé d'huile végétale.

De préférence, ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'huile végétale comprend au plus 30 % en poids, plus préférentiellement au plus 25 % en poids, encore plus préférentiellement au plus 20 % en poids dudit résidu d'acide gras (A), sur base du poids total de ladite huile végétale ou
20 dudit dérivé d'huile végétale.

Dans un mode de réalisation préféré, ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'huile végétale comprend au moins 8 % en poids et au plus 30 % en poids, plus préférentiellement au moins 10 % en poids et au plus 25 % en poids, encore plus préférentiellement au moins 10 % en poids au plus
25 20 % en poids dudit résidu d'acide gras (A), sur base du poids total de ladite huile végétale ou dudit dérivé d'huile végétale.

De préférence, ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'huile végétale comprend au moins 30 % en poids, plus préférentiellement au moins 35 % en poids, encore plus préférentiellement au moins 40 % en

poids dudit résidu d'acide gras (B), sur base du poids total de ladite huile végétale ou dudit dérivé d'huile végétale.

De préférence, ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'huile végétale comprend au plus 75 % en poids, plus préférentiellement au plus
5 70 % en poids, encore plus préférentiellement au plus 65 % en poids dudit résidu d'acide gras (B), sur base du poids total de ladite huile végétale ou dudit dérivé d'huile végétale.

Dans un mode de réalisation préféré, ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'huile végétale comprend au moins 30 % en poids et au plus 75 %
10 en poids, plus préférentiellement au moins 35 % en poids et au plus 70 % en poids, encore plus préférentiellement au moins 10 % en poids et au plus 65 % en poids dudit résidu d'acide gras (B), sur base du poids total de ladite huile végétale ou dudit dérivé d'huile végétale.

Dans un mode de réalisation préféré, ladite huile végétale et/ou ledit
15 dérivé d'huile végétale comprend au moins 10 % en poids au plus 20 % en poids dudit résidu d'acide gras (A) et au moins 10 % en poids et au plus 65 % en poids dudit résidu d'acide gras (B), sur base du poids total de ladite huile végétale ou dudit dérivé d'huile végétale ; ledit résidu d'acide gras (A) étant un résidu en C16-C22 comprenant au moins deux insaturations
20 séparées par un groupe -CH₂- ; ledit résidu d'acide gras (B) étant un résidu en C16-C22 comprenant au moins trois insaturations séparées par un groupe -CH₂-.

Dans un mode de réalisation encore plus préféré, ladite huile végétale est l'huile de lin, ladite huile de lin comprenant au moins 10 % en
25 poids au plus 20 % en poids dudit résidu d'acide gras (A) et au moins 10 % en poids et au plus 65 % en poids dudit résidu d'acide gras (B) ; ledit acide gras (A) étant l'acide linoléique et ledit acide gras (B) étant l'acide α -linoléique.

De préférence, ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'une huile végétale comprend au moins un résidu d'acide gras comprenant une insaturation.

5 De préférence, ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'une huile végétale comprend au moins 5 % en poids, plus préférentiellement au moins 10 % en poids, encore plus préférentiellement au moins 12% en poids dudit résidu d'acide gras comprenant une insaturation, sur base du poids total de ladite huile végétale ou dudit dérivé d'une huile végétale.

10 De préférence, ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'une huile végétale comprend au plus 35 % en poids, plus préférentiellement au plus 30 % en poids, encore plus préférentiellement au plus 20 % en poids dudit résidu d'acide gras comprenant une insaturation, sur base du poids total de ladite huile végétale ou dudit dérivé d'une huile végétale.

15 De préférence, ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'une huile végétale comprend au moins 5 % en poids et au plus 35 % en poids, plus préférentiellement au moins 10 % en poids et au plus 30 % en poids, encore plus préférentiellement au moins 12% en poids et au plus 20 % en poids dudit résidu d'acide gras comprenant une insaturation, sur base du poids total de ladite huile végétale ou dudit dérivé d'une huile végétale.

20 De préférence, ledit résidu d'acide gras comprenant une insaturation est un résidu d'acide oléique.

De préférence, ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'une huile végétale comprend également d'autres résidus d'acide gras saturés, comme par exemple des résidus d'acide palmitique et d'acide stéarique.

25 De préférence, ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'une huile végétale a un indice d'iode mesuré selon la norme ISO 3961 d'au moins 160, de préférence d'au moins 170, plus préférentiellement d'au moins 175 grammes d'I₂ par gramme de ladite huile végétale ou dudit dérivé d'une huile végétale.

De préférence, ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'une huile végétale a une valeur d'acide mesurée selon la norme ISO 660 d'au plus 1, plus préférence d'au plus 2, plus préférentiellement d'au plus 4 mg de KOH par g de ladite huile végétale ou dudit dérivé d'une huile végétale.

- 5 De préférence, ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'une huile végétale a une viscosité mesurée à 37.8°C selon la norme ASTM D445 d'au moins 35 mPa.s, plus préférence d'au moins 40 mPa.s. De préférence, ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'une huile végétale a une viscosité mesurée à 37.8°C selon la norme ASTM D445 d'au plus 65
- 10 mPa.s, plus préférence d'au plus 60 mPa.s, plus préférentiellement d'au plus 55 mPa.s. Dans un mode de réalisation préféré, ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'une huile végétale a une viscosité mesurée à 37.8°C selon la norme ASTM D445 d'au moins 35 et au plus 65 mPa.s, plus préférence d'au moins 40 et d'au plus 60 mPa.s, plus préférentiellement
- 15 d'au moins 40 et d'au plus 55 mPa.s.

- De préférence, ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'une huile végétale a une valeur de saponification mesurée selon la norme ISO 3657 d'au plus 200, plus préférence d'au plus 195 mg de KOH par g de ladite huile végétale ou dudit dérivé d'une huile végétale. De préférence, ladite
- 20 huile végétale et/ou ledit dérivé d'une huile végétale a une valeur de saponification mesurée selon la norme ISO 3657 d'au moins 175, plus préférence d'au moins 170 mg de KOH par g de ladite huile végétale ou dudit dérivé d'une huile végétale. De préférence, ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'une huile végétale a une valeur de saponification mesurée
- 25 selon la norme ISO 3657 d'au moins 175 et d'au plus 200, plus préférence d'au moins 170 mg et d'au plus 195 de KOH par g de ladite huile végétale ou dudit dérivé d'une huile végétale.

L'oxyde de magnésium

- De préférence, ladite étape de mélange comprend en outre le
- 30 mélange d'au moins 0,1 % en poids et au plus 75 % en poids d'oxyde

magnésium, formant ainsi la composition (A), sur base du poids total de ladite composition (A).

Donc de préférence, ledit procédé selon l'invention comprend au moins une étape de mélange :

- 5 • d'au moins 5 % en poids et au plus 75 % en poids de particules d'un composé oxygéné de zinc [ci-après, composé (OZ)], et
- d'au moins 1 % en poids et au plus 75 % en poids d'au moins une huile végétale ou d'au moins un dérivé d'une huile
- 10 végétale,
- d'au moins 0,1 % en poids et au plus 75 % en poids d'oxyde magnésium, formant ainsi la composition (A), sur base du poids total de ladite composition (A).

De préférence, au moins 0,5 % en poids, plus préférentiellement au moins 0,8 % en poids, encore plus préférentiellement au moins 1 % en poids d'oxyde de magnésium sont mélangés dans ladite étape de mélange.

Si désiré, au moins 5 % en poids ou au moins 10 % en poids ou au moins 20 % en poids ou au moins 30 % en poids ou au moins 40 % en poids d'oxyde de magnésium sont mélangés dans ladite étape de mélange.

De préférence, au plus 75 % en poids, plus préférentiellement au plus 70 % en poids, encore plus préférentiellement au plus 60 % en poids, encore plus préférentiellement au plus 50 % en poids, encore plus préférentiellement au plus 40% en poids, encore plus préférentiellement au plus 30 % en poids, encore plus préférentiellement au plus 20 % en poids, encore plus préférentiellement au plus 10 % en poids d'oxyde de magnésium sont mélangés dans ladite étape de mélange.

De préférence, au moins 0,5 % en poids et au plus 7 % en poids, plus préférentiellement au moins 0,5 % en poids et au plus 5 % en poids, encore plus préférentiellement au moins 1 % en poids et au plus 3 % en poids d'oxyde de magnésium sont mélangés dans ladite étape de mélange.

Carbonate de calcium

De préférence, ladite étape de mélange comprend en outre le mélange d'au moins 10 % en poids et au plus 80 % en poids d'au moins une base inorganique formant ainsi la composition (A), sur base du poids total de ladite composition (A).

Donc de préférence, ledit procédé selon l'invention comprend au moins une étape de mélange :

- d'au moins 5 % en poids et au plus 75 % en poids de particules d'un composé oxygéné de zinc [ci-après, composé (OZ)], et
- d'au moins 1 % en poids et au plus 75 % en poids d'au moins une huile végétale ou d'au moins un dérivé d'une huile végétale,
- d'au moins 10 % en poids et au plus 80 % en poids d'au moins une base inorganique, formant ainsi la composition (A), sur base du poids total de ladite composition (A).

Dans un mode de réalisation préféré, ledit procédé selon l'invention comprend au moins une étape de mélange :

- d'au moins 5 % en poids et au plus 75 % en poids de particules d'un composé oxygéné de zinc [ci-après, composé (OZ)], et
- d'au moins 1 % en poids et au plus 75 % en poids d'au moins une huile végétale ou d'au moins un dérivé d'une huile végétale,
- d'au moins 10 % en poids et au plus 80 % en poids d'au moins une base inorganique,
- d'au moins 0,1 % en poids et au plus 75 % en poids d'oxyde magnésium, formant ainsi la composition (A), sur base du poids total de ladite composition (A).

Si désiré, ladite au moins une base inorganique comprend au moins un cation alcalin ou alcalino-terreux M, de préférence choisi dans le groupe constitué du Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et leurs combinaisons et au moins un anion A, de préférence choisi dans le groupe constitué de O^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- et leurs combinaisons.

De préférence, ladite au moins une base inorganique a la formule $[\text{M}]_x[\text{A}]_y$ dans laquelle M est un cation alcalin ou alcalino-terreux, de préférence choisi dans le groupe constitué du Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et leurs combinaisons et A est un anion, de préférence choisi dans le groupe constitué de O^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- et leurs combinaisons. Les coefficients x et y peuvent prendre les valeurs 1 ou 2 ou une valeur comprise entre 1 et 2. La valeur des coefficients x et y dépend du cation et de l'anion.

De manière plus préférentielle, ladite au moins une base inorganique est choisie dans le groupe constitué de LiOH , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , CaO , MgCO_3 , LiHCO_3 , NaHCO_3 , KHCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{MgO}.\text{CaO}$ et leurs mélanges et/ou combinaisons.

De préférence, ladite base inorganique est un carbonate.

Dans le cadre de la présente invention, le terme « carbonate » comprend aussi bien les composés comprenant l'anion CO_3^{2-} que l'anion HCO_3^- , le terme englobe donc également les hydrogénocarbonates et les hydroxycarbonates.

Ledit carbonate peut par exemple être du CaCO_3 , Na_2CO_3 , MgCO_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, NaHCO_3 .

De préférence, ledit carbonate est du CaCO_3 .

De préférence, au moins 13 % en poids, plus préférentiellement au moins 15 % en poids, encore plus préférentiellement au moins 17 % en poids de base inorganique sont mélangés dans ladite étape de mélange.

De préférence, au plus 75 % en poids, plus préférentiellement au plus 70 % en poids, encore plus préférentiellement au plus 65 % en poids de base inorganique sont mélangés dans ladite étape de mélange.

De préférence, au moins 13 % en poids et au plus 75 % en poids, plus préférentiellement au moins 15 % en poids et au plus 70 % en poids, encore plus préférentiellement au moins 17 % en poids et au plus 65 % en poids de base inorganique sont mélangés dans ladite étape de mélange.

Autres additifs/charge

Si désiré ladite étape de mélange peut comprendre le mélange d'en outre au moins 10 % en poids et au plus 80 % en poids d'au moins une charge formant ainsi la composition (A), sur base du poids total de ladite composition (A).

Dans le contexte de la présente invention, ladite charge (I) peut être n'importe quelle charge pouvant être utilisée dans un procédé de vulcanisation. Le terme « charge » ne signifie pas pour autant que la charge (I) est inerte, en effet, la charge (I) peut être une base par exemple. Il est également possible que la charge (I) puisse également jouer un rôle ou non dans le procédé de vulcanisation

Ladite charge (I) inclut sans s'y limiter : l'alumine, la silice, des hydroxydes, des silicates, et de leurs mélanges.

La silice peut inclure sans s'y limiter la fumée de silice ou la silice précipitée.

Utilisation dans un procédé de vulcanisation

Comme indiqué ci-avant, la présente invention concerne également un procédé de vulcanisation d'une composition vulcanisable [composition (C)] comprenant, par rapport au poids total de la composition (C), les étapes de :

fourniture de ladite composition (C) comprenant :

au moins un polymère vulcanisable [polymère (V)] avec entre 2 et 10 parts en poids de ladite composition (A) selon l'invention

par rapport à 100 parts en poids dudit polymère (V) et entre 0,2 à 15 parts en poids d'au moins un agent vulcanisant [agent (V)] par rapport à 100 parts en poids dudit polymère (V) pour former ladite composition (C).

- 5 De préférence, ladite composition (C) est chauffée à une température et une durée suffisantes pour obtenir une composition vulcanisée.

Selon la présente invention les termes « composition vulcanisable » se réfèrent à une composition adaptée pour subir une
10 réaction de vulcanisation telle que décrite ci-dessus.

Le mélange d'au moins un polymère (V) et de ladite composition (A) peut comprendre d'autres composés, par conséquent ladite composition (C) peut aussi comprendre d'autres composés.

- L'étape de chauffage de ladite composition (C) peut être réalisée par
15 des moyens connus de l'homme de métier, comme par exemple une presse chauffante.

De préférence ladite composition (C) peut être chauffée à une température d'au moins 120°C, de préférence d'au moins 140°C, de préférence d'au moins 150°C, plus préférentiellement d'au moins 165°C. Si
20 désiré, ladite composition (C) est chauffée à une température d'au plus 220°C, préférentiellement d'au plus 200°C, plus préférentiellement d'au plus 180°C.

- Dans un mode de réalisation préféré, ladite composition (C) est chauffée à une température comprise entre 120°C et 220°C, plus
25 préférentiellement entre 160°C et 200°C, encore plus préférentiellement entre 165°C et 180°C.

Le temps de chauffage de ladite composition (C) doit être suffisant pour obtenir une composition vulcanisée. L'homme de métier peut appliquer les temps de chauffage habituellement utilisé dans l'état de l'art.

Polymère (V)

Les termes « polymère vulcanisable » [ci-après, polymère (V)] se rapportent à tout type de polymère apte à subir une réaction de vulcanisation, à savoir pouvant être réticulé chimiquement lors de cette
5 réaction.

Le polymère (V) selon la présente invention comprend de préférence au moins une unité monomérique présentant au moins une insaturation. Cette dernière sert alors de site actif lors de la réticulation. De préférence, le polymère (V) comprend plusieurs insaturations.

10 Le polymère (V) peut être par exemple un homopolymère, un copolymère ou un terpolymère et peut être obtenu par des procédés de polymérisation de type Ziegler-Natta ou métallocène, sans toutefois se limiter aux procédés de polymérisation précités.

De préférence, le polymère (V) peut être un élastomère. Par
15 exemple, le polymère (V) inclut, sans s'y limiter, les caoutchoucs naturels, le polyisoprène, le styrène butadiène (SBR), le polybutadiène, le isoprène butadiène (IBR), le styrène-isoprène butadiène (SIBR), le éthylène propylène/éthylène propylène-diène (EPDM), les élastomères nitriles, les polymères d'oxyde de propylène, les élastomères butyle
20 ramifiés en étoile, les élastomères butyle ramifiés en étoile halogénés, le caoutchouc butyle bromé, le caoutchouc butyle chloré, le caoutchouc polyisobutylène en étoile réticulé, butyle bromé en étoile ramifié caoutchouc copolymère polyisobutylène/isoprène), poly (isobutylène-co-alkylstyrène), de préférence des copolymères isobutylène/méthylstyrène
25 tels que isobutylène/méta-bromométhylstyrène, isobutylène/bromométhylstyrène, isobutylène/chlorométhylstyrène, isobutylène cyclopentadiène et isobutylène/chlorométhylène.

De préférence, le polymère (V) comprend une unité répétitive éthylène. Ledit polymère (V) comprend de préférence au moins 20 % en
30 poids, de préférence au moins 30 % en poids, plus préférentiellement au

moins 40 % en poids, encore plus préférentiellement au moins 50 % en poids de ladite unité répétitive éthylène par rapport au poids total dudit polymère (V). Ledit polymère (V) peut comprendre de préférence au plus 95 % en poids, plus préférentiellement au plus 90 % en poids, encore plus préférentiellement au plus 85 % en poids, encore plus préférentiellement au plus 80 % en poids de ladite unité répétitive éthylène par rapport au poids total dudit polymère (V).

Dans un mode de réalisation préférentiel, ledit polymère (V) comprend entre 20 % et 95%, de préférence, entre 30 % et 90 %, plus préférentiellement entre 40 % et 85 %, encore plus préférentiellement entre 50 % et 80 % en poids de ladite unité répétitive éthylène par rapport au poids total dudit polymère (V).

De manière plus préférentielle, ledit polymère (V) comprend en outre une unité répétitive diène. Ladite unité répétitive diène inclut par exemple sans s'y limiter, l'isoprène, le butadiène, ethylidene norbornene, dicyclopentadiene, vinyl norbornene et leurs mélanges.

De préférence, le polymère (V) comprend une unité répétitive diène. Ledit polymère (V) comprend de préférence au moins 0,1 % en poids, de préférence au moins 0,2 % en poids, plus préférentiellement au moins 0,3 % en poids, encore plus préférentiellement au moins 0,4 %, encore plus préférentiellement au moins 0,5 % en poids de ladite unité répétitive diène par rapport au poids total dudit polymère (V). Ledit polymère (V) peut comprendre de préférence au plus 25 % en poids, plus préférentiellement au plus 20 % en poids, encore plus préférentiellement au plus 15 % en poids, encore plus préférentiellement au plus 12 % en poids de ladite unité répétitive diène par rapport au poids total dudit polymère (V).

Dans un mode de réalisation préférentiel, ledit polymère (V) comprend entre 0,1 % et 25 %, de préférence, entre 0,2 % et 20 %, plus préférentiellement entre 0,3 % et 15 %, encore plus préférentiellement

entre 0,5 % et 12 % en poids de ladite unité répétitive diène par rapport au poids total dudit polymère (V).

Dans un autre mode de réalisation particulier, le polymère (V) est un terpolymère et comprend entre 50 % et 80 % en poids de ladite unité répétitive éthylène et entre 0,1 % et 25 %, de préférence, entre 0,2 % et 20 %, plus préférentiellement entre 0,3 % et 15 %, encore plus préférentiellement entre 0,5 % et 12 % de ladite unité répétitive diène par rapport au poids total dudit polymère (V), ladite unité répétitive diène étant choisie dans le groupe constitué de l'éthylidène norbornène, dicyclopentadiène, vinyl norbornène et de leurs mélanges.

Dans un autre mode de réalisation alternatif, il peut être nécessaire que le polymère (V) ait un pourcentage en poids plus faible en diène, dans ce cas, le polymère (V) comprend entre 0,1 % et 10 %, de préférence, entre 0,2 % et 9 %, plus préférentiellement entre 0,3 % et 8 %, encore plus préférentiellement entre 0,5 % et 7,5 % en poids de ladite unité répétitive diène par rapport au poids total dudit polymère (V). Dans ce cas, le polymère (V) comprend en outre de préférence entre 20 % et 95 %, plus préférentiellement, entre 30 % et 90 %, plus préférentiellement entre 40 % et 85 %, encore plus préférentiellement entre 50 % et 80 % en poids de ladite unité répétitive éthylène par rapport au poids total dudit polymère (V), ladite unité répétitive diène étant choisie dans le groupe constitué de l'éthylidène norbornène, dicyclopentadiène, vinyl norbornène et de leurs mélanges.

Dans un autre mode de réalisation encore alternatif, il peut être nécessaire que le polymère (V) ait un pourcentage en poids plus important en diène, dans ce cas, le polymère (V) comprend entre 1 % et 20 %, de préférence, entre 2,5 % et 17 %, plus préférentiellement entre 5 % et 15 %, encore plus préférentiellement entre 7 % et 12 % en poids de ladite unité répétitive diène par rapport au poids total dudit polymère (V). Dans ce cas, le polymère (V) comprend en outre de préférence entre 20

- % et 95%, plus préférentiellement, entre 30 % et 90 %, plus préférentiellement entre 40 % et 85 %, encore plus préférentiellement entre 50 % et 80 % encore plus préférentiellement entre 50 % et 70 %, encore plus préférentiellement entre 50 % et 75 %, encore plus
- 5 préférentiellement entre 50 % et 70 % encore plus préférentiellement entre 50 % et 65 % en poids de ladite unité répétitive éthylène par rapport au poids total dudit polymère (V), ladite unité répétitive diène étant choisie dans le groupe constitué de l'éthylidène norbornène, dicyclopentadiène, vinyl norbornène et de leurs mélanges.
- 10 Le polymère (V) peut comprendre en outre une unité répétitive propylène.
- La fourniture de ladite composition (C) comprenant le mélange d'au moins un polymère vulcanisable [polymère (V)] avec entre 2 et 10 parts en poids de ladite composition (A) par rapport à 100 parts en poids dudit
- 15 polymère (V). De préférence, la fourniture de ladite composition (C) peut comprendre le mélange d'au moins un polymère (V) avec de préférence entre 2 et 8 parts en poids, plus préférentiellement entre 3 et 7 parts en poids, encore plus préférentiellement entre 4 et 6 parts en poids de ladite composition (A) par rapport à 100 parts en poids dudit polymère (V).
- 20 **Composant additionnel**
- De préférence, l'étape de fourniture de ladite composition (C) peut comprendre une étape d'ajout d'au moins un composant additionnel audit polymère (V). Ledit au moins un composant additionnel étant choisi dans
- le groupe constitué des terres de diatomées, du quartz, du talc, des
- 25 filaments de verre, du graphite, du noir de carbone, des nanotubes de carbone et de leurs mélanges.
- Dans un mode de réalisation préféré, ledit au moins un composant additionnel est du noir de carbone.

Phase huileuse

De préférence, l'étape de fourniture de ladite composition (C) peut comprendre une étape d'ajout d'une phase huileuse audit polymère (V).

La phase huileuse est liquide à température ambiante. De préférence, la phase huileuse est liquide à une température de -20°C, de préférence -10°C, de préférence -5°C, plus préférentiellement 0°C, encore plus préférentiellement 5°C, encore plus préférentiellement 10°C, encore plus préférentiellement à une température de 15°C.

Si désiré, l'étape d'ajout d'une phase huileuse audit polymère peut être réalisée avant ou après ladite étape d'ajout d'au moins un composant additionnel. Alternativement, l'étape d'ajout d'une phase huileuse audit polymère peut être réalisée simultanément ou au moins en partie simultanément à ladite étape d'ajout d'au moins un composant additionnel.

Accélérateur de vulcanisation

De préférence, l'étape de fourniture de ladite composition (C) peut comprendre l'ajout en outre d'un accélérateur de vulcanisation [accélérateur (V)].

N'importe quel accélérateur (V) habituellement utilisé dans les procédés de vulcanisation peut être utilisé. En général, l'accélérateur (V) est choisi parmi les composés capable d'interagir avec l'activateur (V) de manière à réduire le temps et/ou la température de vulcanisation. De préférence, ledit accélérateur est choisi dans le groupe constitué des aldéhydes aminés, des guanidines, des thiazoles, des thiophosphates, des sulfénamides, des thiourées, des thiurames, des dithiocarbamates, des xanthates et de leurs mélanges.

Des exemples d'aldéhydes aminés incluent sans s'y limiter : l'hexaméthylènetétramine, les produits de condensations heptaldéhyde-aniline et leurs mélanges. Des exemples de guanidines incluent sans s'y

limiter : le diphenyle guanidine, le N, N'-diorthotolyl guanidine et leur mélange.

Des exemples de thiazoles incluent sans s'y limiter : le 2-mercaptobenzothiazole, le 2-2'-dithiobis(benzothiazole), le zinc-2-mercaptobenzothiazole et leurs mélanges. Un thiophosphate peut par exemple être le zinc-O,O-di-N-phosphorodithioate. Les sulfénamides incluent sans s'y limiter : le sulphénamide de N-cyclohexyl-2-benzothiazole, le sulphénamide de N-tert-butyl-2-benzothiazole, le 2-(4-morpholiniothio)-benzothiazole, le sulphénamide de N,N'-dicyclohexyl-2-benzothiazole et leurs mélanges. Les thio-urées incluent sans s'y limiter : le thiourée d'éthylène, le thiourée de di-pentaméthylène, le dibutyl thiourée et leurs mélanges. Les thiurames incluent sans s'y limiter : le monosulfure de tétraméthylthiurame, le disulfure de tétraméthylthiurame, le tétrasulfure de dipentaméthyléthiurame, le disulfure de tétrabenzylthiurame et leurs mélanges. Les dithiocarbamates incluent sans s'y limiter : diméthyldithiocarbamate de zinc, diéthyldithiocarbamate de zinc, dibutyldithiocarbamate de zinc, le dibenzylthiurame de zinc et leurs mélanges. Le xanthate peut par exemple être le zinc-isopropyl xanthate.

Dans un mode de réalisation préféré, ledit accélérateur (V) est choisi dans le groupe constitué du mercaptobenzothiazole, du disulfure de tétraméthylthiurame, du sulphénamide de N-cyclohexyl-2-benzothiazole, du dibutyldithiocarbamate de zinc et de leurs mélanges.

Dans un mode de réalisation plus préféré, ledit accélérateur (V) est un mélange du mercaptobenzothiazole, du disulfure de tétraméthylthiurame, du sulphénamide de N-cyclohexyl-2-benzothiazole, du dibutyldithiocarbamate de zinc.

De préférence, au moins 0,2 parts en poids, plus préférentiellement au moins 0,5 part en poids, encore plus préférentiellement au moins 1 parts en poids, encore plus

préférentiellement au moins 1,5 parts en poids dudit accélérateur (V) peuvent être ajoutés par rapport à 100 parts en poids dudit polymère (V). Si désiré, au plus 15 parts en poids, plus préférentiellement au plus 12 parts en poids, encore plus préférentiellement au plus 10 parts en poids
5 dudit accélérateur (V) peuvent être ajoutés par rapport à 100 parts en poids dudit polymères (V).

Dans un mode de réalisation, entre 0,2 et 15 parts en poids, de préférence entre 0,5 et 12 parts en poids, plus préférentiellement entre 1 et 10 parts en poids, encore plus préférentiellement entre 1,5 et 10 parts
10 en poids dudit accélérateur (V) peuvent être ajoutés par rapport à 100 parts en poids dudit polymère (V).

Agent (V)

Selon la présente invention, l'agent (V) est un agent permettant la vulcanisation du polymère (V). De préférence, l'agent (V) est adapté pour
15 réagir avec au moins une insaturation du polymère (V) de manière à induire la réticulation de ce dernier.

Des exemples d'agent (V) comprennent, sans s'y limiter : le soufre, les polysulfures, le monochlorure de soufre, le dichlorure de soufre, le tellure, le sélénium, les thiurames, les disulfures tels que les
20 quinonédioximes, peroxydes organiques, di-isocyanates.

De préférence, l'agent (V) est un composé soufré, et plus préférentiellement comprenant au moins une liaison disulfure (S-S). De manière plus préférentielle, l'agent (V) est un composé soufré choisi dans le groupe du soufre, des chlorures de soufre, des polysulfures et de leurs
25 mélanges.

Les inventeurs ont démontré que pour obtenir une composition vulcanisable, la composition (C) doit contenir au moins 0,2 parts en poids d'un agent (V) par rapport à 100 parts en poids dudit polymère (V). De préférence, ladite composition (C) contient au moins 0,3 parts en poids

plus préférentiellement au moins 0,5 parts en poids en poids dudit agent (V) par rapport à 100 parts en poids dudit polymère (V).

Le procédé selon l'invention comprend une étape d'ajout de 0,2 à 15 parts en poids d'au moins un agent vulcanisant [agent (V)] par rapport à 100 parts en poids dudit polymère (V) pour former ladite composition (C).

Dans un mode de réalisation préféré, le procédé selon l'invention comprend une étape d'ajout de 0,2 parts en poids à 4 parts en poids, de préférence de 0,3 parts en poids à 3 parts en poids, plus préférentiellement de 0,5 parts en poids à 3 parts en poids dudit agent (V) par rapport à 100 parts en poids dudit polymère (V).

L'agent (V) est avantageusement ajouté sous la forme d'une poudre à la composition (C).

Un dernier aspect de la présente invention concerne une composition vulcanisée obtenue par le procédé de vulcanisation selon l'invention.

Exemple – préparation d'une composition activatrice de vulcanisation

Du ZnO, du CaCO₃, de l'huile de lin et du MgO ont été mélangés dans mélangeur. Le mélangeur était muni d'un thermocouple qui permettait de mesurer la température. Tous les ingrédients ont été ajoutés en même temps dans les proportions spécifiées dans le tableau 1. La température maximum durant le mélange et le temps de mélange sont aussi spécifiés dans le tableau 1.

La composition en résidus d'acides gras insaturés de l'huile de lin utilisée est résumée dans le tableau 2. En outre, l'huile de lin utilisée comprenant entre 5 et 18 % en poids d'acides gras saturés par rapport au poids total de ladite huile de lin. Les pourcentages des différents résidus d'acides gras peuvent être mesurés par la norme ISO 12966 ou tout autre norme équivalente. Le ZnO avait un D50 compris entre 1 µm et 100 µm.

Tableau 1

Exemple	kg ZnO	kg CaCO ₃	kg Huile de lin	kg MgO	Surface spécifique (cm ² /g)	Température maximum durant le mélange (°C)	Temps de mélange
1	40	54	6	0,4	<0,1	30	1 min 20 s
2	40	54	6	0	0,6	30	1 min 30 s
3	40	54	6	0,4	0,2	45	2 min 30 s
4	40	48	12	0,4	<0,1	30	1 min
5	40	48	12	0,4	<0,1	45	1 min 30 s
6	40	19	40	1	-	30	1 min 30 s

La surface spécifique BET a été mesurée sur la composition (A) finale. La surface spécifique est proche de 0, ce qui tend à démontrer que le cœur de ZnO (et de CaCO₃ et de MgO) est totalement ou presque totalement recouvert d'huile de lin.

Tableau 2

Résidus d'acides gras insaturés dans l'huile de lin	% en poids sur le poids total de l'huile de lin
Acide oléique	16 à 23
Acide linoléique	12 to 16
Acide α-linolénique	51 to 61

La composition obtenue à l'exemple 4 n'était pas poussiéreuse, au contraire des autres compositions obtenues aux exemples 1, 2, 3 et 5.

Les compositions des exemples 1 à 5 étaient de compositions pulvérulentes dans laquelle le ZnO, CaCO₃ et de MgO étaient les constituants majoritaires d'un cœur au moins partiellement recouverts d'une couche d'huile de lin. La composition de l'exemple 6 était une composition pâteuse.

**Exemple – utilisation de compositions de compositions (A)
dans un procédé de vulcanisation**

Chacune des compositions (A) obtenues aux exemples 2, 3, 4, et 6 a été mélangée dans un mixer avec des ingrédients dont la nature et les proportions sont reprises dans le tableau 3.

Tableau 3

Composés ajoutés pour la vulcanisation	Parts en poids
Caoutchouc naturel (TSR10)	80
Cis 1,4 polybutadiène (BR1220)	20
Noir de carbone (N347)	55
Huile de naphtha	7
N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine	2
2,2,4-Trimethyl-1,2-Dihydroquinoline (TMQ)	1
Cyclohexyl-benzothiazole sulfonamide (CBS)	0.8
Sulfure	2.3
Acide stéarique	2.5
Composition (A) des exemples 2, 3, 4, et 6	5

Les propriétés mécaniques des caoutchoucs vulcanisés sont répertoriées dans le tableau 4. Le même procédé a été répété avec du ZnO à la place de la composition (A) des exemples 2, 3, 4, et 6, il s'agit de l'exemple « ZnO » (exemple comparatif).

Tableau 4

Exemple	ZnO	2	3	4	6
Cmin (dNm)	2,72	2,4	2,4	2,6	2,59
Cmax (dNm)	21,40	18,4	19,1	18,3	17,77
TR (min)	18,69	16,1	16,7	15,8	15,18
Ts2 (min)	1,00	0,87	0,91	0,96	1,10
T50 (min)	1,55	1,35	1,42	1,47	1,58
T90 (min)	2,80	2,31	2,41	2,47	2,63
R/R (Mpa)	19,2	19,7	20,7	20,5	20,5
Dureté (Sh-A)	65	61	60,5	59	59
Déchirure (KN/m)	202	205	181	206	206

Le rhéomètre à disque oscillant permet de déterminer la durée d'une

vulcanisation par la mesure du temps de démarrage de la vulcanisation

(Ts2) et du temps lié à la fin de la vulcanisation (t90). Le couple maximum

5 (Cmax) mesurés lors du test rhéologique permet de déterminer les valeurs des ts2 et t90. La variation des couples permet de donner une indication quant au taux de réticulation du produit obtenu après la vulcanisation. Toutes les mesures de rhéométrie ont été mesurées à une température de 170°C.

10 Le couple maximum correspond à la mesure du produit vulcanisé (durci). En effet, pour maintenir une oscillation stable du disque du rhéomètre tant en fréquence qu'en amplitude, le moteur du dispositif fournit ce qu'on appelle un couple variable. Ce dernier dépend de l'élasticité/viscosité du produit testé. Donc, plus le produit est visqueux ou
15 élastique plus le couple est élevé.

Les mesures Cmin, Cmax, TR, Ts2, T50, T90, ont réalisées avec un rhéomètre à disque oscillant selon la norme ASTM D5289 à une température de 170°C.

La R/R (résistance à la rupture), a été mesurés selon la norme NF T
20 46-002.

Les mesures de dureté (dureté SH-A) ont été réalisées selon la norme ISO7619-1 2010.

Les mesures en déchirure ont été réalisées selon la norme NF T 46-007.

25 Comme on peut l'observer, les propriétés mécaniques des différents exemples sont comparables, ce qui tend à montrer que la présence de l'huile végétale n'a pas d'influence ou a une influence négligeable sur les propriétés mécaniques des polymères vulcanisés.

Tests de relargage du zinc

Des tests de relargage du zinc ont été réalisés sur les caoutchoucs obtenus après vulcanisation en utilisant la composition (a) de l'exemple 6 et du ZnO (exemple comparatif).

5 Pour chaque échantillon de caoutchouc, un morceau de 10 cm sur 8 cm a été découpé. Chaque morceau de caoutchouc a été divisé et découpés en une vingtaine des petits carrés de 2cm sur 2cm. Chaque petit carré a été pesé. Chaque petit carré a été nettoyé successivement 3 fois de dans 3 coupelles en aluminium avec de l'eau milli-Q.

10 Les petits carrés ont été placé après rinçage directement dans des bouteilles en verre de 250 ml et ont été recouverts de 200 ml d'eau milli -Q. Les bouteilles ont été fermées avec des bouchons. Une bouteille a été remplie avec de l'eau Milli-Q afin d'avoir une référence.

15 Chaque bouteille a été placée dans une étuve à 35°C et a été secouée chaque jour pendant 4 semaines. Un échantillon de chaque bouteille a été prélevé à intervalle régulier et a été analysé par et se fait par absorption atomique selon la norme FD T 90-112. Les résultats des analyse de l'eau des bouteille sont reportés dans le tableau 5.

Tableau 5

Contenu en Zn dans l'eau	ZnO (exemple comparatif)	Composition(A) exemple 6
Après 1 semaine	1,74 mg/L	0,17 mg/L
Après 2 semaines	2,8 mg/L	0,13 mg/L
Après 4 semaines	3,22 mg/L	0,15 mg/L

20

Comme on peut le constater, la quantité de ZnO relargée par le caoutchouc résultant de la vulcanisation utilisant la composition (A) de l'exemple 6 relarge très peu de ZnO, de plus la quantité de ZnO relarguée ne semble pas évoluer au cours du temps. C'est le contraire qui est observé lorsque du ZnO standard est utilisé pour la vulcanisation.

25

REVENdicATIONS

1. Procédé de préparation d'une composition activatrice de vulcanisation [ci-après, composition (A)], ledit procédé comprenant au moins une étape de mélange :

- 5 • d'au moins 5 % en poids et au plus 75 % en poids de particules d'un composé oxygéné de zinc [ci-après, composé (OZ)], et
- d'au moins 1 % en poids et au plus 75 % en poids d'au moins une huile végétale ou d'au moins un dérivé d'une huile
- 10 végétale, formant ainsi la composition (A), les % en poids étant basés sur le poids total de ladite composition (A) ;

 dans lequel ladite huile végétale ou le dérivé d'une huile végétale comprend sur base du poids total de la ladite huile végétale ou du dérivé d'une huile végétale : au moins 8% en poids d'au moins un résidu d'acide

15 gras ; ledit résidu d'acide gras comprenant au moins deux insaturations.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite étape de mélange comprend en outre le mélange d'au moins 0,1 % en poids et au plus 75 % en poids d'oxyde magnésium, sur base du poids total de ladite composition (A).

20 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite étape de mélange comprend en outre le mélange d'au moins 10 % en poids et au plus 80 % en poids d'au moins une base inorganique, sur base du poids total de ladite composition (A).

 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications

25 précédentes, dans lequel ladite huile végétale est choisie dans le groupe constitué de l'huile de lin, l'huile de noix, l'huile de tournesol, l'huile de maïs, l'huile d'avocat, l'huile de chanvre, l'huile de pépin de raisin, l'huile d'olive, l'huile d'arachide, l'huile de riz, l'huile de sésame, l'huile de soja, l'huile de colza, l'huile de carthame, l'huile de germe de blé et leurs mélanges.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit dérivé d'une huile végétale est un dérivé d'une huile choisie dans le groupe constitué de l'huile de lin, l'huile de noix, l'huile de tournesol, l'huile de maïs, l'huile d'avocat, l'huile de chanvre, l'huile de pépin de raisin, l'huile d'olive, l'huile d'arachide, l'huile de riz, l'huile de sésame, l'huile de soja, l'huile de colza, l'huile de carthame, l'huile de germe de blé, l'huile de palme et leurs mélanges.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit résidu d'acide gras est un résidu en C12-C30, plus préférentiellement en C14-C28, plus préférentiellement en C14-C26, encore plus préférentiellement en C14-C24, plus préférentiellement en C16-C24, plus préférentiellement en C16-C22, plus préférentiellement en C16-C20, encore plus préférentiellement en C18.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'huile végétale comprend au moins 15 % en poids dudit résidu d'acide gras, plus préférentiellement au moins 20 % en poids dudit résidu d'acide gras, encore plus préférentiellement au moins 25 % en poids dudit résidu d'acide gras, plus préférentiellement au moins 30 % en poids dudit résidu d'acide gras, plus préférentiellement au moins 35 % en poids dudit résidu d'acide gras, encore plus préférentiellement au moins 40 % en poids dudit résidu d'acide gras, encore plus préférentiellement au moins 50 % en poids dudit résidu d'acide gras, sur base du poids total de ladite huile végétale ou dudit dérivé d'huile végétale.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'huile végétale comprend au plus 80 % en poids dudit résidu d'acide gras, plus préférentiellement au plus 75 % en poids dudit résidu d'acide gras, encore plus préférentiellement au plus 70 % en poids dudit résidu d'acide gras, sur base du poids total de ladite huile végétale ou dudit dérivé d'huile végétale.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit résidu d'acide gras est un résidu choisi dans le groupe constitué des résidus de l'acide α -linolénique, l'acide γ -linolénique, l'acide dihomog γ -linolénique, l'acide arachidonique, l'acide eicosapentaénoïque, l'acide docosahexaénoïque et de l'acide linoléique.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit résidu d'acide gras est un résidu d'acide gras (A) comprenant deux insaturations et ladite huile végétale et/ou ledit dérivé d'huile végétale comprend en outre encore un résidu d'acide gras (B) comprenant au moins trois insaturations.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit résidu d'acide gras (A) est un résidu de l'acide linoléique et ledit résidu d'acide gras (B) est un résidu choisi dans le groupe constitué des résidus d' α -linolénique, d'acide γ -linolénique, d'acide dihomog γ -linolénique, d'acide arachidonique, d'acide eicosapentaénoïque et d'acide docosahexaénoïque et de l'acide linoléique.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel au moins 10 % en poids dudit composé (OZ), plus préférentiellement au moins 12 % en poids, plus préférentiellement au moins 15% en poids, plus préférentiellement au moins 20 % en poids, plus préférentiellement au moins 25 % en poids, plus préférentiellement au moins 30 % en poids, plus préférentiellement au moins 40 % en poids, plus préférentiellement au moins 50 % en poids, plus préférentiellement au moins 60% en poids dudit composé (OZ) sur base du poids total de ladite composition (A) sont mélangés dans ladite étape de mélange.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel au plus 70 % en poids dudit composé (OZ), plus préférentiellement au plus 65 % en poids, plus préférentiellement au plus 55 % en poids, plus préférentiellement au plus 50 % en poids, plus préférentiellement au plus 45 % en poids, plus préférentiellement au plus

40 % en poids, plus préférentiellement au plus 35 % en poids dudit composé (OZ) sur base du poids total de ladite composition (A), sont mélangés dans ladite étape de mélange.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit composé (OZ) a un D50 d'au moins 100 nm, plus préférentiellement d'au moins 200 nm, encore plus préférentiellement d'au moins 300 nm, encore plus préférentiellement d'au moins 400 nm, encore plus préférentiellement d'au moins 500 nm, encore plus préférentiellement d'au moins 600 nm, encore plus préférentiellement d'au moins 700 nm, encore plus préférentiellement d'au moins 800 nm, encore plus préférentiellement d'au moins 1 μm , encore plus préférentiellement d'au moins 2 μm , mesuré par granulométrie laser dans l'eau.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit composé (OZ) peut avoir un D50 d'au plus 500 μm , ou d'au plus 100 μm , ou d'au plus 20 μm ou d'au plus 15 μm , mesuré par granulométrie laser dans l'eau.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit composé (OZ) est choisi dans le groupe constitué de l'oxyde de zinc, l'hydroxyde de zinc, le carbonate de zinc, l'hydroxycarbonate de zinc et leurs mélanges.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite composition (A) est une composition pâteuse ou liquide, ledit procédé comprenant au moins une étape de mélange :

- d'au moins 20 % en poids et au plus 60 % en poids de particules d'un composé (OZ), et
 - d'au moins 15 % en poids et au plus 75 % en poids d'au moins une huile végétale ou d'au moins un dérivé d'une huile végétale, formant ainsi la composition (A),
- sur base du poids total de ladite composition (A).

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lequel ladite composition (A) est une composition pulvérulente de particules de composé OZ au moins partiellement enrobées, ledit procédé comprenant au moins une étape de mélange :

- 5 • d'au moins 20 % en poids et au plus 60 % en poids de particules d'un composé (OZ), et
- d'au moins 1 % en poids et au plus 35 % en poids d'au moins une huile végétale ou d'au moins un dérivé d'une huile végétale, formant ainsi la composition (A),
- 10 sur base du poids total de ladite composition (A).

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 18, dans lequel au moins 0,5 % en poids, plus préférentiellement au moins 0,8 % en poids, encore plus préférentiellement au moins 1 % en poids d'oxyde de magnésium sont mélangés dans ladite étape de mélange.

- 15 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 19, dans lequel au plus 75 % en poids, plus préférentiellement au plus 70 % en poids, encore plus préférentiellement au plus 60 % en poids, encore plus préférentiellement au plus 50 % en poids, encore plus préférentiellement au plus 40% en poids, encore plus préférentiellement au plus 30 % en poids,
- 20 encore plus préférentiellement au plus 20 % en poids, encore plus préférentiellement au plus 10 % en poids d'oxyde de magnésium sont mélangés dans ladite étape de mélange.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 20, dans lequel ladite au moins une base inorganique est choisie dans le
- 25 groupe constitué au moins une base inorganique est choisie dans le groupe constitué de LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, MgO Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, CaO, MgCO₃, LiHCO₃, NaHCO₃, KHCO₃, Ca(HCO₃)₂, Mg(HCO₃)₂, MgO.CaO et leurs mélanges et/ou combinaisons.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 21,
- 30 dans lequel au moins 13 % en poids, plus préférentiellement au moins 15

% en poids, encore plus préférentiellement au moins 17 % en poids de base inorganique sont mélangés dans ladite étape de mélange.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 22, dans lequel au plus 75 % en poids, plus préférentiellement au plus 70 % en poids, encore plus préférentiellement au plus 65 % en poids de base inorganique sont mélangés dans ladite étape de mélange.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite étape de mélange est réalisée à une température d'au plus 100°C, préférentiellement d'au plus 80°C, plus préférentiellement d'au plus 70°C, encore plus préférentiellement d'au plus 60°C, encore plus préférentiellement d'au plus 50°C, encore plus préférentiellement d'au plus 40°C.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite étape de mélange est réalisée à une température d'au moins 10°C, plus préférentiellement au moins 15°C, plus préférentiellement d'au moins 17°C, plus préférentiellement d'au moins 20°C.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit mélange est réalisé pendant au plus 30 minutes, ou au plus 20 minutes, ou au plus 10 minutes, ou au plus 5 minutes, ou au plus 1 minute ou au plus 30 secondes.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit mélange est réalisé pendant au moins 10 secondes.

28. Composition activatrice de vulcanisation obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

29. Utilisation de la composition selon la revendication 28 ou d'une composition obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 27 dans un procédé de vulcanisation.

30. Procédé de vulcanisation d'une composition vulcanisable [composition (C)] comprenant, par rapport au poids total de la composition (C), les étapes de :

fourniture de ladite composition (C) comprenant :

- 5 au moins un polymère vulcanisable [polymère (V)] avec entre 2 et 10 parts en poids de ladite composition (A) selon la revendication 28 ou obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 27 par rapport à 100 parts en poids dudit polymère (V) et entre 0,2 à 15 parts en poids d'au
- 10 moins un agent vulcanisant [agent (V)] par rapport à 100 parts en poids dudit polymère (V) pour former ladite composition (C).

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL ÉTABLI EN VERTU DE L'ARTICLE XI.23., §10 DU CODE DE DROIT ÉCONOMIQUE BELGE

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE	REFERENCE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE
	PAT2614766BE00
Demande nationale belge n°	Date du dépôt
202206113	29-12-2022
	Date de priorité revendiquée
Déposant (Nom)	
SOCIETE INDUSTRIELLE LIEGEOISE DES OXYDES	
Date de la requête d'une recherche de type international	Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale à la requête d'une recherche de type international
21-01-2023	SN83032
I. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE (en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous)	
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB	
Voir rapport de recherche	
II. DOMAINES RECHERCHES	
Documentation minimale consultée	
Système de classification	Symboles de la classification
IPC	Voir rapport de recherche
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés	
III. ☐ IL A ÉTÉ ESTIMÉ QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	
IV. ☐ ABSENCE D'UNITÉ DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION RELATIVE À L'ÉTENDUE DE LA RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08L91/06 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08L C08K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	COSTA HELSON MOREIRA DA ET AL: "Thermal analysis of the sulfur vulcanization", JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY, KLUWER, DORDRECHT, NL, vol. 129, no. 2, 27 février 2017 (2017-02-27), pages 755-766, XP036271213, ISSN: 1388-6150, DOI: 10.1007/S10973-017-6199-2 [extrait le 2017-02-27] * abrégé; page 756, col.1, alinéa 4-col.2, alinéa 1; figures 2-5 * ----- -/--	1-30
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
° Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée		Date d'expédition du rapport de recherche de type international
20 juin 2023		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Pellegrini, Paolo

C.(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	ALAM MD NAJIB ET AL: "Advances in Rubber Compounds Using ZnO and MgO as Co-Cure Activators", POLYMERS, vol. 14, no. 23, 1 décembre 2022 (2022-12-01), page 5289, XP093055974, CH ISSN: 2073-4360, DOI: 10.3390/polym14235289 * abrégé * -----	1-30



OPINION ÉCRITE

Dossier N° SN83032	Date du dépôt(jour/mois/année) 29.12.2022	Date de priorité (jour/mois/année)	Demande n° BE202206113
Classification internationale des brevets (CIB) INV. C08L91/06			
Déposant SOCIETE INDUSTRIELLE LIEGEOISE DES OXYDES			

La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- ☒ Cadre n° I Base de l'opinion
- ☐ Cadre n° II Priorité
- ☐ Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- ☐ Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention
- ☒ Cadre n° V Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- ☐ Cadre n° VI Certains documents cités
- ☐ Cadre n° VII Irrégularités dans la demande
- ☐ Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

Formulaire BE237A (feuille de couverture) (Juillet 2022)	Examineur Pellegrini, Paolo
--	--------------------------------

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE202206113

Cadre n° I Base de l'opinion

1. Cette opinion a été établie sur la base des revendications déposées avant le commencement de la recherche.
2. En ce qui concerne **la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande, la présente opinion a été effectuée sur la base d'un listage des séquences
 - a. ☐ faisant partie de la demande telle que déposée.
 - b. ☐ remis postérieurement à la date du dépôt aux fins de la recherche,
☐ accompagné d'une déclaration selon laquelle le listage des séquences ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée.
3. ☐ En ce qui concerne la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés divulguées dans la demande, la présente opinion a été effectuée dans la mesure où une opinion valable pouvait être formulée en l'absence d'un listage des séquences conforme à la norme ST.26 de l'OMPI.
4. Commentaires complémentaires :

Cadre n° V Opinion motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui :	Revendications	2, 3, 5, 14, 15, 19-23, 26, 27, 30
	Non :	Revendications	1, 4, 6-13, 16-18, 24, 25, 28, 29
Activité inventive	Oui :	Revendications	
	Non :	Revendications	1-30
Possibilité d'application industrielle	Oui :	Revendications	1-30
	Non :	Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Ad point V

Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle ; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Il est fait référence aux documents suivants :

D1: da Costa et al., J Therm Anal Calor (2017) 129: 755-766

D2: Alam et al., Polymers 2022, 14, 5289

2. Les revendication **1, 4, 6-13, 16-18, 24-25, 28 et 29** ne sont pas nouvelles:

D1 (abrégé; page 756, col.1, alinéa 4-col.2, alinéa 1; figures 2-5) divulgue une composition activatrice de vulcanisation obtenue par mélange (à température ambiante) de : 50 %, 33 % ou 25 % en poids d'oxyde de zinc (ZnO) ; et 50 %, 33 % ou 25 % en poids d'huile de lin ou d'huile d'arachide.

3. La revendication **30** n'est pas inventive par rapport à **D1**, parce que l'identification des proportions de polymère vulcanisable, agent vulcanisant et composition activatrice de vulcanisation appartient à l'activité de routine de l'homme du métier, et aucun effet technique surprenant ne semble être associé avec les proportions revendiquées.

4. Les revendications dépendantes **2, 3, 5, 14, 15, 19-23, 26 et 27** ne semblent pas contenir de caractéristiques supplémentaires qui satisfassent aux exigences de l'activité inventive, parce que toutes les caractéristiques de ces revendications sont conventionnelles dans le domaine technique considéré et appartient à l'activité de routine de l'homme du métier. En particulier, **D2** (abrégé) divulgue qu'on peut substituer partiellement l'oxyde de zinc avec l'oxyde de magnésium dans une composition activatrice de vulcanisation (pour diminuer la toxicité).