

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 mai 2020 (14.05.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/094992 A1

(51) Classification internationale des brevets :

B29B 7/00 (2006.01) *C08C 3/00* (2006.01)
B29B 7/60 (2006.01) *B29B 7/42* (2006.01)
B29B 7/72 (2006.01) *B29B 7/82* (2006.01)
B29B 7/74 (2006.01) *B29K 7/00* (2006.01)
B29B 7/94 (2006.01)

MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2019/052646

(22) Date de dépôt international :

07 novembre 2019 (07.11.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR1860353 09 novembre 2018 (09.11.2018) FR

Publiée:

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

(71) Déposant : **COMPAGNIE GENERALE DES ÉTA-
BLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR] ; 23 place des
Carnes-Déchaux, 63000 CLERMONT-FERRAND (FR).

(72) Inventeur : **DUSSILLOLS, Jérôme** ; MANUFACTURE
FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, CBS/
CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FER-
RAND Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : **GANDON-PAIN, Sylvie** ; MANU-
FACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MI-
CHELIN, 23 place des Carnes-Déchaux, CBS/CORP/J/PI
- F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX
9 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,

(54) Title: METHOD FOR PROCESSING NATURAL RUBBER

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT D'UN CAOUTCHOUC NATUREL

(57) Abstract: Disclosed is a method for processing natural rubber in order to stabilise the natural rubber. According to the method, the natural rubber is introduced in the form of a wet coagulum into a worm gear machine, the worm gear machine being an extruder that comprises a sheath and that is equipped with an injection device that comprises one or more orifices opening in the sheath, referred to as injection points, and a hole die at the end of the screw, then a viscosity stabiliser is injected into the natural rubber via the injection device, the natural rubber is then compressed in the sheath at a temperature ranging from 130°C to 210°C, then subjected to adiabatic flash expansion at a differential pressure greater than or equal to 40 bars.

(57) Abrégé : Procédé de traitement d'un caoutchouc naturel pour stabiliser le caoutchouc naturel. Selon le procédé, le caoutchouc naturel est introduit sous la forme d'un coagulum humide dans une machine à vis sans fin, la machine à vis sans fin étant une extrudeuse qui comprend un fourreau et qui est équipée d'un dispositif d'injection qui comprend un ou plusieurs orifices débouchant dans le fourreau, dits points d'injection, et d'une filière à trous en bout de vis, puis un stabilisant de viscosité est injecté dans le caoutchouc naturel par l'intermédiaire du dispositif d'injection, le caoutchouc naturel est ensuite comprimé dans le fourreau à une température allant de 130°C à 210°C, puis soumis à une détente éclair adiabatique à une pression différentielle supérieure ou égale à 40 bars.



WO 2020/094992 A1

Procédé de traitement d'un caoutchouc naturel

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un caoutchouc naturel stabilisé.

Le caoutchouc naturel provient de la matière sèche caoutchouteuse du latex de caoutchouc naturel extraite de l'hévéa après saignée : le latex est généralement recueilli dans un godet appelé tasse. Selon un premier procédé de coagulation dit spontané, le latex coagule directement dans la tasse pour former un coagulum dit fond de tasse (en anglais « cup lump »), appellation bien connue de l'homme du métier dans le domaine de la fabrication du caoutchouc naturel. Selon un deuxième procédé de coagulation dit provoquée, le latex encore liquide dans la tasse est transvasé, éventuellement stabilisé ou centrifugé, puis coagulé par exemple à l'aide d'un agent chimique.

Le produit de la coagulation, spontanée ou provoquée, du latex de caoutchouc naturel, ci-après appelé coagulum de caoutchouc naturel, comprend la matrice polyisoprène imbibée d'un sérum. Le coagulum peut être lavé pour éliminer les contaminants tels que les feuilles, les brindilles, le sable et autres débris, mais aussi il peut être déchiqueté sous forme de granulés (en anglais « crumbs »), lavé à l'eau dans des piscines, éventuellement essoré, et enfin séché pour éliminer l'eau. On dénombre plusieurs procédés de séchage utilisés pour éliminer l'eau du caoutchouc naturel, largement connus et pratiqués par l'homme du métier dans le domaine de la fabrication du caoutchouc naturel, notamment pour la fabrication des grades TSR3, TSR5, TSR10, TSR20 ou RSS.

Au stockage, le caoutchouc naturel a tendance à durcir, et donc à perdre en plasticité. Cette perte de plasticité se traduit par une augmentation de sa viscosité Mooney. Il est connu de compenser ce durcissement du caoutchouc naturel, en abaissant la viscosité du caoutchouc naturel notamment par une plastification de ce caoutchouc naturel au moyen d'un travail mécanique dans un mélangeur interne. Mais ce procédé de plastification présente un coût énergétique important, de l'ordre de 140 kWh/t, et nécessite des investissements importants.

Une solution alternative à la plastification pour minimiser le durcissement du caoutchouc naturel est la stabilisation du caoutchouc naturel qui consiste à traiter le caoutchouc naturel avec des stabilisants de viscosité. Les stabilisants de viscosité du caoutchouc naturel sont bien connus de l'homme du métier. On peut citer par exemple l'hydroxylamine, ses sels, les hydroxyalkylamines, leurs sels, le semicarbazide, la dimédone, les composés ayant une fonction triazole et les composés ayant une fonction hydrazide.

La stabilisation du caoutchouc naturel peut être effectuée en phase latex, par injection des stabilisants dans le latex. Le traitement en phase latex présente cependant l'inconvénient de perdre du stabilisant dans les eaux de coagulation qui sont rejetées dans l'environnement, ces eaux de coagulation étant générées lors de la coagulation du latex pour récupérer le caoutchouc naturel.

Il est également connu de traiter des crêpes ou des granulés de caoutchouc naturel humides par arrosage ou trempage avec des stabilisants. Ces crêpes ou granulés sont ensuite passés dans des extrudeuses et/ou mis directement dans les séchoirs. Cependant, le traitement des crêpes ou des granulés de caoutchouc naturel humides par arrosage ou trempage avec des stabilisants en solution présente l'inconvénient de perdre de la solution de stabilisant de viscosité lors du passage dans les crêpeuses ou dans les séchoirs, ce qui se traduit par des effluents aqueux chargés en stabilisants. De plus, pour l'arrosage, il est nécessaire de manipuler une grande quantité de stabilisant, par exemple de solutions d'hydroxylamines.

Il est aussi connu de traiter le caoutchouc naturel sec avec des stabilisants. Le caoutchouc naturel et le stabilisant sont mélangés dans des machines fournissant un travail mécanique et de la température, pour disperser et faire réagir le stabilisant avec le caoutchouc naturel. On peut citer par exemple les documents EP 0 950 485 et WO2015189365 qui décrivent de tels procédés. En particulier, le document WO2015189365 décrit l'ajout contrôlé d'un stabilisant de viscosité à un caoutchouc naturel sec en utilisant un ou plusieurs dispositifs de déchiquetage et d'homogénéisation comme un « prebreaker ». L'installation nécessaire au séchage du caoutchouc naturel et à sa stabilisation présente l'inconvénient de comporter plusieurs dispositifs conséquents en taille, en l'espèce ceux consacrés au séchage et ceux consacrés au traitement du caoutchouc naturel par le stabilisant de viscosité. Par ailleurs ces procédés qui mettent en œuvre de telles installations sont relativement énergivores de par la consommation propre aux dispositifs respectifs de séchage et de stabilisation pour apporter respectivement les calories nécessaires à l'élimination de l'eau et le travail mécanique nécessaire pour le déchiquetage et l'homogénéisation.

Le document EP 0 950 485 divulgue aussi que le stabilisant de viscosité peut être ajouté au caoutchouc naturel avant son séchage qui est conduit à des températures de 100 à 140°C, mais ne précise pas les conditions de mise en œuvre de l'ajout.

La Demanderesse a découvert un nouveau procédé qui permet l'obtention d'un caoutchouc naturel stabilisé par ajout d'un stabilisant de viscosité à un coagulum de caoutchouc naturel humide. Le procédé selon l'invention permet de maîtriser le taux de stabilisant ajouté dans le caoutchouc naturel et de minimiser la pollution des effluents par le stabilisant. Ce procédé présente aussi l'avantage d'être mis en œuvre dans une installation compacte. Il permet aussi de réduire la consommation énergétique, puisque l'étape de stabilisation est conduite

dans la même installation, dans les mêmes conditions et en même temps que la réduction du taux d'humidité du caoutchouc naturel.

Un premier objet de l'invention est un procédé de traitement d'un caoutchouc naturel qui comprend dans l'ordre les étapes a), b), c) et d) :

- a) Alimenter une machine à vis sans fin avec un caoutchouc naturel sous la forme d'un coagulum humide, la machine à vis sans fin étant une extrudeuse qui comprend un fourreau et qui est équipée d'un dispositif d'injection qui comprend un ou plusieurs orifices débouchant dans le fourreau, dits points d'injection, et d'une filière à trous en bout de vis,
- b) Injecter un stabilisant de viscosité dans le caoutchouc naturel par l'intermédiaire du dispositif d'injection,
- c) Comprimer dans le fourreau à une température allant de 130°C à 210°C le caoutchouc naturel obtenu à l'issue de l'étape b),
- d) Soumettre le caoutchouc naturel comprimé à une détente éclair adiabatique à une pression différentielle supérieure ou égale à 40 bars.

I. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION :

Tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b). Sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse.

Dans l'étape a) du procédé conforme à l'invention, on alimente une extrudeuse avec un coagulum de caoutchouc naturel humide.

Le coagulum utilisé à l'étape a) est un produit de la coagulation du latex de caoutchouc naturel, indifféremment obtenu par une coagulation spontanée ou provoquée. De préférence, le coagulum est un fond de tasse. Dans la présente demande, on entend par latex de caoutchouc naturel le latex issu de la saignée de l'hévéa.

Le coagulum est dit humide, car il est imbibé d'eau qui provient notamment des eaux de lavage résultant des opérations de lavage du coagulum telles que les opérations de décontamination, généralement conduites en piscine sous eau. Le coagulum utilisé à l'étape a) est de préférence un coagulum qui a subi des opérations de lavage. Il contient de préférence plus de 5% d'eau, notamment entre 5 et 40% d'eau, plus préférentiellement entre 8 et 25%, avantageusement entre 8 et 20%. Le pourcentage en eau est calculé par rapport à la masse totale de coagulum humide. Plus la teneur en eau s'approche de la plage avantageuse définie par l'intervalle entre 8 et 20%, plus le procédé de traitement selon

l'invention est efficace du point de vue de la stabilisation de viscosité du caoutchouc naturel par rapport à la quantité de stabilisant de viscosité ajouté dans le procédé.

Le coagulum humide peut se trouver sous la forme de granulés communément appelés crumbs ou de crêpes. De préférence, le coagulum utilisé à l'étape a) se présente sous la forme de granulés (en anglais « crumbs »), notamment pour faciliter son introduction dans l'extrudeuse par la trémie. De manière plus préférentielle, le coagulum utilisé à l'étape a) est sous la forme de granulés préalablement lavés à l'eau et par conséquent chargés en eau, notamment dans les teneurs indiquées plus haut.

De préférence, le coagulum dont il est disposé à l'étape a) est typiquement un coagulum qui a subi, préalablement à l'étape a), un travail de décontamination qui se décompose généralement en deux étapes, la décontamination primaire et la décontamination secondaire. Le coagulum recueilli après la saignée de l'hévéa contient très souvent des contaminants plus ou moins gros, tels que des feuilles, des brindilles, du sable et autres débris qui viennent contaminer le coagulum au cours de la récolte. Pour mener à bien la décontamination primaire qui a pour but d'éliminer les objets les plus gros, le coagulum est traditionnellement coupé et lavé dans des piscines d'eau. Dans la décontamination secondaire qui permet d'éliminer les contaminants les plus fins, le coagulum est traditionnellement déchiqueté, puis lavé à l'eau dans des piscines, ensuite acheminé par exemple dans des crêpeuses et shredders. La décontamination peut comprendre une étape de filtration du coagulum, notamment sous pression, par exemple dans un dispositif particulier qui comprend une extrudeuse et un moyen de filtration adapté et installé en sortie de l'extrudeuse. On peut par exemple se référer au procédé de filtration décrit dans la demande de brevet WO2016162645 ou à celui décrit dans la demande de brevet FR 17/55046. Un tel procédé permet d'éliminer les contaminants de taille supérieure à 1 mm, avantageusement supérieure à 500 µm, plus avantageusement supérieure à 100 µm.

L'extrudeuse utilisée à l'étape a) est typiquement une machine à vis sans fin qui comprend une entrée de matière dite trémie, un corps formé d'un cylindre (également appelé fourreau) dans lequel tourne une vis (une ou plusieurs) sans fin et une tête qui sert de support à une filière. Cette machine permet d'appliquer un séchage mécanique ou un séchage thermo-mécanique à un produit imbibé d'un liquide à éliminer par séchage. Le séchage mécanique permet l'élimination du liquide par des forces purement mécaniques (pressage, essorage, ...). Il peut se réaliser par simple transfert de quantité de mouvement et éventuellement sans transfert thermique. Le séchage thermo-mécanique est réalisé par chauffage communiqué au produit à sécher par dégradation de l'énergie mécanique. L'eau incluse dans le produit à sécher se trouve à l'état liquide sous pression et à haute température. Une libération des contraintes jusqu'alors exercées sur le caoutchouc naturel dans le fourreau a lieu en sortie de filière par la suppression de la compression, ce qui permet la détente éclair adiabatique en sortie de filière. A la sortie de la filière, la détente

produite permet aussi de flasher l'humidité et le cas échéant, selon la viscosité du produit, de fragmenter le produit.

L'extrudeuse utile aux besoins de l'invention peut être une extrudeuse disponible sur le marché, notamment celles commercialisées par les sociétés Anderson, FOM et Welding, comme par exemple l'Expander d'Anderson, l'Extruder Dryer de FOM, le VCU de Welding. L'extrudeuse utile aux besoins de l'invention pour l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention est de préférence une extrudeuse monovis.

Des variantes d'extrudeuses sont préférentielles en ce qu'elles permettent en sortie de filière d'atteindre des débits plus élevés en coagulum ou de favoriser la détente adiabatique. Une telle variante préférentielle est une extrudeuse dont le fourreau présente dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse un (un ou plusieurs) moyen d'évacuation de l'eau (eau libre, sous forme liquide). Comme moyen d'évacuation, on peut citer des rainures dans l'épaisseur du fourreau qui débouchent sur la surface intérieure du fourreau, une ou plusieurs ouvertures dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse, ouverture qui permet d'évacuer l'eau hors du fourreau. Ces ouvertures peuvent se présenter sous la forme de fente, de grille, de trou circulaire. La zone d'alimentation est la zone qui se trouve sous l'ouverture de la trémie.

Le fourreau porte de préférence sur tout ou partie de sa longueur des doigts qui s'étendent radialement vers l'intérieur du fourreau relativement à l'axe de rotation de la vis. De tels doigts sont disposés dans une zone qui est en aval de la zone d'alimentation dédiée à l'introduction du coagulum. Lorsque le fourreau porte des doigts qui s'étendent radialement vers l'intérieur du fourreau relativement à l'axe de rotation de la vis, le filet de la vis qui est hélicoïdal et qui s'étend radialement depuis un arbre central de la vis est interrompu de manière à former des espaces annulaires cylindriques dans lesquels sont disposés les doigts. De manière bien connue, une extrudeuse comporte une zone d'alimentation et une zone de mise en pression (zone de compression) dédiée à la montée en température et en pression du coagulum et localisée en aval de la zone d'alimentation.

Dans l'étape b), on introduit en continu un stabilisant de viscosité dans le caoutchouc naturel en injectant le stabilisant de viscosité dans le fourreau de l'extrudeuse. De préférence, le stabilisant de viscosité est injecté sous la forme d'une solution aqueuse. Le stabilisant de viscosité est réparti au sein du caoutchouc naturel sous l'effet des forces mécaniques exercées dans le fourreau pendant le fonctionnement de l'extrudeuse. L'ensemble formé par le caoutchouc naturel et le stabilisant de viscosité est homogénéisé au sein du fourreau par la fonction de malaxage également assuré par le fonctionnement de l'extrudeuse. Le malaxage peut être amélioré par la présence de doigts dans le fourreau qui s'étendent radialement vers l'intérieur du fourreau, les doigts pouvant être portés par le fourreau. L'élévation de température générée par le malaxage permet la réaction entre le

stabilisant de viscosité et le caoutchouc naturel. Pour faciliter la réaction, on peut également élever la température du coagulum à l'intérieur du fourreau par l'intermédiaire d'une double enveloppe ou tout autre système de chauffage comme des résistances chauffantes équipant le fourreau et/ou par l'intermédiaire d'un système de chauffage incorporé dans la vis. Le stabilisant de viscosité est ajouté au caoutchouc naturel dans le fourreau en vue de stabiliser la viscosité du caoutchouc naturel produit par le procédé conforme à l'invention.

Les stabilisants de viscosité pour stabiliser la viscosité du caoutchouc naturel sont bien connus de l'homme du métier du caoutchouc naturel. Ils permettent de réduire ou supprimer le temps de travail mécanique nécessaire à la plastification du caoutchouc naturel pour diminuer la viscosité du caoutchouc naturel. Cette plastification du caoutchouc naturel qui n'aurait pas été traitée par un stabilisant de viscosité est généralement rendue nécessaire par le constat qu'un tel caoutchouc naturel a tendance à durcir au stockage. Le stabilisant de viscosité peut être un mélange de stabilisants de viscosité.

A titre de stabilisant de viscosité utile aux besoins de l'invention peut convenir tout composé connu pour stabiliser la viscosité du caoutchouc naturel. On peut citer par exemple l'hydroxylamine, ses sels, les hydroxyalkylamines, leurs sels, le semicarbazide, la dimédone, les composés ayant une fonction triazole et les composés ayant une fonction hydrazide. De préférence, le stabilisant de viscosité est la dimédone ou un composé dérivé de l'ammoniac choisi parmi les composés de formule XNH_2 et leurs sels, où X est un groupe choisi parmi les groupes hydroxyle et hydroxyalkyle en C_1-C_4 ou un mélange de ces composés. Le sel peut être un sel d'acide faible de composés de formule XNH_2 ou un sel d'acide fort de composés de formule XNH_2 éventuellement neutralisé avec une base forte. Pour la neutralisation avec une base forte, on peut par exemple se référer à la description de la demande de brevet WO2017085109. De manière plus préférentielle, le stabilisant de viscosité est le sulfate d'hydroxylamine ou le sulfate d'hydroxylamine neutralisé avec la soude, très avantageusement le sulfate d'hydroxylamine.

De préférence, le stabilisant de viscosité est ajouté à un taux allant de 2.4 mmoles à 24 mmoles, plus préférentiellement de 6 mmoles à 24 mmoles, encore plus préférentiellement de 8 mmoles à 18 mmoles équivalent de dimédone ou équivalent de XNH_2 par kilogramme de caoutchouc naturel.

Pour permettre l'injection du stabilisant de viscosité dans le fourreau, l'extrudeuse utile aux besoins de l'invention est équipée d'un dispositif d'injection qui comprend un ou plusieurs orifices débouchant dans le fourreau. Les orifices dits points d'injection sont localisés de préférence en aval de la zone d'alimentation, préférentiellement dans une zone de compression en aval de la zone d'alimentation. L'injection en aval de la zone d'alimentation limite, voire supprime la part de stabilisant de viscosité qui ne serait pas incorporé dans le caoutchouc naturel, ce qui a pour effet d'augmenter l'efficacité du procédé vis-à-vis de la

stabilisation du caoutchouc naturel. La localisation des points d'injection dans la zone de compression permet d'augmenter encore davantage l'efficacité du procédé en assurant une bonne incorporation du stabilisant de viscosité dans le caoutchouc naturel et un temps de contact suffisant entre le stabilisant de viscosité et le caoutchouc naturel avant la détente adiabatique.

De préférence, les points d'injection sont situés à l'extrémité radialement intérieure de doigts qui sont portés par le fourreau et qui s'étendent radialement vers l'intérieur du fourreau relativement à l'axe de rotation de la vis. En d'autres termes, chaque point d'injection est situé à l'extrémité radialement intérieure d'un doigt qui est porté par le fourreau et qui s'étend radialement vers l'intérieur du fourreau relativement à l'axe de rotation de la vis. Cette localisation des points d'injection permet d'assurer aussi une incorporation efficace du stabilisant de viscosité au cœur du caoutchouc naturel et contribue à une bonne répartition du stabilisant de viscosité dans le caoutchouc naturel.

De manière plus préférentielle, les points d'injection sont situés dans des doigts portés par le fourreau et s'étendant radialement vers l'intérieur du fourreau relativement à l'axe de rotation de la vis, de tels doigts étant disposés dans la zone de compression. Cette localisation des points d'injection permet d'augmenter encore davantage l'efficacité du procédé en alliant les bénéfices apportés par la localisation dans les doigts et la localisation dans la zone de compression.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le fourreau porte un seul doigt s'étendant radialement vers l'intérieur du fourreau relativement à l'axe de rotation de la vis et à l'extrémité radialement intérieure duquel est localisé un point d'injection, sachant que le fourreau peut porter d'autres doigts s'étendant radialement vers l'intérieur du fourreau relativement à l'axe de rotation de la vis et à l'extrémité desquels il n'y a pas de point d'injection. Ces autres doigts favorisent le malaxage du caoutchouc naturel dans le fourreau et aident à mélanger le caoutchouc naturel et le stabilisant de viscosité.

Typiquement, la pression au point d'injection, notamment à l'extrémité radialement intérieure du doigt, est supérieure à 0 bar relatif, ce qui traduit la présence de matière (coagulum de caoutchouc) au point d'injection et permet d'assurer que le stabilisant de viscosité est bien injecté au sein du caoutchouc naturel. Une injection du stabilisant de viscosité dans un espace du fourreau non rempli de caoutchouc naturel pourrait entraîner une perte d'efficacité du procédé. En effet, l'injection dans un espace vide favorise le risque d'entraînement d'une partie du stabilisant de viscosité avec les eaux extraites du coagulum. Elle favorise aussi le risque de décomposition d'une partie du stabilisant de viscosité sous l'effet de la chaleur dans le fourreau avant même sa mise en contact avec le caoutchouc naturel. Pour améliorer encore davantage l'efficacité du procédé, la pression au point

d'injection est de préférence supérieure à la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de celle du point d'injection.

La réaction entre le stabilisant de viscosité et le caoutchouc naturel étant activée par la température, la température au point d'injection est préférentiellement supérieure ou égale à 100°C, plus préférentiellement de 130 à 210°C, encore plus préférentiellement de 150 à 210°C. Une température inférieure à 100°C ne permet pas une stabilisation aussi efficace, le rendement de la réaction étant moindre à ces températures comparativement aux températures supérieures à 100°C. Au-delà de 210°C, les chaînes polyisoprène du caoutchouc naturel peuvent se dégrader.

Dans l'étape c), le caoutchouc naturel obtenu à l'issue de l'étape b) se trouve à l'état comprimé dans le fourreau. Cette compression est utile pour soumettre ultérieurement le caoutchouc naturel à une détente adiabatique. La pression à laquelle est comprimé le caoutchouc naturel doit être suffisante pour permettre une détente adiabatique à une pression différentielle d'au moins 40 bars. A la pression utile aux besoins de l'invention pour réaliser la compression, le caoutchouc naturel est porté à l'étape c) à une température allant de 130 à 210°C. Dans une machine à vis sans fin comme une extrudeuse, le travail mécanique sous forte pression s'accompagne d'un échauffement de la matière caoutchouteuse du coagulum, ce qui a pour effet d'augmenter la température du coagulum. En dessous de 130°C, le procédé n'est pas suffisamment efficace pour réduire le taux d'humidité du caoutchouc naturel. De préférence, la température est comprise entre 170°C et 210°C. De manière plus préférentielle, le caoutchouc naturel est comprimé à l'étape c) à une température comprise entre 180°C et 210°C. Ces conditions plus préférentielles de température permettent d'augmenter l'efficacité du procédé pour produire un caoutchouc naturel stabilisé avec une humidité résiduelle plus faible. Pour atteindre les températures utiles aux besoins de l'invention, des calories peuvent être aussi apportées en chauffant l'intérieur de la machine à vis tel que la vis ou le fourreau de l'extrudeuse par l'intermédiaire d'un système de chauffage comme une double enveloppe, des résistances chauffantes.

La détente adiabatique réalisée à l'étape d) est caractérisée de détente éclair en ce qu'elle permet au caoutchouc naturel de passer d'un état comprimé à un état non comprimé de façon quasi immédiate, typiquement en un temps inférieur à la seconde. Elle est réalisée à une pression différentielle supérieure ou égale à 40 bars, en particulier à une pression différentielle de 40 à 80 bars. La détente étant adiabatique, la détente se produit à la température à laquelle a été réalisée la compression. En fin de détente, le coagulum est généralement à la pression atmosphérique et son taux d'humidité est réduit, notamment à une teneur inférieure à 5%, de préférence à une teneur inférieure à 3%. En sortie de filière, le caoutchouc naturel peut être découpé, puis conditionné ou alternativement découpé, séché davantage, puis conditionné.

Le caoutchouc naturel peut être découpé en sortie de filière par un moyen qui est apte à découper le caoutchouc naturel et qui est disposé en aval de la filière. Le moyen apte à découper le caoutchouc naturel peut être un couteau ou un granulateur, de préférence un granulateur.

5

De préférence, le caoutchouc naturel récupéré en sortie de filière est séché par un séchage complémentaire pour réduire davantage son taux d'humidité résiduelle, notamment à un taux inférieur à 0.8%. Avant le séchage complémentaire, le caoutchouc naturel est avantageusement découpé en sortie de filière par un moyen qui est apte à découper le caoutchouc naturel et qui est disposé en aval de la filière. Le moyen apte à découper le caoutchouc naturel peut être un couteau ou un granulateur, de préférence un granulateur. L'état divisé sous lequel se trouve le caoutchouc naturel après avoir été découpé permet de rendre le séchage complémentaire plus performant.

10

15

Le temps de séchage est ajusté par l'homme du métier en fonction de la température de séchage et en fonction de la teneur en eau résiduelle dans le caoutchouc naturel à l'issue de l'étape d). Il est préférable d'appliquer un temps de séchage le plus court possible pour préserver la structure des chaînes polyisoprène du caoutchouc naturel et ses propriétés. C'est pourquoi, un temps de séchage inférieur à 10 minutes est recommandé et préféré.

20

Pour obtenir un caoutchouc naturel contenant moins de 0.8% d'eau et considéré comme sec avec des temps de séchage aussi courts, le séchage est préférentiellement un séchage par convection. Tout moyen connu pour sécher par convection peut convenir. En particulier est préféré un lit fluidisé tel qu'un tamis vibrant à air chaud, dispositif connu et conventionnellement utilisé dans les procédés de fabrication de caoutchoucs synthétiques.

25

Avantageusement, le caoutchouc naturel récupéré en sortie de filière est séché par un séchage complémentaire, de préférence par convection, de manière préférentielle au moyen d'un lit fluidisé, de manière plus préférentielle au moyen d'un tamis vibrant à air chaud. Le séchage convectif est réalisé de préférence sous air. Le séchage convectif sous air peut se faire à une température allant de 110°C à 180°C, de préférence à une température allant de 110°C à 130°C.

30

Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

35

II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

Exemple 1 non conforme à l'invention :

40

On alimente une extrudeuse d'un coagulum de fond de tasse sous la forme de granulés ayant une teneur en eau de 14%. L'extrudeuse est une extrudeuse monovis, elle est équipée

d'une filière à trous en bout de vis et d'un granulateur disposé en sortie de filière. L'extrudeuse comporte une double enveloppe, son fourreau présente dans la zone d'alimentation des moyens d'évacuation d'eau. La vitesse de la vis est de 150 tour/min, la pression est de 61 bars, la température du coagulum est de 184°C, la température et la pression étant mesurées par des capteurs positionnés au plus près de la filière, entre la filière et l'extrémité de la vis la plus proche de la filière. A la sortie de l'extrudeuse, on récupère le caoutchouc naturel sous la forme de granulés qui sont ensuite séchés sur un tamis vibrant à air chaud à une température de 120°C pendant environ 5 minutes. Son taux d'humidité est inférieur à 0.8%.

On procède ensuite à l'arrosage du caoutchouc naturel avec une solution aqueuse de sulfate d'hydroxylamine préparé à 150 grammes de sulfate d'hydroxylamine par litre de solution. Une quantité massique de sulfate d'hydroxylamine par rapport au caoutchouc naturel, en pce de 0.08 est mis sur le NR, puis on introduit le caoutchouc naturel ainsi arrosé dans un dry prebreaker, la température du caoutchouc naturel dans le prebreaker étant de 110°C.

Son taux d'humidité est inférieur à 0.8%.

L'évolution du Mooney obtenu après deux mois de stockage à 25°C sous air ambiant est de + 1.6 points.

Exemple 2 conforme à l'invention :

On alimente une extrudeuse d'un coagulum de fond de tasse sous la forme de granulés ayant une teneur en eau de 15%. L'extrudeuse est une extrudeuse monovis, elle est équipée d'une filière à trous en bout de vis et d'un granulateur disposé en sortie de filière. L'extrudeuse comporte une double enveloppe, son fourreau présente dans la zone d'alimentation des moyens d'évacuation d'eau. Elle est également équipée de trous pour injecter le stabilisant de viscosité. Un doigt selon l'invention est utilisé pour l'injection du stabilisant de viscosité et d'autres doigts sont installés entre le point d'injection et la filière pour favoriser le mélangeage entre le stabilisant de viscosité et le caoutchouc naturel. La vitesse de la vis est de 150 tour/min, la pression au point d'injection de la solution de sulfate d'hydroxylamine est de 11 bars, la température du coagulum au point d'injection est de 176°C. On procède en continu à l'injection d'une solution aqueuse de sulfate d'hydroxylamine préparé à 150 grammes de sulfate d'hydroxylamine par litre de solution dans l'extrudeuse au point d'injection. Une quantité massique de sulfate d'hydroxylamine par rapport au caoutchouc naturel sec, à raison de 0.08 partie en poids de sulfate d'hydroxylamine pour 100 parties en poids de caoutchouc naturel sec, est injectée en continu dans l'extrudeuse. A la sortie de l'extrudeuse, on récupère le caoutchouc naturel sous la forme de granulés qui sont ensuite séchés sur un tamis vibrant à air chaud à une température de 120°C pendant environ 5 minutes. Le taux d'humidité du caoutchouc naturel est inférieur à 0.8%.

L'évolution du Mooney obtenu après deux mois de stockage à 25°C sous air ambiant est de + 2.2 points, ce qui correspond à une évolution équivalente à celle de l'exemple non conforme.

Ainsi, le procédé conforme à l'invention permet une bonne maîtrise du taux de stabilisant introduit dans le caoutchouc naturel.

5 Ainsi, le procédé conforme à l'invention permet de produire en continu un caoutchouc naturel stabilisé en menant dans une même machine, une extrudeuse, la réaction d'un stabilisant de viscosité avec un coagulum de caoutchouc naturel et une détente adiabatique permettant de réduire le taux d'humidité du caoutchouc naturel, tout en maîtrisant le taux de stabilisant introduit dans le caoutchouc naturel.

10 Le procédé conforme à l'invention complété d'un séchage par convection permet aussi de produire un caoutchouc naturel à la fois stabilisé et sec dans une installation compacte qui se compose d'une extrudeuse et d'un lit fluidisé, ce qui permet de réduire la consommation énergétique par rapport à des procédés traditionnels faisant appel à des installations encombrantes comme les prebreakers.

15 Le procédé conforme à l'invention peut aussi être combiné à une opération préalable de décontamination du coagulum.

Ainsi, le procédé conforme à l'invention s'avère un procédé simple et flexible tout en étant efficace pour stabiliser le caoutchouc naturel et réduire son taux d'humidité.

Revendications

1. Procédé de traitement d'un caoutchouc naturel qui comprend dans l'ordre les étapes a),
5 b), c) et d) :
 - a) Alimenter une machine à vis sans fin avec un caoutchouc naturel sous la forme d'un coagulum humide, la machine à vis sans fin étant une extrudeuse qui comprend un fourreau et qui est équipée d'un dispositif d'injection qui comprend un ou plusieurs orifices débouchant dans le fourreau, dits points d'injection, et d'une filière à trous
10 en bout de vis,
 - b) Injecter un stabilisant de viscosité dans le caoutchouc naturel par l'intermédiaire du dispositif d'injection,
 - c) Comprimer dans le fourreau à une température allant de 130°C à 210°C le caoutchouc naturel obtenu à l'étape b),
 - 15 d) Soumettre le caoutchouc naturel comprimé à une détente éclair adiabatique à une pression différentielle supérieure ou égale à 40 bars.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le coagulum humide est un coagulum de
20 fond de tasse.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel le coagulum humide contient plus de 5% d'eau, notamment entre 5 et 40% d'eau.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel le coagulum
25 humide contient entre 8 et 25% d'eau, avantageusement entre 8 et 20% d'eau.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel le stabilisant de viscosité est la dimédone ou un composé dérivé de l'ammoniac choisi parmi les composés de formule XNH_2 et leurs sels, où X est un groupe choisi parmi les groupes
30 hydroxyle et hydroxyalkyle en C_1-C_4 ou un mélange de ces composés.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel le stabilisant de viscosité est le sulfate d'hydroxylamine ou le sulfate d'hydroxylamine neutralisé avec la soude, de préférence le sulfate d'hydroxylamine.
35
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel le stabilisant de viscosité est ajouté à un taux allant de 2.4 mmoles à 24 mmoles, préférentiellement de 6 mmoles à 24 mmoles, plus préférentiellement de 8 mmoles à 18 mmoles équivalent de dimédone ou équivalent de XNH_2 par kilogramme de caoutchouc naturel.
40

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel le stabilisant de viscosité est injecté sous la forme d'une solution aqueuse.
- 5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel les points d'injection sont localisés dans une zone de compression en aval de la zone d'alimentation de l'extrudeuse.
- 10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel les points d'injection sont situés à l'extrémité radialement intérieure de doigts qui sont portés par le fourreau et qui s'étendent radialement vers l'intérieur du fourreau relativement à l'axe de rotation de la vis.
- 15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel la pression au point d'injection est supérieure à 0 bar relatif, de préférence supérieure à la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de celle du point d'injection.
- 20 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans lequel la température au point d'injection est supérieure ou égale à 100°C, préférentiellement de 130 à 210°C, encore plus préférentiellement de 150 à 210°C.
- 25 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel le caoutchouc naturel récupéré en sortie de filière est séché par un séchage complémentaire, de préférence par convection, de manière préférentielle au moyen d'un lit fluidisé, de manière plus préférentielle au moyen d'un tamis vibrant à air chaud.
- 30 14. Procédé selon la revendication 13 dans lequel le séchage par convection se fait sous air à une température allant de 110°C à 180°C, de préférence de 110°C à 130°C.
- 35 15. Procédé selon la revendication 13 ou 14 dans lequel, avant le séchage complémentaire, le caoutchouc naturel récupéré en sortie de filière est découpé par un moyen apte à découper le caoutchouc naturel et disposé en aval de la filière, de préférence un granulateur.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/052646**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B29B 7/00(2006.01)i; **B29B 7/60**(2006.01)i; **B29B 7/72**(2006.01)i; **B29B 7/74**(2006.01)i; **B29B 7/94**(2006.01)i;
C08C 3/00(2006.01)i; **B29B 7/42**(2006.01)n; **B29B 7/82**(2006.01)n; **B29K 7/00**(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29B; C09J; C08C; B29C; B29K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 3051795 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 01 December 2017 (2017-12-01) claims 1-19	1-15
A	US 2018194929 A1 (CHINO KEISUKE [TH] ET AL) 12 July 2018 (2018-07-12) claims 5-14 paragraphs [0037] - [0038]	1-15
A	EP 2206730 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 14 July 2010 (2010-07-14) claims 1-5 paragraph [0030]	1-15
A	JP 2015117321 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 25 June 2015 (2015-06-25) paragraph [0018]	1-15
A	US 5693695 A (TORATANI HIROTOSHI [JP] ET AL) 02 December 1997 (1997-12-02) column 4, line 51 - line 67; claims 1-9	1-15
A	US 2018230243 A1 (SAUTY NICOLAS [US] ET AL) 16 August 2018 (2018-08-16) claims 1-20; figures 1-2	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 January 2020

Date of mailing of the international search report

07 February 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Dossin, Maxime

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/052646

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
FR	3051795	A1	01 December 2017	CN	109195997	A	11 January 2019
				EP	3464387	A1	10 April 2019
				FR	3051795	A1	01 December 2017
				WO	2017207912	A1	07 December 2017
US	2018194929	A1	12 July 2018	CN	105849132	A	10 August 2016
				JP	6036673	B2	30 November 2016
				JP	2015117323	A	25 June 2015
				US	2018194929	A1	12 July 2018
				WO	2015093391	A1	25 June 2015
EP	2206730	A1	14 July 2010	CN	101842393	A	22 September 2010
				EP	2206730	A1	14 July 2010
				JP	2009108204	A	21 May 2009
				US	2010249336	A1	30 September 2010
				WO	2009057418	A1	07 May 2009
JP	2015117321	A	25 June 2015	JP	6440354	B2	19 December 2018
				JP	2015117321	A	25 June 2015
US	5693695	A	02 December 1997	BR	9503842	A	10 September 1996
				JP	3585536	B2	04 November 2004
				JP	H0867703	A	12 March 1996
				US	5693695	A	02 December 1997
US	2018230243	A1	16 August 2018	CA	3052478	A1	16 August 2018
				CN	110402256	A	01 November 2019
				EP	3580243	A1	18 December 2019
				KR	20190118177	A	17 October 2019
				US	2018230243	A1	16 August 2018
				WO	2018148731	A1	16 August 2018

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/052646

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B29B7/00 B29B7/60 B29B7/72 B29B7/74 B29B7/94 C08C3/00 ADD. B29B7/42 B29B7/82 B29K7/00		
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) B29B C09J C08C B29C B29K		
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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 3 051 795 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 1 décembre 2017 (2017-12-01) revendications 1-19	1-15
A	US 2018/194929 A1 (CHINO KEISUKE [TH] ET AL) 12 juillet 2018 (2018-07-12) revendications 5-14 alinéas [0037] - [0038]	1-15
A	EP 2 206 730 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 14 juillet 2010 (2010-07-14) revendications 1-5 alinéa [0030]	1-15
A	JP 2015 117321 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 25 juin 2015 (2015-06-25) alinéa [0018]	1-15
	- / - -	
☒ 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 international 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 international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international 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 internationale a été effectivement achevée 28 janvier 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 07/02/2020
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 Dossin, Maxime

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 693 695 A (TORATANI HIROTOSHI [JP] ET AL) 2 décembre 1997 (1997-12-02) colonne 4, ligne 51 - ligne 67; revendications 1-9 -----	1-15
A	US 2018/230243 A1 (SAUTY NICOLAS [US] ET AL) 16 août 2018 (2018-08-16) revendications 1-20; figures 1-2 -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/052646

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3051795	A1	01-12-2017	CN 109195997 A	11-01-2019
			EP 3464387 A1	10-04-2019
			FR 3051795 A1	01-12-2017
			WO 2017207912 A1	07-12-2017

US 2018194929	A1	12-07-2018	CN 105849132 A	10-08-2016
			JP 6036673 B2	30-11-2016
			JP 2015117323 A	25-06-2015
			US 2018194929 A1	12-07-2018
			WO 2015093391 A1	25-06-2015

EP 2206730	A1	14-07-2010	CN 101842393 A	22-09-2010
			EP 2206730 A1	14-07-2010
			JP 2009108204 A	21-05-2009
			US 2010249336 A1	30-09-2010
			WO 2009057418 A1	07-05-2009

JP 2015117321	A	25-06-2015	JP 6440354 B2	19-12-2018
			JP 2015117321 A	25-06-2015

US 5693695	A	02-12-1997	BR 9503842 A	10-09-1996
			JP 3585536 B2	04-11-2004
			JP H0867703 A	12-03-1996
			US 5693695 A	02-12-1997

US 2018230243	A1	16-08-2018	CA 3052478 A1	16-08-2018
			CN 110402256 A	01-11-2019
			EP 3580243 A1	18-12-2019
			KR 20190118177 A	17-10-2019
			US 2018230243 A1	16-08-2018
			WO 2018148731 A1	16-08-2018
