

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 731**

51 Int. Cl.:
C01G 9/02 (2006.01)
C01G 9/00 (2006.01)
C09C 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03773936 .4**
96 Fecha de presentación: **24.09.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1546039**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.06.2005**

54 Título: **Óxido de cinc en forma de polvo con colabilidad mejorada, procedimiento de preparación del mismo y su utilización en polímeros**

30 Prioridad:
25.09.2002 BE 200200557

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.03.2012

73 Titular/es:
**SOCIETE INDUSTRIELLE LIEGEOISE DES
OXYDES SA
144, RUE JOSEPH WAUTERS
4480 ENGIS, BE**

72 Inventor/es:
**GUIDI, Tomizio y
POLART, Jules**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 377 731 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Óxido de cinc en forma de polvo con colabilidad mejorada, procedimiento de preparación del mismo y su utilización en polímeros.

5 La presente invención se refiere a compuestos oxigenados de cinc en forma de polvo, con colabilidad mejorada, a su procedimiento de fabricación y a su utilización en los sectores de los polímeros, en particular de los elastómeros.

En el conjunto del texto siguiente, por compuestos oxigenados de cinc se entienden los óxidos, hidróxidos, carbonatos o hidroxicarbonatos de cinc y sus derivados.

10 El óxido de cinc se utiliza en sectores muy variados, tales como los de los esmaltes, varistores, aceites, pinturas, reactivos diversos para los polímeros, tanto plásticos como elastómeros, e incluso en la alimentación animal. Para estas múltiples aplicaciones se presenta bajo diferentes formas, generalmente bajo el aspecto de polvo.

En el sector específico de los elastómeros, el óxido de cinc se emplea especialmente como catalizador complejante de la reacción de vulcanización durante la reticulación de los elastómeros, o como carga semireforzante:

15 - como catalizador de la reacción de reticulación (es decir creación de una red en forma de puente tridimensional gracias a un agente de vulcanización, tal como azufre), el óxido de cinc se combina con el ácido esteárico para formar un complejo activador soluble en la goma, el cual se une al agente de vulcanización para permitir la fijación de las cadenas macromoleculares del elastómero; los mecanismos de acción son fugaces (complejos poco estables) y/o mal definidos en el caso de variaciones de ciertos parámetros (tipo de óxido de cinc, superficie específica, etc.);

20 - como cargas, del mismo modo que otros productos pulverulentos (negro de carbón, greda, caolines, talco, etc.) permite conferir al producto propiedades específicas (conductibilidad, mejora de la resiliencia, etc.).

Los parámetros físico-químicos del óxido de cinc permiten influir sobre el comportamiento del producto en la mayoría de las aplicaciones. Con el fin de cuantificar las diferencias entre los diversos óxidos de cinc, los productores utilizan corrientemente parámetros físico-químicos que permiten su clasificación, especialmente:

25 - LA BET expresada en m^2/g de producto (indicativo de la superficie específica)

- Los contenidos residuales en metales pesados (indicativos de la pureza).

30 El valor de la superficie específica BET medida corresponde a la superficie accesible del producto para un compuesto químico dado. Esta superficie varía según la naturaleza (gas o líquido) del disolvente utilizado para la medición y es, por tanto, un valor indicativo. En general, se admite que los productos con BET elevada tienen una actividad química de superficie, mejorada (reactividad), pero una dispersión difícil. Comercialmente, existen actualmente óxidos de cinc cuya superficie específica BET varía en un amplio margen de valores, entre $0,5 m^2/g$ y $100 m^2/g$ aproximadamente.

Considerándose la superficie específica como una variable particularmente influyente en la reactividad del ZnO, los fabricantes utilizan diferentes métodos de síntesis que permiten obtener óxidos de naturalezas físicas diferentes, en función de su ulterior aplicación.

35 Uno de los procedimientos de fabricación es el procedimiento denominado "húmedo" (wet process). Abarca dos fases principales:

Fase 1: La reacción de SO_2 sobre cinc metálico, en presencia de agua, produce ZnS_2O_4 y va seguida de una precipitación por medio de un agente alcalino (NaOH) para dar un precipitado de óxido de cinc o de hidróxido de cinc, que a continuación se filtra y después se lava.

40 Es durante la reacción de precipitación cuando en un primer tiempo es posible dominar la BET del producto (especialmente en función de la velocidad de precipitación, de la naturaleza del agente alcalino, de la concentración de los productos, etc). En efecto, las condiciones de obtención de la torta de óxido de cinc o de hidróxido de cinc rigen la naturaleza final del producto (forma de las partículas, su superficie específica, etc.). Estos parámetros se podrán modificar todavía durante los tratamientos ulteriores, pero lo esencial de las características específicas clásicas proceden de esta primera fase reactiva compleja.

45 Fase 2: en esta fase se efectúa la calcinación del hidróxido de cinc o del óxido de cinc, o el secado del óxido procedente de la torta de filtración, óxido que a continuación se acondiciona en sacos o en tolvas.

El secado se puede efectuar:

- o bien en hornos rotativos, en donde el producto está en contacto directo con la llama o con las paredes calientes del horno dando lugar a granulados gruesos muy duros, que requieren ser triturados a continuación, antes de su utilización. El óxido de cinc así obtenido presenta frecuentemente una baja superficie específica.

- 5
- o bien aspirando la torta de filtración, densa y compacta, en una corriente de aire caliente, según un procedimiento denominado "flash". El producto obtenido es un polvo muy fino que presenta a veces aglomerados que requieren un triturado antes de la dispersión.

La elección del procedimiento de secado y de sus parámetros (temperaturas, velocidad de los fluidos, tipo de instalación, etc.) permiten la obtención de productos específicos.

- 10
- Sin embargo, estas técnicas de secado conducen a óxidos de cinc que poseen una colabilidad mediocre, presentando frecuentemente aglomerados, así como un aumento de peso durante su almacenamiento. Estos aglomerados son, además, perjudiciales para una buena incorporación de dichos óxidos en los elastómeros, pero también durante su transporte, en donde atascan frecuentemente las canalizaciones.

- 15
- Se conoce también un procedimiento de fabricación de óxido de cinc y de carbonato de cinc en polvo que comprende un secado por pulverización del polvo en un gas caliente, con ayuda de un disco rotativo (véase documento FR-A-2641268), lo que da lugar a un polvo con partículas extremadamente finas, que presentan una colabilidad mediocre.

- 20
- De manera sorprendente, los inventores han descubierto que utilizando para el secado de compuestos oxigenados de cinc y, en particular del óxido de cinc, un procedimiento de atomización, y regulando con precisión ciertos parámetros de funcionamiento, se podía obtener un compuesto oxigenado de cinc con colabilidad y dispersabilidad mejoradas y con buena reactividad, sin alterar su superficie específica.

- 25
- La presente invención se refiere por tanto a un compuesto oxigenado de cinc en forma de microsferulas, caracterizado porque presenta un índice Flodex inferior a 15, preferentemente inferior a 10, presentando las microsferulas un D_{50} (tamaño que corresponde a 50% de la curva de reparto granulométrico acumulado) comprendido entre aproximadamente 50 y 200 μm .

El índice Flodex es un ensayo que permite medir la facilidad de fluencia de los polvos. El aparato utilizado es un recipiente, en el cual se coloca el polvo a ensayar y cuya base consiste en un diafragma de abertura calibrada, a través del cual se observa si dicho polvo presenta fluencia. Mediante ensayos sucesivos se determina el diámetro mínimo para el cual este polvo fluye libremente. Este diámetro (en milímetros) corresponde al índice Flodex.

- 30
- Un índice muy bajo (inferior a 15, incluso inferior a 10) indica por tanto un producto con colabilidad muy elevada, denominado aquí "Free-Flowing" (fluencia libre). Las notables ventajas que se derivan de ello son especialmente:

- una introducción en sacos, facilitada;
 - una mejora de las condiciones de dosificación en los sistemas semiautomáticos y automáticos, principalmente en lo referente a la reproductibilidad, las velocidades de dosificación, la supresión de atascos y de efectos de formación de terrones;
 - la supresión de estancamientos de polvo en los codos de canalización, por ejemplo durante su transporte neumático;
 - la limitación de la emisión de finos durante diversas manipulaciones (por ejemplo durante la dosificación, el llenado de recipientes, etc.) lo que reduce notablemente los problemas ligados a la seguridad, al medio ambiente, así como a las pérdidas de producto.
- 35
- 40

De manera preferida, la densidad aparente de los compuestos oxigenados de cinc en polvo según la invención es superior a aproximadamente 0,8. Además, presentan ventajosamente un índice de compresibilidad [(densidad tasada - densidad aparente) x 100 / densidad tasada] inferior a aproximadamente 20%, de preferencia inferior a aproximadamente 15% y está comprendido ventajosamente entre aproximadamente 10 y 12%.

- 45
- Así, el compuesto oxigenado de cinc en polvo se puede almacenar durante un largo periodo (al menos un año) sin que presente aglomerados ni fenómenos de formación de terrones.

Los compuestos oxigenados de cinc se seleccionan preferentemente entre un óxido de cinc, un hidróxido de cinc, un carbonato de cinc, un hidroxicarbonato de cinc o una mezcla de éstos.

- 50
- La presente invención se refiere igualmente a un procedimiento de preparación del compuesto oxigenado de cinc anteriormente citado, caracterizado porque consiste en inyectar por medio de una boquilla una suspensión acuosa de dicho compuesto oxigenado de cinc, la cual presenta un contenido en materiales sólidos de 25 a 70% en peso,

- bajo una presión de aproximadamente 10 a 100 bar, al interior de una cámara de atomización, en una corriente de gas que entra a una temperatura de aproximadamente 250 a 800 °C y que sale a una temperatura de aproximadamente 50 a 300°C.
- 5 La suspensión acuosa del compuesto oxigenado de cinc con 25 a 70% en peso de materiales sólidos, preferentemente 35 a 60% en peso, es suficientemente fluida para ser pulverizada (atomizada) por una boquilla.
- De preferencia, el contenido en materiales sólidos en la suspensión acuosa está comprendido entre 40 y 45% en peso.
- 10 La técnica de secado según la invención permite el aporte de ciertos aditivos a la suspensión y permite obtener una perfecta homogeneización en el seno del producto. En particular, si se desea aumentar el contenido en materiales sólidos hasta 45-70% en peso, puede ser ventajoso añadir un agente dispersante y estabilizante de dicha suspensión, tal como un poliacrilato.
- La corriente gaseosa puede ser aire, nitrógeno o cualquier gas adecuado (procedente de un reciclado, por ejemplo de un procedimiento de combustión). Preferentemente, la corriente de gas es una corriente de aire.
- 15 A la salida de la cámara de atomización la temperatura del gas está comprendida ventajosamente entre 90 y 220°C y, de preferencia, aproximadamente entre 105 y 170°C.
- El tiempo de permanencia en la cámara de atomización no pasa de 10 segundos y preferentemente es próxima a 4 a 5 segundos.
- La superficie específica BET del producto obtenido puede llegar hasta 150 m²/g, ventajosamente es inferior a 100 m²/g y, preferentemente, inferior a 50 m²/g.
- 20 El procedimiento según la invención, denominado de atomización, es un proceso de secado que permite conservar la integridad de las propiedades físico-químicas (especialmente la superficie específica) de la partícula después de la reacción de precipitación, al tiempo que modifica la estructura macroscópica del producto favoreciendo la formación de microesférulas con estrecho reparto granulométrico. Efectivamente, resulta que las microesférulas presentan un D₅₀ (tamaño correspondiente a 50% de la curva de reparto granulométrico acumulado) comprendido entre
- 25 aproximadamente 50 y 200 µm, ventajosamente entre aproximadamente 50 y 100 µm y, preferentemente entre aproximadamente 70 y 90 µm.
- Con objeto de obtener un reparto estrecho de la granulometría de las partículas, para la introducción de la suspensión del compuesto oxigenado de cinc en la cámara de atomización se prefiere una boquilla de inyección a un disco giratorio.
- 30 Efectivamente, para obtener partículas más gruesas con un disco giratorio, es necesario reducir su velocidad de rotación. Las gotitas proyectadas son entonces demasiado gruesas para que se sequen antes de alcanzar las paredes de la cámara y provocan deposiciones sobre estas últimas.
- En la presente invención, en combinación con la regulación de la presión, la elección del diámetro de salida del inyector (por ejemplo entre 0,8 y 6 mm) permite variar el tamaño deseado de las microesférulas entre
- 35 aproximadamente 50 y 100 µm, al tiempo que a continuación provoca en ellas un estrecho reparto granulométrico.
- De manera ventajosa, la presión de inyección está comprendida aproximadamente entre 15 y 80 bar. La boquilla utilizada es preferentemente un inyector con cámara de turbulencia.
- 40 El compuesto oxigenado de cinc obtenido por el procedimiento según la invención no presenta formación de terrones y permite obtener una fluencia de tipo "micro-bolas" que hace que el producto sea muy fácilmente vehiculado por vías neumáticas sin atascar las canalizaciones.
- Esto es una importante ventaja para la utilización de los compuestos oxigenados de cinc según la invención en las mezcladoras industriales con migración neumática de los ingredientes pulverulentos, así como para su utilización en matrices de polímeros evitando la formación de aglomerados indivisibles durante la fase de mezclado.
- 45 Estas ventajas se han podido poner de manifiesto más particularmente durante la vulcanización de los elastómeros. Así, se ha comprobado una mejor dispersión, especialmente del hidroxicarbonato de cinc y del óxido de cinc en matrices de caucho con tiempos de mezclado reducidos, y una mejor reproducibilidad (que se traduce en los parámetros tales como tasa de reticulación, resistencia a la rotura y al alargamiento), así como una tasa de engrasamiento de los moldes claramente reducida, que permite utilizar estos productos durante un tiempo más largo. Además, después del almacenamiento se ha comprobado la ausencia de eflorescencias blanquecinas,
- 50 frecuentemente presentes en la superficie del caucho con los óxidos de cinc del estado anterior de la técnica.

Esta mejor dispersión se debe al hecho de que las microesférulas están constituidas en realidad por partículas unitarias más pequeñas, que tienen un D_{50} comprendido entre aproximadamente 1 y 20 μm , ventajosamente entre 1 y 15 μm , sin aglomerante.

5 Durante la incorporación del compuesto de cinc en la matriz de elastómero, o de la suspensión en un líquido (agua, por ejemplo), las microesférulas se desagregan, dando lugar a esas partículas unitarias más pequeñas, pero que poseen una superficie específica BET no modificada.

10 Para el óxido de cinc, estas partículas unitarias presentan un D_{50} más bien comprendido entre aproximadamente 1 y 10 μm , preferentemente entre 1 y 5 μm , o incluso entre aproximadamente 1 y 3 μm . Para el hidroxicarbonato de cinc, las dimensiones (D_{50}) de estas partículas unitarias están comprendidas aproximadamente entre 1 y ~~20~~, preferentemente entre 1 y 15 μm .

No obstante, se podría añadir al compuesto oxigenado de cinc un aglomerante, tal como un poliol, para aglomerar mejor entre sí las partículas unitarias que forman la microesférula. Sin embargo, tal aglomerante no es necesario en la invención y permite que no se "polucione" el material en el cual se incorporarán las microesférulas (elastómeros,...).

15 Los compuestos oxigenados de cinc según la presente invención, los cuales se pueden producir por el procedimiento descrito anteriormente, encuentran una utilización interesante durante la reticulación de los polímeros, en particular durante la vulcanización del elastómero.

Estos compuestos también se pueden utilizar como pigmentos o cargas, por ejemplo en pinturas, vidrio o cerámicas.

20 La presente invención se va a ilustrar mediante ejemplos no limitativos, en referencia a las figuras anexas, en las cuales:

la Figura 1 es un esquema que presenta el dispositivo que permite la realización del procedimiento según la invención,

las Figuras 2a, 2b y 2c muestran el reparto granulométrico de varios tipos de óxido de cinc,

25 la Figura 3 presenta curvas que muestran la frecuencia de aparición de las partículas en función de su sección en cortes de matrices de caucho que incorporan diversos ZnO,

la Figura 4 es una gráfica que presenta la resistencia al alargamiento de piezas de caucho, en las cuales se han incorporado diferentes óxidos de cinc,

30 la Figura 5 es una gráfica que presenta la resistencia a la ruptura de piezas de caucho, en las cuales se han incorporado diferentes óxidos de cinc,

la Figura 6 es una gráfica que presenta la tasa de reticulación y las tendencias de reversión de matrices de caucho, en las cuales se han incorporado diferentes óxidos de cinc,

35 la Figura 7 es una gráfica que muestra la velocidad de engrasamiento de los moldes que sirven para la fabricación de piezas de caucho que incorporan diferentes óxidos de cinc.

Ejemplo 1: Dispositivo

40 Un dispositivo que permite realizar el procedimiento según la invención, presentado en la Figura 1, el cual comprende una cámara cilíndrica de atomización 1 con fondo cónico, en la cual circula una corriente de aire caliente. El aire entrante atraviesa previamente un filtro 2 y un quemador 3 que permite su precalentamiento, y penetra a una temperatura de 550°C en la parte superior de la cámara de atomización 1 a través de un distribuidor de aletas 4. El caudal de aire durante los ensayos era del orden de 700 N³/h.

45 La alimentación en óxido de cinc se efectúa por la canalización 5 por medio de una bomba, en forma de una suspensión acuosa que contiene de 40 a 45% en peso de ZnO preparada en un mezclador-dispersor 12. Esta suspensión se introduce con un caudal de aproximadamente 80-100 litros por hora y bajo una presión de 20 a 30 bar, mediante una boquilla 6 dispuesta en el centro de la cámara 1. Esta suspensión es pulverizada (atomizada) y secada en algunos segundos en la corriente de aire caliente.

50 Las partículas de ZnO obtenidas caen en la parte inferior de la cámara, de donde se recogen y se evacúan por la válvula 7 para, por ejemplo, su introducción inmediata en sacos. En este nivel, se recogen entre 85 y 90% del óxido de cinc FF (Free Flowing), en forma de esférulas con diámetro medio comprendido entre 70 y ~~100~~, las cuales

5 comprenden menos de 0,5% de agua residual. Las partículas más finas se evacúan en el aire que sale de la cámara por la canalización 8 bajo la acción de aspiración de un ventilador 9. A continuación, éstas se separan del aire que sale, por ejemplo en un ciclón 10, y se recuperan por la válvula 11 para ser recicladas eventualmente a nivel de la preparación de la suspensión en el dispersador 12. Así, aproximadamente 10 a 15% en peso de finos (polvo no aglomerado en forma de esférulas) se separan inmediatamente de las esférulas de óxido de cinc constituyendo el ZnO FF de la invención y se reciclan.

El aire se filtra mediante un filtro de manga 13 antes de abandonar el circuito. Las partículas eventualmente recuperadas en esta fase se recogen a nivel de la válvula 14 y se pueden reciclar igualmente hacia el dispersador 12 (siguiendo la línea de trazos).

10 La boquilla 6 utilizada puede ser un inyector del tipo que posee una cámara de turbulencia (tipo Delavan SDX) con diámetro de salida 1,62 mm en el ejemplo presentado, o una boquilla de dos fluidos en la cual la energía se aporta por el aire comprimido que permite obtener grados de pulverización muy altos y, por tanto, polvos muy finos.

La tabla 1 siguiente presenta los resultados de análisis de dos series de óxido de cinc secados por el procedimiento de atomización según la invención por medio del dispositivo descrito anteriormente.

15 El ZnO nº 1 es un producto procedente directamente de la torta de filtración del procedimiento de preparación denominado "húmedo".

El ZnO nº 2 es un óxido de zinc obtenido por calcinación.

Estos dos óxidos fueron suspendidos en agua (40-45%) y sometidos al procedimiento según la invención en un dispositivo tal como el presentado en el ejemplo 1.

20

Tabla 1

	ZnO nº 1	ZnO nº 2
Superficie BET (m ² /g)	38	7,2
Toma de aceite		
ml/100 g	51,5	40,8
Par máx. (mNm)	360	180
Colabilidad		
Índice Flodex (mm)	5	5
Densidad		
aparente	0,893	1,128
tasada	1,010	1,263
Índice de compresibilidad	11,6	10,7
Granulometría		
Rechazos acumulados (%) 212 µm	0,4	0,2
106 µm	66,4	56,3
75 µm	87,6	81,4
45 µm	97,8	96,4
32 µm	99,7	99,4
Pasante 32 µm	0,3	0,6
Rechazo húmedo (%) 45 µm	< 0,1	< 0,1
Composición química		

H ₂ O a 105°C (%)	0,24	0,08
ZnO (%)	95,6	98,2
S _{total} (%)	1,1	0,39
S _{sulfuro} (%)	0,65	0,09
S _{sulfato} (%)	0,21	0,37
Cu (ppm)	3,3	3,0
Mn (ppm)	0,8	0,7
Pb (ppm)	15	16
Cd (ppm)	< 0,5	< 0,5

Ejemplo 2: Comparación de las características fisico-químicas de varios ZnO

La tabla 2 siguiente, asociada a las Figuras 2a a 2c, permite comparar las características fisico-químicas de óxidos de cinc secados por procedimientos diferentes:

- 5
- el procedimiento térmico clásico ZnO CR
 - el procedimiento denominado “spin flash” ZnO HR 30
 - el procedimiento de atomización según la invención ZnO FF (Free Flowing).
 - un óxido de cinc secado por un procedimiento “flash”

Tabla 2

	a	B	d	C	
Ejemplos ZnO	ZnO CR	ZnO HR 30	ZnO	ZnO FF	
Procedimiento de secado	térmico	Spin flash	flash	atomización	
BET (m ² /g)	5	46 (20-50)	43	47 (40-45)	
Toma de aceite (ml/100 g)	35	55	49	57	
Índice Flodex (mm)	36	34	30	9	
D10	0,15	0,73	0,73	0,79**	60,1*
D50	0,78	2,95	3,18	3,85**	79,1*
D99	28,36	23,45	33,2	32,75**	95,1

10

* antes de la dispersión

** 15 min después de la dispersión (aquí en agua)

Los valores D representan el tamaño de las partículas (en µm) correspondientes respectivamente a 10, 50 y 99% de la curva de reparto acumulado, por medida láser.

- 15 Después de la dispersión en agua se encuentra ZnO FF (c) con tamaños de partículas que son comparables a los de otros productos conocidos, sin tener que ser sometidos a operaciones mecánicas tales como la molienda (compárese también el gráfico de la Figura 3).

Ejemplo 3: Incorporación de diversos ZnO en matrices de caucho sólidas

5 En una mezcladora de cilindros calentada a 150°C (temperatura de referencia), el polímero se calienta primeramente durante 2 minutos, después se introducen simultáneamente el óxido de cinc y el ácido esteárico. La mezcladura se continúa durante 5 minutos antes de prensar la mezcla en una prensa de platos durante dos minutos a 150°C. Se preparan cortes finos (50 na nómetros de espesor) por ut ramicometría a -130°C con a yuda de u na cu chillad e diamante, a ntes de se r d epositados sobre u na r ejilla d e co bre c on objeto d e s u observación al m icroscopio electrónico de transmisión (TEM). Se midió el área de la sección de las partículas observables sobre el corte de la muestra.

Los componentes y las cantidades empleadas eran las siguientes:

- 10
- para 100 partes en peso de polímero (caucho sólido):
 - 15 partes en peso de ZnO (CR, HR30 o FF que tiene las propiedades presentadas en la Tabla 2, presentando el ZnO Activo Bayer un índice Flodex > 36 y una superficie específica BET del orden de 45 m²/g)
 - 3 partes en peso de ácido esteárico.

15 Para este ensayo, las proporciones de ZnO y de ácido esteárico fueron aumentadas con relación a las proporciones clásicas (5 partes de ZnO y 1,5 a 2 partes de ácido esteárico) de manera a poder observar visiblemente los comportamientos en la matriz de caucho.

20 La Figura 3 presenta las comparaciones de los resultados del análisis de las imágenes para estos tres óxidos: la frecuencia en función del área μm^2 de la sección de las partículas observables sobre el corte. Estas curvas muestran principalmente que el ZnO según la invención (ZnO FF secado por atomización) presenta, después de la incorporación en la matriz de caucho, menos partículas gruesas que el ZnO CR (secado por un procedimiento térmico clásico): se puede ver efectivamente una disminución importante del pico alrededor de 0,02 μm^2 . Los perfiles de la curvas del ZnO FF y del ZnO HR30 son similares.

25 No obstante, en la mezcla elastómera el número de partículas pequeñas es más elevado para el ZnO FF, lo que significa que la reacción de página 1 l ínea 14 de los productos entre sí es más completa y, por consiguiente, las tasas de ZnO habitualmente utilizadas se pueden disminuir muy sensiblemente (es decir se pueden reducir de 5% a 2,5%, incluso hasta 1,5% en peso).

Ejemplo 4: Medidas de resistencias a la ruptura y al alargamiento.

30 Los ensayos de resistencias a la ruptura y al alargamiento se efectuaron según las normas ISO 37 = NF T46.002 = ASTM D 412 sobre muestras preparadas según el protocolo del ejemplo 3 anterior con cauchos NR (Natural Rubber, caucho natural). Las cantidades de los diferentes óxidos de cinc introducidas en las matrices eran de 3 partes (3 p) en peso o de 1,5 partes (1,5 p) en peso. Las propiedades mecánicas (resistencia a la ruptura, alargamiento...) fueron medidas antes y después de la exposición al aire durante 7 días a 100°C. Los resultados se presentan en las Figuras 4 y 5.

35 Estos resultados muestran mejores comportamientos frente al envejecimiento de los cauchos que contienen 3p y 1,5 p de ZnO FF según la invención.

Ensayos similares con matrices en EPDM (etileno propileno dieno monómero) presentaron mejoras más importantes.

Ejemplo 5: Tasa de reticulación y tendencia de reversión

40 En las muestras del ejemplo 4 se midieron gráficamente las tasas de reticulación (creación de "puentes" entre las cadenas de polímeros) sobre las curvas reométricas de las mezclas (curvas de reticulación) a 170°C, sobre un reómetro con rotor oscilante (tipo R 100). Se trata de la diferencia entre el par maxi (punto alto de la curva) y el par mini (punto bajo de la curva). Se expresa en "puntos".

45 En lo referente a la tendencia de reversión, se mide gráficamente el decrecimiento de la curva (en puntos) 6 minutos a partir del par maxi. Se ensaya así la densidad de puentes residual después de 6 minutos a la temperatura de vulcanización.

Resulta que con el ZnO FF según la invención, (compárese Figura 6), la reversión ha disminuido claramente, lo que permite evitar la utilización de productos adicionales con acción anti-reversión. La energía de activación de los puentes creados con el ZnO FF es por tanto superior a la de otros tipos de óxidos de cinc.

50 **Ejemplo 6:** Aptitud para el moldeo- limitación del engrasamiento

Los ensayos realizados sobre la utilización industrial del ZnO Free Flowing permitieron poner de manifiesto una mejora de la inyectabilidad de las mezclas, unida a una importante limitación de engrasamiento de los útiles.

5 La formulación se realiza a partir de caucho natural y de EPDM (proporciones de 70/30) para una pieza de válvula de descarga de agua. Se observan las huellas del molde (24 E aquí con 24 huellas) y se cuantifica la superficie mate (suciedad) sobre cada una de las huellas. El porcentaje expresado sobre la gráfica de la Figura 7 corresponde al porcentaje de la superficie total contaminada de las 24 piezas en función del tiempo; 100% indica que 100% de la superficie de las piezas está mate y el molde está totalmente engrasado.

En la Figura 7 se aprecia que el tiempo de utilización de los moldes se puede duplicar utilizando el óxido de cinc según la invención en relación con otros óxidos de cinc ensayados (HR30, CR, Bayer Aktiv).

REIVINDICACIONES

1. Compuesto oxigenado de cinc en forma de microesférulas constituidas por partículas unitarias más pequeñas y que presentan un índice Flodex inferior a 15, presentando las microesférulas un D_{50} (tamaño correspondiente al 50% de la curva de reparto granulométrico acumulado) comprendido entre 50 y 200 μm .
- 5 2. Compuesto oxigenado de cinc según la reivindicación 1, caracterizado porque presenta un índice Flodex inferior a 10.
3. Compuesto oxigenado de cinc según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque presenta un índice de compresibilidad [(densidad tasada – densidad aparente) x 100 / densidad tasada] inferior a 20%.
- 10 4. Compuesto oxigenado de cinc según la reivindicación 3, caracterizado porque presenta un índice de compresibilidad inferior a 15%.
5. Compuesto oxigenado de cinc según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque presenta una superficie específica B.E.T. inferior a 100 m^2/g .
6. Compuesto oxigenado de cinc según la reivindicación 5, caracterizado porque presenta una superficie específica B.E.T. inferior a 50 m^2/g .
- 15 7. Compuesto oxigenado de cinc según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las microesférulas presentan un D_{50} comprendido entre 50 y 100 μm .
8. Compuesto oxigenado de cinc según la reivindicación 7, caracterizado porque las microesférulas presentan un D_{50} comprendido entre aproximadamente 70 y 90 μm .
- 20 9. Compuesto oxigenado de cinc según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las microesférulas están constituidas por partículas unitarias más pequeñas que tienen un D_{50} comprendido entre aproximadamente 1 y 15 μm , sin aglomerante.
10. Compuesto oxigenado de cinc según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se elige entre un óxido de cinc, un hidróxido de cinc, un carbonato de cinc, un hidroxicarbonato de cinc o una mezcla de éstos.
- 25 11. Procedimiento de preparación del compuesto oxigenado de cinc según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque consiste en inyectar, mediante una boquilla (6), una suspensión acuosa de dicho compuesto oxigenado de cinc, la cual presenta un contenido en material seco de 25 a 70% en peso, bajo una presión de aproximadamente 10 a 100 bar, en el interior de una cámara de atomización (1), en una corriente de gas que entra a una temperatura de aproximadamente 250 a 800°C y que sale a una temperatura de aproximadamente 50 a 300°C.
- 30 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el contenido en materiales sólidos en la suspensión acuosa está comprendido entre 40 y 45% en peso.
- 35 13. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la suspensión acuosa presenta un contenido en materiales sólidos comprendido entre 45 y 70% en peso, y porque a dicha suspensión se añade un agente dispersante tal como un poliacrilato.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque la presión de inyección está comprendida entre aproximadamente 15 y 80 bar.
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado porque la temperatura del gas a la salida de la cámara de atomización (1) está comprendida entre aproximadamente 90 y 220°C.
- 40 16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque la temperatura del gas a la salida de la cámara de atomización (1) está comprendida entre aproximadamente 105 y 170°C.
17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, caracterizado porque el gas es aire.
18. Utilización del compuesto oxigenado de cinc según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, o producido según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, durante la reticulación de los polímeros.
- 45 19. Utilización según la reivindicación 18 durante la vulcanización del elastómero.
20. Utilización del compuesto oxigenado de cinc según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, o producido según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, como pigmento o carga, en pinturas, vidrios o cerámicas.

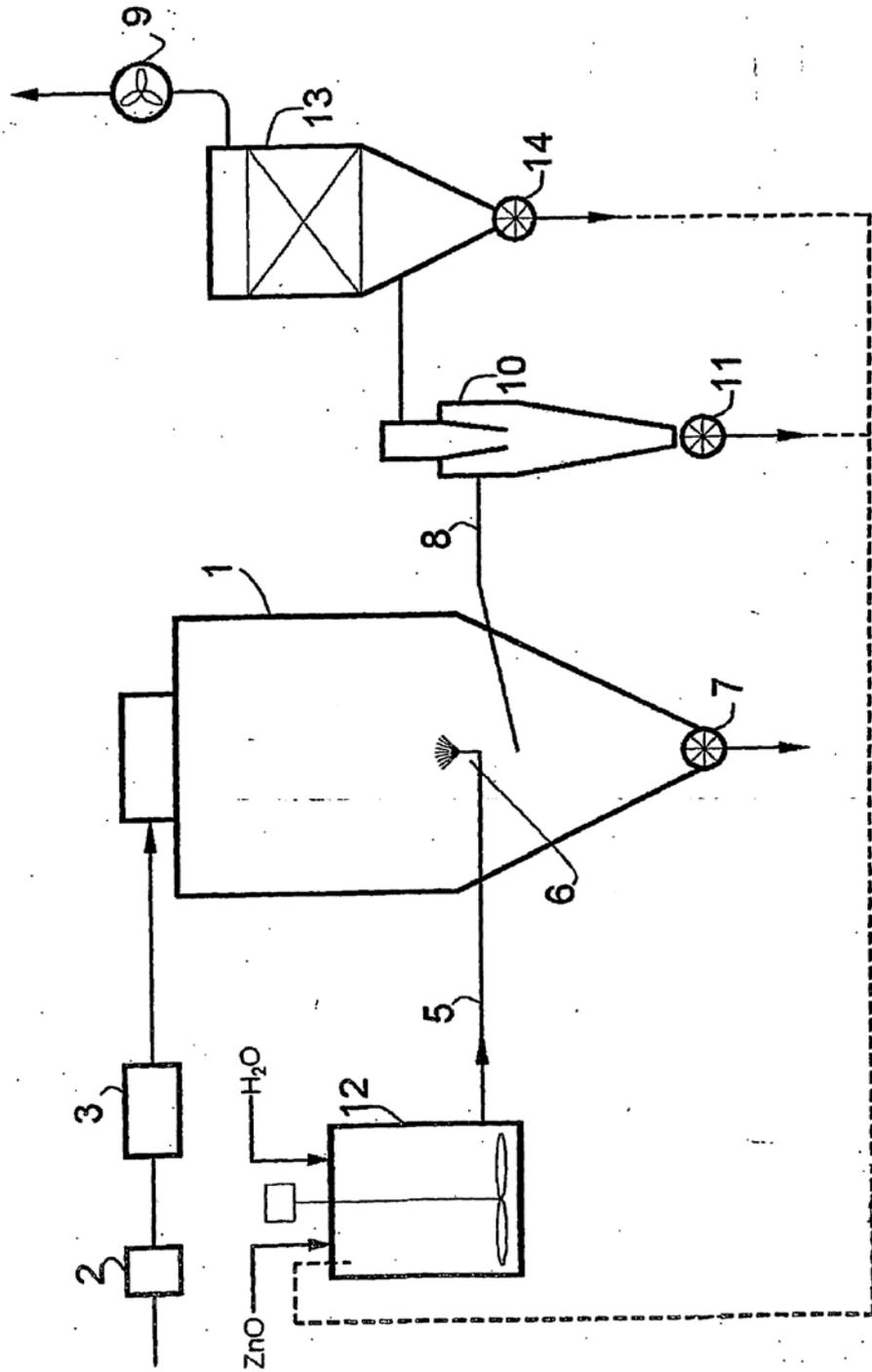
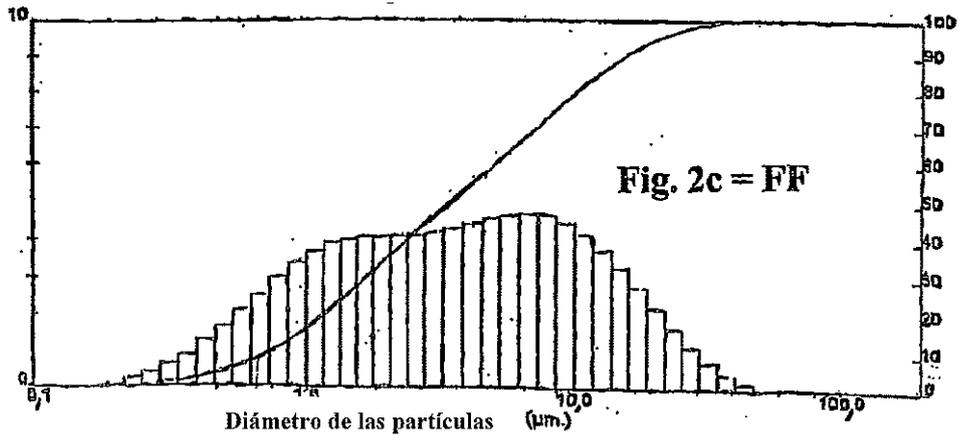
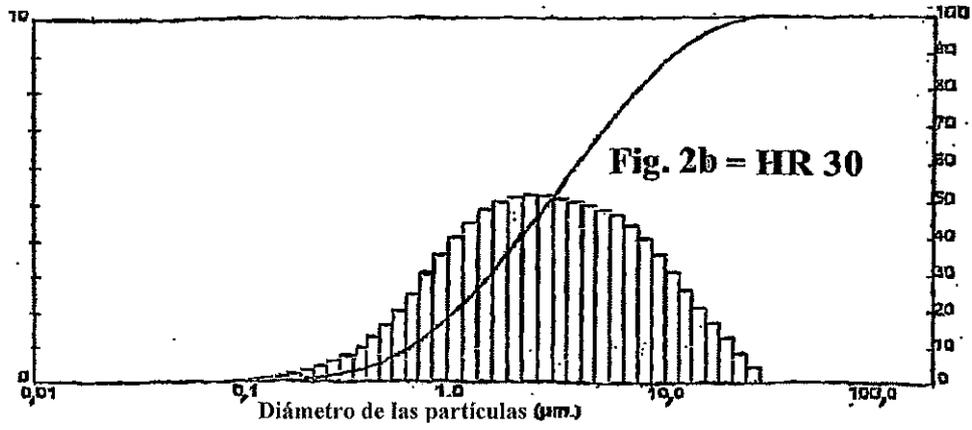
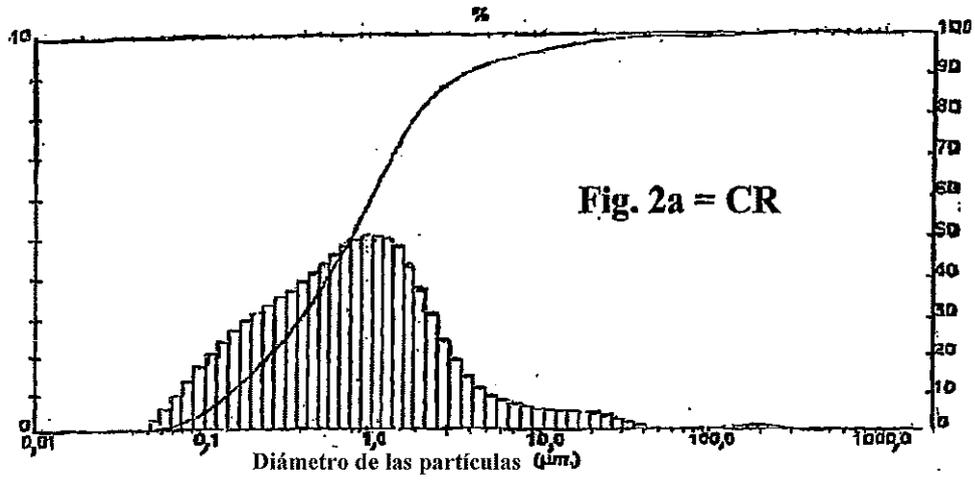


Fig. 1



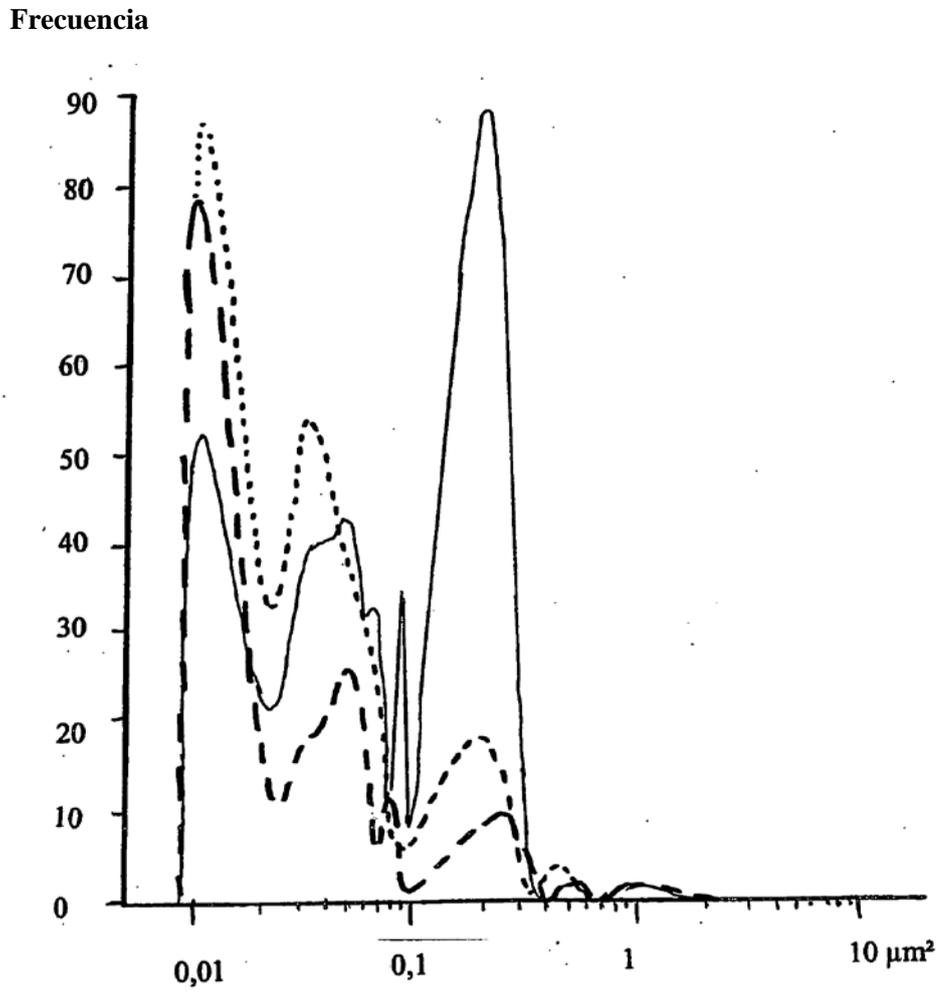
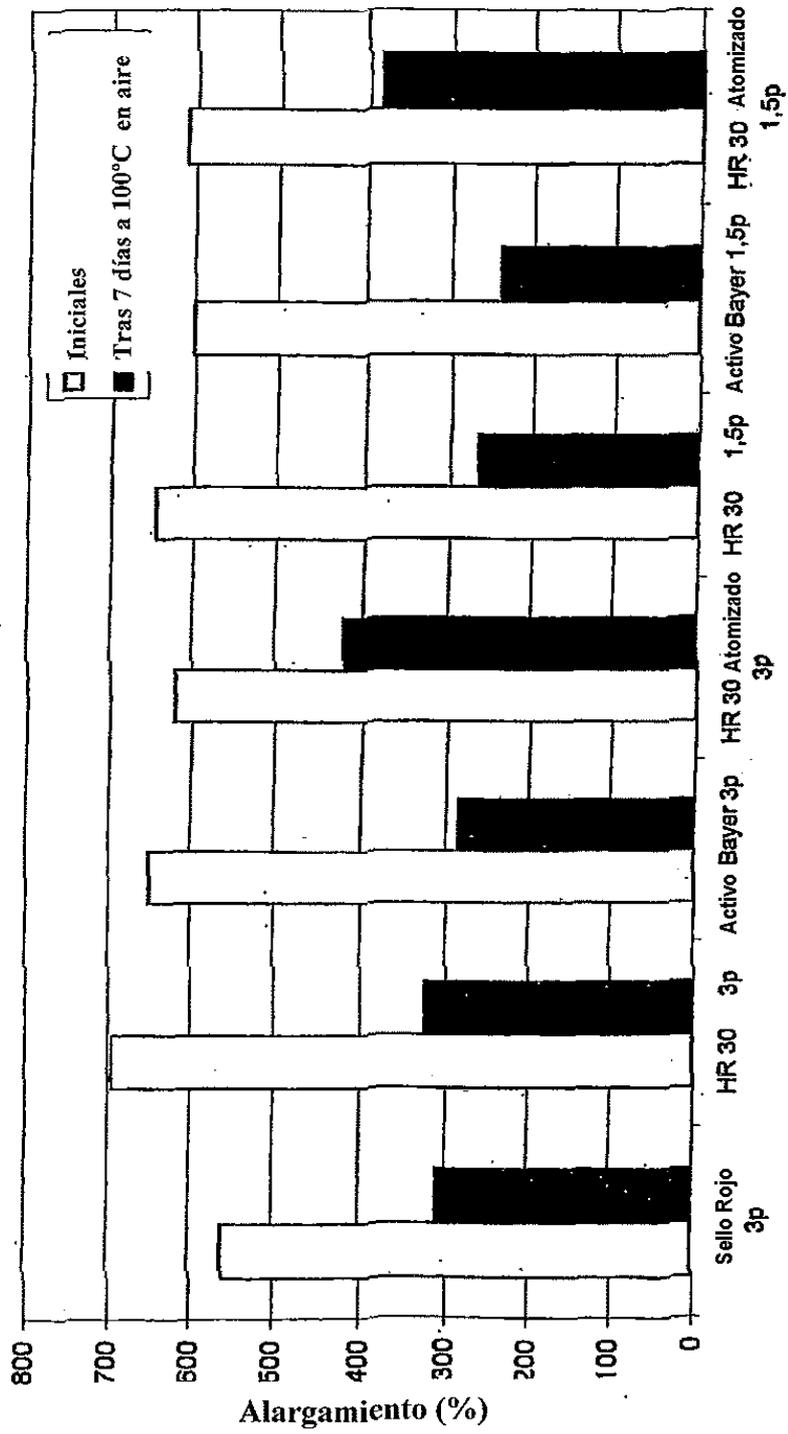


Fig. 3



Tipo y tasa de ZnO

Fig. 4

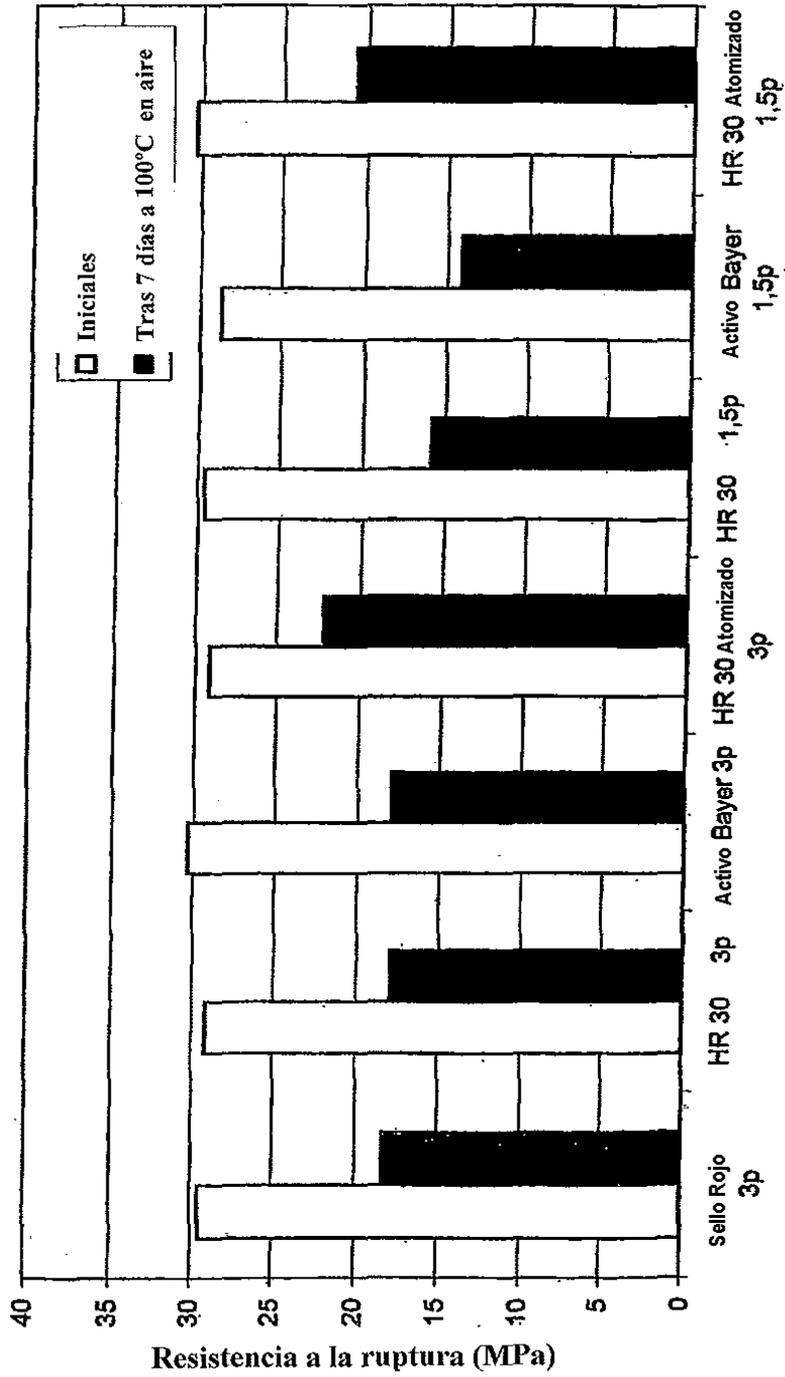
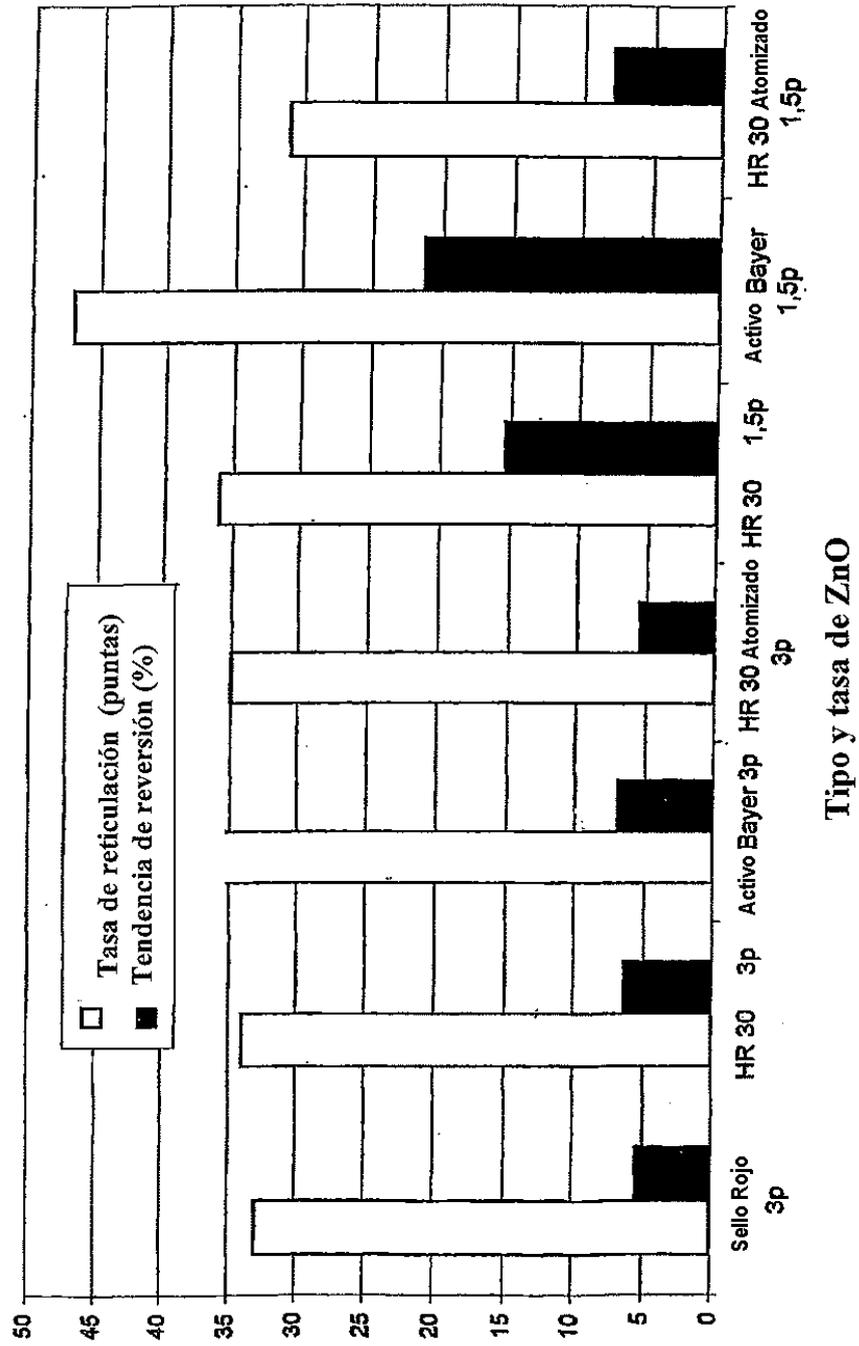


Fig. 5 Tipo y tasa de ZnO

Fig. 6



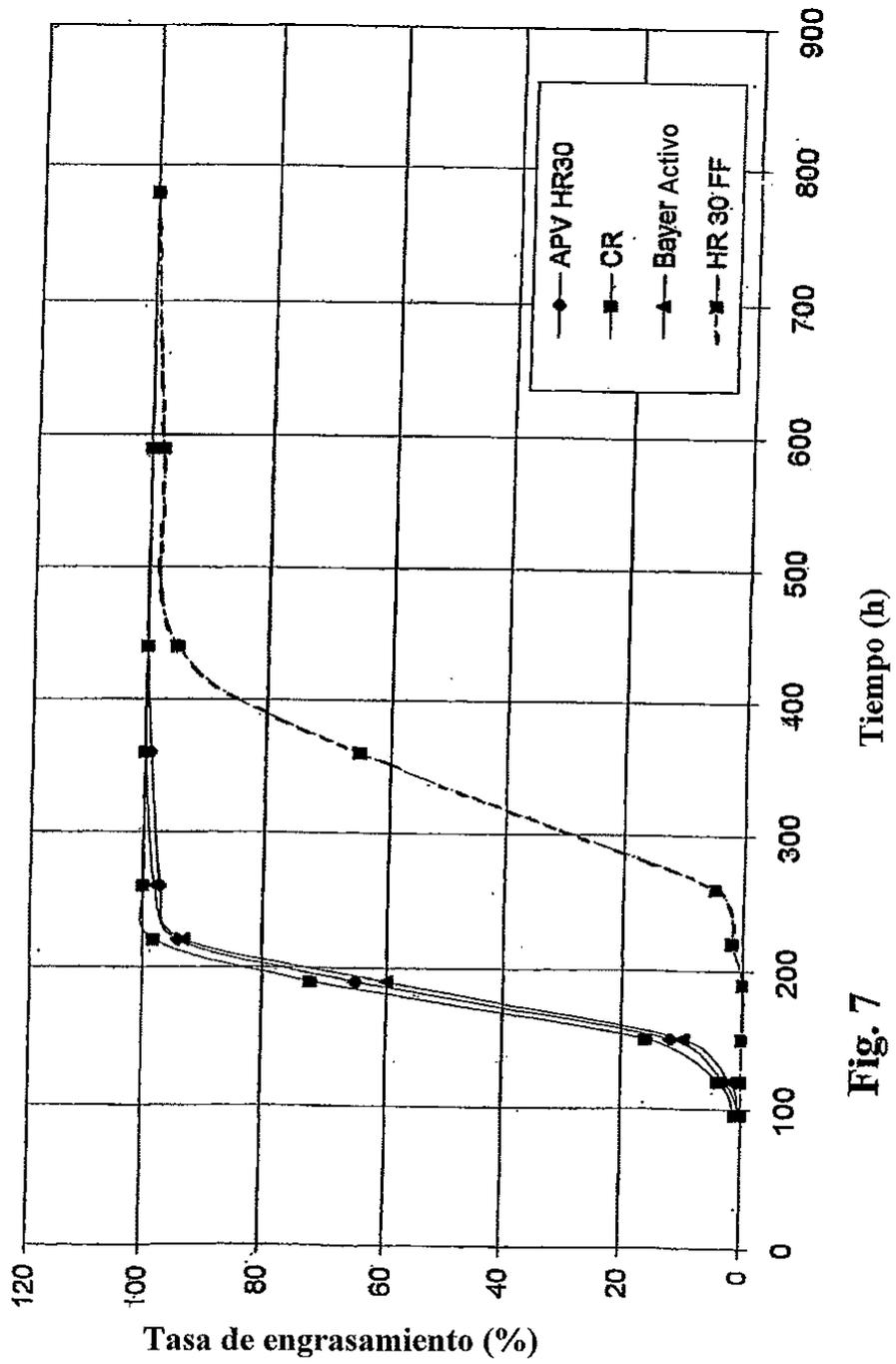


Fig. 7