

⑤④ Procédé de traitement d'un caoutchouc naturel.

②② Date de dépôt : 25.09.20.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *COMPAGNIE GENERALE DES
ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en
commandite* — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 01.04.22 Bulletin 22/13.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 02.09.22 Bulletin 22/35.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : DUSSILLOLS JEROME et
PRATEEPRAT POONYAWAT.

⑦③ Titulaire(s) : *COMPAGNIE GENERALE DES
ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en
commandite.*

⑦④ Mandataire(s) : MANUFACTURE FRANCAISE DES
PNEUMATIQUES MICHELIN.



Description

Titre de l'invention : Procédé de traitement d'un caoutchouc naturel

- [0001] La présente invention concerne un procédé de traitement d'un caoutchouc naturel.
- [0002] Le caoutchouc naturel provient de la matière sèche caoutchouteuse du latex récolté par saignée de l'hévéa et récupéré dans un godet fixé au tronc de l'hévéa. Deux procédés traditionnels existent pour récupérer la matière caoutchouteuse du latex. Selon l'un des procédés, le latex encore liquide dans le godet est transvasé, filtré, éventuellement stabilisé ou centrifugé, puis coagulé par exemple à l'aide d'un agent chimique. Selon l'autre procédé, le latex n'est pas recueilli avant sa coagulation dans le godet, également appelé tasse : on recueille alors un coagulum humide au fond de la tasse, également connu sous le nom de « fond de tasse » (en anglais « cup lump »). Après élimination de débris végétaux et de débris minéraux du coagulum, le caoutchouc naturel est séché, traditionnellement dans des tunnels sous circulation d'air à une température d'environ 90 à environ 130°C.
- [0003] Comme les propriétés du caoutchouc naturel dépendent en partie du procédé de coagulation mis en œuvre, il est d'usage de désigner le caoutchouc naturel avec une appellation qui trouve son origine dans le choix du procédé de coagulation. Aussi parle-t-on de caoutchouc naturel de fond de tasse et de caoutchouc naturel de latex.
- [0004] Le caoutchouc naturel se distingue aussi des autres élastomères de synthèse par de nombreuses caractéristiques : l'une d'elle est sa viscosité particulièrement élevée. Avant son utilisation dans une composition de caoutchouc, le caoutchouc naturel est généralement soumis à une opération de plastification ou à une opération de peptisation en vue de ramener sa viscosité à des valeurs de viscosité compatibles avec son utilisation industrielle, notamment pour la préparation de compositions de caoutchouc. L'opération de plastification consiste en un traitement thermomécanique dans un mélangeur interne et nécessite un coût énergétique important, de l'ordre de 140 kWh/t. L'opération de peptisation est une étape de plastification en présence d'agents chimiques, appelés peptisants.
- [0005] Les mélangeurs internes, installations bien connues de l'homme du métier des compositions de caoutchouc, sont aussi utilisés pour préparer les compositions de caoutchouc par malaxage thermomécanique d'un ou plusieurs élastomères tel que le caoutchouc naturel et de divers ingrédients tels que des charges comme un noir de carbone ou une silice, des plastifiants comme une huile, des agents de réticulation comme le soufre, des accélérateurs de vulcanisation. Il s'ensuit que le temps machine des mélangeurs internes consacré à la préparation des compositions de caoutchouc est à partager avec les opérations de plastification ou de peptisation du caoutchouc naturel, ce qui a pour conséquence de réduire la productivité d'une unité de production de com-

positions de caoutchouc. Une opération de plastification réduit davantage la productivité que ne le fait une opération de peptisation, car la plastification requiert plus de temps machine que la peptisation qui a l'avantage de bénéficier de l'action accélératrice de l'agent chimique sur la cinétique de réduction de la viscosité. Malheureusement, le caoutchouc naturel de fond de tasse ne se prête pas à la peptisation contrairement au caoutchouc naturel de latex, car le caoutchouc naturel de fond de tasse s'avère très sensible à la présence des peptisants : sa résistance au vieillissement par thermooxydation est fortement réduite, sa viscosité diminue fortement et peut devenir inappropriée pour une utilisation dans une composition de caoutchouc. Cette forte sensibilité du caoutchouc naturel de fond de tasse à la peptisation peut aussi conduire à un manque de maîtrise de la viscosité du caoutchouc naturel au cours de l'opération de peptisation et par suite à une difficulté dans le contrôle de la qualité de la production du caoutchouc naturel.

[0006] La Demanderesse poursuivant ses efforts a trouvé un nouveau procédé qui permet de résoudre les problèmes mentionnés.

[0007] Ainsi un 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 peptisant 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),

d) Soumettre le caoutchouc naturel comprimé à une détente éclair adiabatique à une pression différentielle supérieure ou égale à 40 bars.

Description détaillée

[0008] 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.

[0009] Dans l'étape a) du procédé conforme à l'invention, on alimente une extrudeuse avec un coagulum de caoutchouc naturel humide.

- [0010] 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.
- [0011] 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 30%, avantageusement entre 8% et 25%. Le pourcentage en eau est calculé par rapport à la masse totale de coagulum humide.
- [0012] 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.
- [0013] 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 granulateurs (en anglais « 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 WO 2016162645 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 .
- [0014] Lorsque le coagulum utilisé dans l'étape a) est décontaminé, le procédé conforme à l'invention comprend préférentiellement une étape de filtration du coagulum humide avant l'étape a).

- [0015] 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 échauffement 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.
- [0016] 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.
- [0017] 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.
- [0018] 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.

- [0019] Dans l'étape b), on introduit en continu un peptisant dans le caoutchouc naturel en injectant le peptisant dans le fourreau de l'extrudeuse.
- [0020] Les peptisants sont des composés bien connus de l'homme du métier. Ils permettent de réduire la masse moléculaire des chaînes polyisoprène du caoutchouc naturel en les cassant par réaction de thermooxydation des chaînes. Ils agissent généralement comme catalyseur de la réaction de thermooxydation. Le peptisant peut être aussi un mélange de plusieurs peptisants. On peut citer les mercaptans aromatiques, les disulfures aromatiques, les arylamines, les phénols, les acides sulfoniques et leurs dérivés tels que leurs sels métalliques. De préférence, le peptisant est un phénol ou un sel métallique d'un phénol ou encore un dithiobisbenzamide. Tout particulièrement conviennent le pentachlorothiophénol, son sel de zinc, le disulfure du 2-dibenzamido diphenyle (en anglais 2,2'-dibenzamido diphenyl disulfide).
- [0021] La quantité de peptisant injecté est ajustée par l'homme du métier pour obtenir la viscosité souhaitée du caoutchouc naturel. Elle peut varier dans une large gamme selon la nature chimique du peptisant et la température appliquée dans le fourreau. Typiquement, elle peut varier dans un domaine allant de 0.05 grammes à 0.5 gramme de peptisant par kilogramme de caoutchouc naturel, c'est-à-dire de la matière sèche caoutchouteuse du coagulum. Conformément aux spécifications du caoutchouc naturel bien connues de l'homme du métier, un caoutchouc naturel est considéré comme sec lorsqu'il contient moins de 0.8% d'humidité. De préférence, le peptisant est injecté sous la forme d'une solution aqueuse. La concentration de la solution aqueuse en peptisant peut varier dans une large gamme et elle est ajustée par l'homme du métier en fonction de la solubilité du peptisant, de la quantité visée de peptisant à ajouter au caoutchouc naturel. Par exemple, elle peut varier sur une plage allant de 2 g/L à 40 g/L.
- [0022] A l'intérieur du fourreau, sous l'effet de l'énergie thermique apportée notamment par la rotation de la vis, les chaînes polyisoprène du caoutchouc naturel s'échauffent. Il est supposé que cet échauffement déclenche la réaction du peptisant avec les chaînes polyisoprène du caoutchouc naturel et conduit donc à la formation d'un caoutchouc naturel peptisé à l'intérieur du fourreau.
- [0023] Pour faciliter la réaction, on peut également élever la température 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.

- [0024] Le peptisant 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 peptisant 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.
- [0025] Pour permettre l'injection du peptisant 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 peptisant 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 peptisation 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 peptisant dans le caoutchouc naturel et un temps de contact suffisant entre le peptisant et le caoutchouc naturel avant la détente adiabatique.
- [0026] 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 peptisant au cœur du caoutchouc naturel et contribue à une bonne répartition du peptisant dans le caoutchouc naturel.
- [0027] 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.
- [0028] 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 peptisant.

- [0029] 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 peptisant est bien injecté au sein du 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.
- [0030] La température au point d'injection est préférentiellement supérieure ou égale à 100°C, plus préférentiellement de 130°C à 210°C, encore plus préférentiellement de 150°C à 210°C. Au-delà de 210°C, les chaînes polyisoprène du caoutchouc naturel peuvent se dégrader. Avantageusement, la température au point d'injection est comprise entre 150°C et 190°C.
- [0031] 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°C 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.
- [0032] 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 ou à une pression différentielle supérieure à 100 bars. Selon une première variante, la pression

différentielle à l'étape c) est d'au plus 100 bars, en particulier comprise entre 40 bars et 100 bars. Selon une deuxième variante, la pression différentielle est supérieure à 100 bars, voire même d'au moins 120 bars ou d'au moins 150 bars. La deuxième variante présente l'avantage de réduire aussi le taux d'azote dans le caoutchouc naturel. Avantageusement, la pression différentielle est supérieure ou égale à 40 bars et inférieure ou égale à 100 bars.

- [0033] 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.
- [0034] 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.
- [0035] De préférence, le caoutchouc naturel récupéré en sortie de filière est séché par un séchage complémentaire (étape e)) 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.
- [0036] 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. 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. 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 90°C à 180°C, de préférence à une température allant de 110°C à 130°C.

[0037] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le procédé comprend une étape au cours de laquelle est ajouté un stabilisant de viscosité au caoutchouc naturel, auquel cas le caoutchouc naturel est dit stabilisé. Le stabilisant de viscosité peut être ajouté à l'intérieur du fourreau selon une première variante ou à l'extérieur du fourreau selon une deuxième variante.

[0038] Les stabilisants de viscosité du caoutchouc naturel sont bien connus de l'homme du métier du caoutchouc naturel pour stabiliser la viscosité du caoutchouc naturel au stockage. 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.

[0039] A titre de stabilisant de viscosité 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 WO 2017085109. 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.

[0040] Selon la première variante, le stabilisant de viscosité est introduit dans le fourreau de l'extrudeuse par l'intermédiaire d'un dispositif d'injection qui comprend un ou plusieurs orifices débouchant dans le fourreau. Le dispositif d'injection destiné à injecter le stabilisant de viscosité a typiquement les caractéristiques du dispositif d'injection utile aux besoins de l'invention pour injecter le peptisant. 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. Il est supposé que le stabilisant de viscosité réagit avec le caoutchouc naturel dans le fourreau sous l'effet des calories apportée par le malaxage et éventuellement par un

système de chauffage de l'intérieur de la machine à vis comme une double enveloppe ou des résistances chauffantes.

- [0041] Selon la deuxième variante, l'ajout du stabilisant de viscosité est réalisé à l'extérieur du fourreau, avant l'étape a) ou après l'étape d).
- [0042] Lorsqu'un stabilisant de viscosité est ajouté avant l'étape a), l'ajout du stabilisant de viscosité au caoutchouc naturel se fait typiquement par trempage du coagulum humide de caoutchouc naturel dans le stabilisant de viscosité ou par arrosage du coagulum par le stabilisant de viscosité. Le stabilisant de viscosité est généralement utilisé en solution, typiquement aqueuse, pour les opérations de trempage ou d'arrosage. Pour faciliter la mise en contact du coagulum humide de caoutchouc naturel avec le stabilisant de viscosité, notamment par trempage ou par arrosage, le coagulum se présente de préférence sous la forme de granulés et est avantageusement décontaminé, notamment par une étape de filtration comme décrite précédemment. Lorsque l'ajout est réalisé par une étape d'arrosage, le coagulum humide est arrosé de préférence avec une solution aqueuse de stabilisant de viscosité à raison de 1 litre à 3 litres de solution par kilogramme de caoutchouc naturel (matière sèche caoutchouteuse), sachant que la solution a une concentration allant de 2 grammes à 30 grammes de stabilisant par litre de solution.
- [0043] Selon la première variante dans laquelle un stabilisant de viscosité est ajouté avant l'étape a) du procédé conforme à l'invention, le coagulum humide destiné à alimenter la machine à vis sans fin dans l'étape a) du procédé conforme à l'invention est un coagulum qui contient un stabilisant de viscosité.
- [0044] Lorsqu'un stabilisant de viscosité est ajouté après l'étape d), l'ajout du stabilisant de viscosité au caoutchouc naturel se fait typiquement par arrosage du caoutchouc naturel, avec la quantité souhaitée de stabilisant de viscosité, le caoutchouc naturel étant de préférence sous la forme de granulés. L'arrosage est réalisé de préférence après un séchage complémentaire tel que décrit précédemment comme étape e). Par exemple, le caoutchouc naturel récupéré en sortie de filière et séché par un séchage par convection est aspergé du stabilisant de viscosité. Pour ce faire, le stabilisant de viscosité est généralement mis en solution dans l'eau pour pouvoir procéder à l'arrosage du caoutchouc naturel. L'étape d'ajout du stabilisant de viscosité selon la deuxième variante est préférentiellement suivie d'un travail mécanique à une température d'au moins 100°C. Le travail mécanique qui a pour fonction de disperser le stabilisant de viscosité dans le caoutchouc naturel peut être effectué au moyen d'un dispositif de déchiquetage et d'homogénéisation. Typiquement, il est mis en œuvre au moyen d'un dispositif appelé « prebreaker ». Un prebreaker est un dispositif de déchiquetage et d'homogénéisation bien connu de l'homme du métier du caoutchouc naturel, puisqu'il est traditionnellement utilisé dans les usines d'usinage (en anglais « remilling factory ») de ca-

outchouc naturel. On peut par exemple se référer à la demande de brevet WO 2015189365 qui donne une description détaillée d'un prebreaker.

- [0045] La quantité de stabilisant de viscosité ajouté au caoutchouc naturel selon la première variante ou la deuxième variante est ajustée par l'homme du métier pour obtenir la stabilisation souhaitée de la viscosité du caoutchouc naturel. Elle peut varier dans une large gamme selon la nature chimique du stabilisant de viscosité. Elle peut varier dans un domaine 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.
- [0046] En résumé, l'invention est mise en œuvre avantageusement selon l'un quelconque des modes de réalisation suivants 1 à 34 :
- [0047] Mode 1 : 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 peptisant 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),
 - d) Soumettre le caoutchouc naturel comprimé à une détente éclair adiabatique à une pression différentielle supérieure ou égale à 40 bars.
- [0048] Mode 2 : Procédé selon le mode 1 dans lequel le coagulum humide est un coagulum de fond de tasse.
- [0049] Mode 3 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 2 dans lequel le coagulum humide contient plus de 5% d'eau.
- [0050] Mode 4 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 3 dans lequel le coagulum humide contient entre 5% et 40% d'eau.
- [0051] Mode 5 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 4 dans lequel le coagulum humide contient entre 8% et 30% d'eau.
- [0052] Mode 6 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 5 dans lequel le coagulum humide contient entre 8% et 25% d'eau.
- [0053] Mode 7 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 6 dans lequel le peptisant est un phénol ou un sel métallique d'un phénol ou encore un dithiobisbenzamide.
- [0054] Mode 8 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 7 dans lequel le peptisant est le pentachlorothiophénol, son sel de zinc ou le disulfure du 2-dibenzamido diphényle.

- [0055] Mode 9 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 8 dans lequel le peptisant est ajouté à un taux allant de 0.05 g à 0.5 g de peptisant par kilogramme de caoutchouc naturel.
- [0056] Mode 10 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 6 dans lequel le peptisant est injecté sous la forme d'une solution aqueuse.
- [0057] Mode 11 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 10 dans lequel, la machine à vis sans fin comportant une zone d'alimentation, le ou les points d'injection sont localisés dans une zone de compression en aval de la zone d'alimentation de l'extrudeuse.
- [0058] Mode 12 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 11 dans lequel le ou 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.
- [0059] Mode 13 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 12 dans lequel la pression au point d'injection est supérieure à 0 bar relatif.
- [0060] Mode 14 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 13 dans lequel la pression au point d'injection est supérieure à la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de celle du point d'injection.
- [0061] Mode 15 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 14 dans lequel la température au point d'injection est supérieure ou égale à 100°C.
- [0062] Mode 16 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 15 dans lequel la température au point d'injection est de 130°C à 210°C.
- [0063] Mode 17 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 16 dans lequel la température au point d'injection est de 150°C à 210°C.
- [0064] Mode 18 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 17 dans lequel la température au point d'injection est entre 150°C et 190°C.
- [0065] Mode 19 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 18 dans lequel le caoutchouc naturel est comprimé à l'étape c) à une température comprise entre 170°C et 210°C.
- [0066] Mode 20 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 19 dans lequel le caoutchouc naturel est comprimé à l'étape c) à une température comprise entre 180°C et 210°C.
- [0067] Mode 21 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 20 dans lequel la pression différentielle à l'étape d) est d'au plus 100 bars.
- [0068] Mode 22 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 20 dans lequel la pression différentielle à l'étape d) est supérieure à 100 bars.
- [0069] Mode 23 : Procédé selon le mode 22 dans lequel la pression différentielle à l'étape d) est d'au moins 120 bars.

- [0070] Mode 24 : Procédé selon le mode 22 dans lequel la pression différentielle à l'étape d) est d'au moins 150 bars.
- [0071] Mode 25 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 24 dans lequel le caoutchouc naturel récupéré en sortie de filière est séché par un séchage complémentaire.
- [0072] Mode 26 : Procédé selon le mode 25 dans lequel le séchage complémentaire est un séchage par convection.
- [0073] Mode 27 : Procédé selon l'un quelconque des modes 25 à 26 dans lequel le séchage complémentaire est un séchage par convection au moyen d'un lit fluidisé.
- [0074] Mode 28 : Procédé selon l'un quelconque des modes 25 à 27 dans lequel le séchage complémentaire est un séchage par convection au moyen d'un tamis vibrant à air chaud.
- [0075] Mode 29 : Procédé selon l'un quelconque des modes 26 à 28 dans lequel le séchage par convection se fait sous air à une température allant de 90°C à 180°C.
- [0076] Mode 30 : Procédé selon l'un quelconque des modes 26 à 29 dans lequel le séchage par convection se fait sous air à une température allant de 110°C à 130°C.
- [0077] Mode 31 : Procédé selon l'un quelconque des modes 26 à 30 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.
- [0078] Mode 32 : Procédé selon le mode 31 dans lequel le moyen apte à découper le caoutchouc naturel est un granulateur.
- [0079] Mode 33 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 32, lequel procédé comprend une étape au cours de laquelle est ajouté un stabilisant de viscosité au caoutchouc naturel.
- [0080] Mode 34 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 33, lequel procédé comprend une étape de filtration du coagulum humide avant l'étape a).
- [0081] 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.

Exemples

- [0082] Pour mesurer la viscosité Mooney, on utilise un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme ASTM D1646-2007 (Reapproved 2012). La mesure de la viscosité Mooney se fait selon le principe suivant : le caoutchouc naturel est moulé dans une enceinte cylindrique chauffée à 100°C. Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de 8 rotations. La viscosité Mooney (ML 1+4) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM = 0,83 Newton.mètre).

[0083] L'indice de rétention de plasticité (PRI) est mesuré selon la norme ASTM D 3194-04.

[0084] La teneur en eau est déterminée avec un dessiccateur halogène HB43-S Mettler Toledo. Le dessiccateur est un dispositif automatisé qui intègre une coupelle, une balance et un couvercle destiné à fermer la coupelle. La coupelle est positionnée sur la balance. Le couvercle comprend un moyen de chauffage par une lampe halogène, ce moyen de chauffage se déclenchant lorsqu'on rabat le couvercle sur la coupelle. Dans la coupelle, on pèse exactement un échantillon de 10 grammes de caoutchouc naturel : le dispositif enregistre le poids correspondant « a ». On rabat le couvercle pour fermer la coupelle, ce qui déclenche la montée en température pour atteindre une consigne de 160°C. Lorsque le dispositif détecte une diminution de poids inférieure 0.001 g par minute, le dispositif relève un poids « b ». La teneur en eau dans l'échantillon est donnée en pourcentage massique par l'équation suivante : Teneur en eau (%) = $100 \cdot ((a-b)/a)$

[0085] Préparation de caoutchoucs naturels NR1 et NR2 selon des procédés non conformes 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 20.2 %. L'extrudeuse est une extrudeuse mono-vis, 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 (rainures, fentes, trous). La vitesse de la vis est de 140 tour/min, la pression est de 61 bars, la température du coagulum est de 155°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. Sorti d'extrudeuse, le caoutchouc naturel sous la forme de granulés est séché sur un tamis vibrant à air chaud à une température de 119°C pendant environ 5 minutes. On récupère le caoutchouc naturel NR1.

Au lieu d'être séché selon le mode opératoire décrit ci-dessus, le même coagulum de départ que celui utilisé pour alimenter l'extrudeuse, également sous la forme de granulés, a été séché selon un procédé traditionnel classiquement utilisé pour la fabrication du grade TSR20, c'est-à-dire un séchage dans un tunnel sous air chaud à une température allant de 108°C à 125°C pendant 4h30 minutes. On récupère le caoutchouc naturel NR2.

[0086] Préparation d'un caoutchouc naturel NR3 selon un procédé 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 22.5%. L'extrudeuse est une extrudeuse mono-vis, 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 peptisant. Un doigt selon l'invention est utilisé pour l'injection du peptisant et d'autres doigts sont installés entre le point d'injection et la filière pour favoriser le mélangeage entre le peptisant et le caoutchouc naturel. La pression au point d'injection du peptisant, le disulfure du 2-dibenzamido diphényle, est de 17.5 bars, la température du coagulum au point d'injection est de 153°C. On procède en continu à l'injection d'une solution aqueuse du peptisant préparée à 10 grammes de peptisant par litre de solution dans l'extrudeuse au point d'injection. Une quantité massique du peptisant par rapport au caoutchouc naturel sec, à raison de 0.23 grammes de peptisant pour 1 kg de caoutchouc naturel sec, est injectée en continu dans l'extrudeuse. La vitesse de la vis est de 140 tour/min, la pression est de 57 bars, la température du coagulum est de 159°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 119°C pendant environ 5 minutes. Le taux d'humidité du caoutchouc naturel est inférieur à 0.8%.

Le caoutchouc naturel NR3 est préparé selon un procédé qui est conforme à l'invention, puisqu'un peptisant est injecté dans le caoutchouc naturel par l'intermédiaire d'un dispositif d'injection qui comprend un orifice débouchant dans le fourreau, ce qui n'est pas le cas du procédé utilisé pour préparer le caoutchouc naturel NR1.

[0087] Préparation d'un caoutchouc naturel NR4 selon un procédé 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 14.6%. L'extrudeuse est une extrudeuse mono-vis, 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 peptisant. Un doigt selon l'invention est utilisé pour l'injection du peptisant et d'autres doigts sont installés entre le point d'injection et la filière pour favoriser le mélangeage entre le peptisant et le caoutchouc naturel. La pression au point d'injection du peptisant, le disulfure du 2-dibenzamido diphényle, est de 8 bars, la température du coagulum au point d'injection est de 146°C. On procède en continu à l'injection d'une solution aqueuse du peptisant préparée à 10 grammes de peptisant par litre de solution dans l'extrudeuse au point d'injection. Une quantité massique du peptisant par rapport au caoutchouc naturel sec, à raison de 0.21 grammes de peptisant pour 1 kg de caoutchouc naturel sec, est injectée en continu dans l'extrudeuse. La vitesse de la vis est de 150 tours/min, la pression est de 51 bars, la température du

coagulum est de 149°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. Le taux d'humidité du caoutchouc naturel est inférieur à 0.8%.

On procède ensuite à l'arrosage du caoutchouc naturel avec une solution aqueuse de sulfate d'hydroxylamine préparée à 150 grammes de sulfate d'hydroxylamine par litre de solution, à raison de 0.08 g de sulfate d'hydroxylamine pour 100 g de caoutchouc naturel. On introduit le caoutchouc naturel ainsi arrosé dans un « prebreaker » conformément au procédé décrit dans le document WO 2015189365, la température du caoutchouc naturel dans le prebreaker étant de 110°C.

On récupère un caoutchouc naturel avec un taux d'humidité inférieur à 0.8%.

Le caoutchouc naturel NR4 est préparé selon un mode de réalisation particulier du procédé conforme à l'invention qui combine le traitement du caoutchouc naturel par injection d'un peptisant dans une machine à vis sans fin avec une étape de stabilisation de viscosité du caoutchouc naturel par arrosage avec le sulfate d'hydroxylamine.

[0088] La viscosité Mooney et l'indice de rétention de plasticité des caoutchoucs naturels NR1 à NR4 sont mesurés et figurent dans le tableau 1. La viscosité Mooney du caoutchouc naturel NR4 est aussi mesurée après deux mois de stockage à 25°C sous air ambiant : l'évolution du Mooney observée après ces deux mois de stockage à 25°C est de + 2.2 points.

[0089] [Tableaux1]

Exemples	ML	PRI
NR1	58	114
NR2	65	66
NR3	45	81
NR4	47	78

[0090] Les résultats montrent que comparativement au procédé de fabrication du caoutchouc naturel de fond de tasse de grade TSR20 (caoutchouc naturel NR2), le procédé conforme à l'invention conduit à l'obtention de caoutchoucs naturels qui présentent avant leur stockage un compromis amélioré entre leur résistance au vieillissement par thermooxydation et leur aptitude à être travaillés dans des outils de mélangeage ou de calandrage. En effet, l'indice de rétention de plasticité des caoutchoucs naturels NR3 et NR4 avant stockage est supérieur à celui de NR2, tandis que leur viscosité Mooney est bien inférieure à celle de NR2.

- [0091] Le procédé non conforme à l'invention et utilisé pour la synthèse de NR1 conduit à la synthèse d'un caoutchouc naturel d'indice de rétention très élevé, mais sa viscosité Mooney plus élevée que celle de NR3 et celle de NR4 est bien moins favorable à la productivité d'une ligne de fabrication de composition à base de caoutchouc naturel.
- [0092] Par ailleurs, le procédé conforme à l'invention selon un mode de réalisation particulier, permet de produire un caoutchouc naturel dont les propriétés de viscosité sont conservées, même après stockage.

Revendications

- [Revendication 1] 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 peptisant 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),
 - d) Soumettre le caoutchouc naturel comprimé à une détente éclair adiabatique à une pression différentielle supérieure ou égale à 40 bars.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1 dans lequel le coagulum humide est un coagulum de fond de tasse.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel le coagulum humide contient plus de 5% en masse d'eau, notamment entre 5% en masse et 40% en masse d'eau.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel le coagulum humide contient entre 8% en masse et 30% en masse d'eau, avantageusement entre 8% en masse et 25% en masse d'eau.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel le peptisant est un phénol ou un sel métallique d'un phénol ou encore un dithiobisbenzamide.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel le peptisant est ajouté à un taux allant de 0.05 g à 0.5 g de peptisant par kilogramme de caoutchouc naturel.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel le peptisant est injecté sous la forme d'une solution aqueuse.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel, la machine à vis sans fin comportant une zone d'alimentation, le ou les points d'injection sont localisés dans une zone de compression en aval de la zone d'alimentation de l'extrudeuse.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel le ou 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.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 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.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel la température au point d'injection est supérieure ou égale à 100°C, préférentiellement de 130°C à 210°C, encore plus préférentiellement de 150°C à 210°C.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 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.
- [Revendication 13] Procédé selon la revendication 12 dans lequel le séchage complémentaire est un séchage par convection sous air à une température allant de 90°C à 180°C, de préférence de 110°C à 130°C.
- [Revendication 14] Procédé selon la revendication 12 ou 13 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.
- [Revendication 15] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, lequel procédé comprend une étape au cours de laquelle est ajouté un stabilisant de viscosité au caoutchouc naturel, ou bien comprend une étape de filtration du coagulum humide avant l'étape a).

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

FR 3 051 795 A1 (MICHELIN & CIE [FR];
MICHELIN RECH TECH [CH])
1 décembre 2017 (2017-12-01)

US 2020/190291 A1 (MITSUI AKIHITO [JP])
18 juin 2020 (2020-06-18)

WO 2020/094992 A1 (MICHELIN & CIE [FR])
14 mai 2020 (2020-05-14)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT