

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication : 3 150 522

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 23 06891

51 Int Cl⁸ : C 08 L 9/06 (2023.01), B 60 C 1/00, C 08 J 11/10

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 29.06.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 03.01.25 Bulletin 25/01.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions — FR.

72 Inventeur(s) : MAISONNEUVE Lise, Riffard Fanny et
SUTTER Marc.

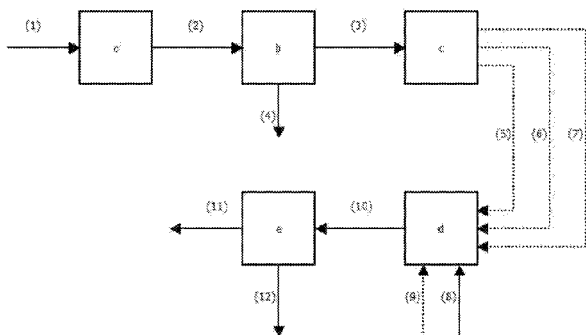
73 Titulaire(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions.

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

54 Procédé de production de résines hydrocarbures à partir de résidus de polystyrène.

57 L'invention concerne un procédé de production de ré-
sines hydrocarbures à partir d'une charge de composés sty-
réniques et d'un flux de composés aliphatiques comprenant
au moins 5% en poids de composés terpéniques d'origine
biosourcée.

Fig. 1



FR 3 150 522 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé de production de résines hydrocarbures à partir de résidus de polystyrène

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention est relative au domaine des procédés de production de résines hydrocarbures, en particulier à destination d'articles de caoutchouc et notamment de bandages pour véhicules, à partir de résidus recyclés.

Art antérieur

[0002] Les bandages pneumatiques, et plus généralement les articles de caoutchouc tels que par exemple les bandes transporteuses et les bandages non pneumatiques, sont des objets complexes constitués d'une multitude de composants. À titre d'exemple, un bandage pneumatique est constitué de plus de 200 matières premières différentes, parmi lesquelles on trouve différentes familles d'élastomères, des charges renforçantes, des huiles, des résines hydrocarbures.

[0003] Par résine hydrocarbure, on entend une résine constituée de carbone et d'hydrogène. Au sein des résines hydrocarbures, les résines hydrocarbures présentant une température de transition vitreuse (T_g) élevée comportant à la fois des fonctions aliphatiques et des fonctions aromatiques sont utilisées pour décaler les compromis de performance des mélanges, tels que résistance au roulement ou adhérence. Ces résines permettent, en particulier, de modifier la T_g du mélange. De telles résines présentant une T_g élevée sont connues de l'état de la technique et décrites, par exemple, dans le document WO2016/043851, US9139721 ou encore FR2968006.

[0004] La compatibilité des résines avec la matrice élastomérique, et notamment leur capacité à se disperser correctement dans le mélange, est essentielle pour que celles-ci jouent correctement leur rôle. La compatibilité de la résine avec une matrice élastomérique dépend, entre autres, de propriétés telles que la température de transition vitreuse et le point de ramollissement de la résine, ces propriétés étant dépendantes de la masse molaire, de la nature et du ratio motifs aromatiques/motifs aliphatiques de la résine (voir par exemple J. Appl Polym. Sci 2022 139(15) 51950). Il est donc important de pouvoir faire varier ces paramètres afin d'adresser la variété des élastomères mis en œuvre dans les compositions de caoutchouc. De telles résines comportant des motifs aliphatiques et aromatiques sont bien connues de l'état de la technique, par exemple dans le document EP 0 936 229 qui enseigne la fabrication de résines hydrocarbures à partir de monomères aliphatiques et aromatiques en polymérisation cationique, à partir de flux pétrosourcés.

[0005] Si les performances des bandages pneumatiques telles que résistance au roulement,

résistance à l'usure sont clés pour limiter leur impact environnemental, il est également important de chercher à limiter au maximum l'utilisation de ressources fossiles lors de la confection des articles de caoutchouc.

[0006] Le document US2013/0281611 décrit une composition de caoutchouc pour pneumatique qui comprend un plastifiant issu du recyclage de déchets, le plastifiant étant ici utilisé comme substitut d'huiles procédé. Les documents WO2022/101562 et WO2022/101563 décrivent la production de résines hydrocarbures à partir de résidus de la pyrolyse de copeaux de caoutchouc. Cependant, ces documents n'adressent pas la problématique de l'ajustement de la microstructure des résines, et en particulier du réglage du taux de monomères aromatiques et aliphatiques.

[0007] Ainsi, un objet de la présente invention est de fournir un procédé permettant de produire des résines pouvant être incorporées à une large variété de compositions élastomériques à partir de ressources biosourcées et/ou recyclées.

Description détaillée de l'invention

[0008] L'invention concerne au moins un procédé de production de résines hydrocarbures à partir d'une charge de composés styréniques, ledit procédé comprenant au moins :

[0009] a. Une étape de préparation de la charge de composés styréniques de manière à pouvoir alimenter cette charge dans l'étape de pyrolyse ;

[0010] b. Une étape de pyrolyse de la charge de composés styréniques permettant d'obtenir au moins un effluent gazeux et une huile de pyrolyse, ledit effluent gazeux comprenant au moins 20% en poids de composés aromatiques ;

[0011] c. Une étape de séparation de l'effluent gazeux au moins en un flux riche en composés légers, un flux riche en composés aromatiques et un flux riche en composés lourds ;

[0012] d. Une étape de synthèse de résines comprenant une section de polymérisation alimentée au moins par un flux issu de l'étape c) et par un flux de composés aliphatiques comprenant au moins 5% en poids de composés terpéniques d'origine biosourcée, suivie d'une section de finition et produisant un effluent polymérisé ;

[0013] e. Une étape de traitement comprenant une section de séparation de l'effluent polymérisé issu de l'étape c) en un effluent riche en solvant et un effluent riche en résines, et une section de séchage alimentée par l'effluent riche en résines afin de produire un flux de résines hydrocarbures.

[0014] De manière préférée, la charge de composés styréniques est une charge de composés styréniques issue de déchets plastiques comprenant au moins 90% en poids de polystyrène.

[0015] De manière préférée, les composés terpéniques sont choisis parmi les terpènes comprenant au plus 20 atomes de carbone, de préférence choisis parmi les composés

limonène, alpha-pinène, bêta-pinène, myrcène, farnésène et leurs mélanges, de préférence choisis parmi les composés limonène, alpha-pinène, bêta-pinène et leurs mélanges et de manière préférée sont le limonène.

- [0016] De manière préférée, la charge de composés styréniques est progressivement chauffée lors de l'étape a) à une température comprise entre 100°C et 300°C, de préférence entre 150°C et 300°C et de manière préférée entre 200°C et 300°C.
- [0017] De manière préférée, l'étape de pyrolyse comprend un réacteur de pyrolyse opéré à une température allant de 300°C à 900°C et de manière préférée allant de 300 à 800°C et une pression allant de 0,8 bar à 7,5 bar.
- [0018] De manière préférée, l'étape de pyrolyse met en œuvre une étape de pyrolyse par micro-onde.
- [0019] De manière préférée, l'étape c) de séparation est mise en œuvre par distillation.
- [0020] De manière préférée, dans l'étape c), une première colonne alimentée par l'effluent gazeux issu de l'étape b) sépare cet effluent en un flux riche en composés légers et en un raffinat, ce dernier étant séparé au moyen d'une deuxième colonne en un flux riche en composés aromatiques et un flux riche en composés lourds.
- [0021] De manière préférée, l'étape c) est mise en œuvre dans une seule colonne de distillation opérée à une pression comprise entre 0,1 et 2,0 bar, de préférence entre 0,5 et 1,5 bar et de manière préférée entre 0,5 et 1,1 bar, la colonne à distiller étant alimentée en fond de colonne par au moins l'effluent gazeux issu de l'étape b) et produisant en tête de colonne un flux riche en composés légers, en fond un flux riche en composés lourds, et par un soutirage latéral un flux riche en composés aromatiques, ladite colonne ayant pour seul apport de chaleur ledit effluent gazeux issu de l'étape b).
- [0022] De manière préférée, le ratio massique de flux issu de l'étape b) sur le flux de composés aliphatiques alimentant l'étape d) est ajusté de sorte que la résine obtenue présente un ratio molaire H aliphatique sur H aromatique allant de 40/60 à 95/5, préférentiellement allant de 50/50 à 90/10, de manière préférée allant de 55/45 à 90/10.
- [0023] De manière préférée, la section de polymérisation de l'étape d) de synthèse de résine est également alimentée par un flux de solvant choisi parmi les solvants aliphatiques, aromatiques, halogénés et leurs mélanges.
- [0024] Dans un arrangement préféré, le procédé selon l'invention est alimenté uniquement par la charge de composés styréniques et le flux de composés aliphatiques comprenant au moins 5% en poids de composés terpéniques d'origine biosourcée, le solvant nécessaire dans l'étape d) étant fourni par au moins un flux issu de l'étape c) et/ou au moins une fraction de l'huile de pyrolyse issue de l'étape b).
- [0025] Préférentiellement, dans cet arrangement, au moins une fraction de l'huile de pyrolyse issue de l'étape b) alimente l'étape d) de synthèse de résine.
- [0026] De manière préférée, la section de polymérisation est opérée à une température allant

de +20 à +90°C, avec un temps de séjour compris entre 0,5 h et 4 h, en présence de 0,1% à 2% en poids de catalyseur par rapport au poids de monomères en entrée de section de polymérisation et un ratio massique de flux issu de l'étape b) sur le flux de composés terpéniques d'origine biosourcée tel que le taux de protons aromatiques, déterminé par RMN 1H, est compris entre 0.5%mol et 99%mol, de préférence compris entre 1%mol et 50%mol, de préférence compris entre 2% mol et 40%mol, de préférence compris entre 2% mol et 30%mol et le taux de protons aliphatiques, déterminé par RMN 1H, est compris entre 99.5%mol et 1%mol, de préférence compris entre 99%mol et 50%mol, de préférence compris entre 98%mol et 70%mol.

[0027] L'invention concerne également une résine hydrocarbure obtenue à partir du procédé selon l'invention selon l'un quelconque de ses arrangements ou variantes préférées, ladite résine présentant les caractéristiques suivantes :

[0028] - une température de transition vitreuse (notée Tg) allant de 20°C à 140°C ;

[0029] - une masse molaire en nombre inférieure à 5000 g/mol, de préférence inférieure à 4000 g/mol et de manière préférée inférieure à 3000 g/mol ;

[0030] - une dispersité \bar{D} inférieure à 3, de préférence inférieure à 2,5 et de manière préférée inférieure à 2 ;

[0031] - Un taux de protons aromatiques, déterminé par RMN 1H, compris entre 0.5%mol et 99%mol, de préférence compris entre 1%mol et 50%mol, de préférence compris entre 2% mol et 40%mol, de préférence compris entre 2% mol et 30%mol et de manière préférée compris entre 2% mol et 20%mol ;

[0032] - Un taux de protons aliphatiques, déterminé par RMN 1H, compris entre 1%mol et 99.5%mol, de préférence compris entre 50%mol et 99%mol, de préférence compris entre 70%mol et 98%mol ;

[0033] - Un taux de protons éthyléniques, déterminé par RMN 1H, inférieur ou égal à 10%mol, de préférence inférieur ou égal à 5%mol, de préférence inférieur ou égal à 4%mol ;

[0034] la somme des taux de protons aromatiques, aliphatiques et éthyléniques étant égale à 100%.

Définitions

[0035] Les composés comprenant du carbone mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse.

[0036] Par composé en C_n, on entend un composé comprenant n atomes de carbones. De même, par composés en C_n-C_m, on entend un ensemble de composés comprenant de n à m atomes de carbone.

[0037] Par hétéroatome, on entend un atome autre que le carbone ou l'hydrogène, par

exemple l'azote, le soufre, l'oxygène.

Charge du procédé

- [0038] Le procédé selon l'invention est un procédé de production de résines hydrocarbures à partir d'une charge de composés styréniques et d'un flux aliphatique d'origine biosourcée. Par charge de composés styréniques, on entend une charge qui comprend des polymères à base de styrène, tels que les caoutchoucs styréniques et le polystyrène.
- [0039] De préférence, la charge de composés styréniques est une charge de composés styréniques issue de déchets plastiques. Une telle charge comprend préférentiellement au moins 90% en poids de polystyrène, de préférence au moins 93% en poids de polystyrène, et de manière préférée au moins 95% en poids de polystyrène. La charge de composés styréniques peut comprendre d'autres composés, en particulier si elle est issue de déchets plastiques. Ces autres composés peuvent être, de manière non limitative, des composés plastiques tels que du polyéthylène, du polypropylène, des élastomères, des matériaux organiques tels que du papier, de la nourriture, ou inorganiques tels que du verre, du métal, du sable.
- [0040] Le procédé selon l'invention est également alimenté par un flux de composés aliphatiques, comprenant au moins 5% en poids de composés terpéniques, d'origine biosourcée.
- [0041] Le flux de composés aliphatiques est d'origine biosourcée. C'est-à-dire qu'il est issu de la biomasse ou dérivé de produits issus de la biomasse.
- [0042] Par issu de la biomasse, on entend que les composés sont issus, après traitement éventuel, d'organismes végétaux, animaux, champignons ou microbes. De préférence, le flux de composés aliphatiques est issu d'organismes végétaux. Par dérivé de produits issus de la biomasse, on entend que la biomasse utilisée pour obtenir le flux de composés aliphatiques peut avoir subi un traitement tel qu'un traitement biologique, basé par exemple sur le fonctionnement des plantes, d'animaux, ou de micro-organismes, un traitement chimique, tel que par exemple un traitement en présence d'acide, un traitement alcalin, en présence ou non de catalyseur, et/ou un traitement physique tel que la mise en pression, un traitement thermique, un traitement électromagnétique ou un traitement micro-onde.

Étape a) de préparation

- [0043] Le procédé selon l'invention comprend une étape de préparation de la charge de composés styréniques. Lors de cette étape, la charge de composés styréniques est conditionnée pour pouvoir alimenter l'étape b) de pyrolyse. Cette étape de préparation peut comprendre des opérations de broyage, de dégazage, de mise en température afin de provoquer la fonte des composés plastiques par exemple dans un dispositif d'extrusion au cours duquel la température est graduellement augmentée, les effluents

vapeurs (eau, composés légers générés par la décomposition partielle de la charge polystyrénique) et les effluents solides (débris non fusibles tels que les débris métalliques, verre) sont séparés.

[0044] De préférence, la charge de composés styréniques est progressivement chauffée à une température comprise entre 100°C et 300°C, de préférence entre 150°C et 300°C et de manière préférée entre 200°C et 300°C, cette température permettant d'obtenir la fusion du polystyrène, lorsqu'un tel composé est présent, en limitant sa décomposition thermique.

Étape b) de pyrolyse

[0045] La charge de composés styréniques alimente une étape de pyrolyse permettant d'obtenir au moins un effluent gazeux et une huile de pyrolyse, ladite huile de pyrolyse comprenant au moins 20% en poids de composés aromatiques.

[0046] Par pyrolyse, on entend la décomposition thermique de composés dans une atmosphère inerte.

[0047] La charge alimente une étape de pyrolyse, opérée à une température et une pression telles que la dépolymérisation des composés styréniques en oligomères de styrène et en monomère de styrène a lieu. De préférence, l'étape de pyrolyse est opérée à une température allant de 300 à 900°C, de préférence allant de 300°C à 800°C.

[0048] L'étape de pyrolyse est de préférence opérée à une pression allant de 0,8 bar à 7,5 bar, de préférence allant de 1 bar à 6 bar et de manière préférée allant de 1 bar à 4,5 bar.

[0049] De préférence, l'étape de pyrolyse met en œuvre une étape de pyrolyse par micro-onde. Une telle pyrolyse par micro-onde utilisable pour la pyrolyse d'une charge de composés styréniques est par exemple décrite dans le document WO 2020/202089.

[0050] L'utilisation d'une étape de pyrolyse assistée par micro-ondes permet d'atteindre des taux de transfert de chaleur et des températures de réaction plus élevés, qui favorisent les réactions de scission en fin de chaîne et minimisent la formation d'oligomères de styrène. Une étape de pyrolyse par micro-ondes se caractérise également par une température dans la masse réactionnelle inférieure à celle d'une section de pyrolyse conventionnelle. La baisse des températures dans la masse réactionnelle entraîne une baisse des taux d'évaporation des oligomères de styrène et permet d'éviter de « sur-craquer » le styrène produit. L'utilisation d'une étape de pyrolyse par micro-ondes réduira la formation d'oligomères de styrène par rapport à une étape de pyrolyse conventionnelle, ainsi que l'encrassement du réacteur.

[0051] L'étape de pyrolyse produit au moins un effluent gazeux et une huile de pyrolyse. L'effluent gazeux peut également contenir des gouttelettes de liquide entraînées. Outre des oligomères du styrène, l'effluent gazeux comprend la majorité du monomère styrène produit dans l'étape de pyrolyse, ainsi que des composés aromatiques légers

gazeux dans les conditions opératoires tels que alpha-méthyl-styrène, éthylbenzène, cumène et toluène.

- [0052] L'effluent gazeux comprend au moins 20% en poids de composés aromatiques, préférentiellement au moins 20% en poids de styrène.
- [0053] De manière préférée, l'effluent gazeux comprend au plus 10% poids d'éthylbenzène, de préférence au plus 5% poids d'éthylbenzène et de manière préférée au plus 3% poids d'éthylbenzène.
- [0054] Préférentiellement, l'effluent gazeux comprend au moins 10% poids de composés dont le point d'ébullition est supérieur à celui du styrène.
- [0055] L'huile de pyrolyse peut également comprendre des éléments solides, polymères non fusionnés, produits lors de la pyrolyse, ou des débris non séparés dans l'étape de préparation de la charge. Ce flux alimente, de manière préférée, une section de séparation dans laquelle la fraction solide éventuelle est séparée de la fraction liquide, cette dernière pouvant être recyclée en mélange avec l'alimentation de l'étape de pyrolyse ou utilisée dans l'étape d) de synthèse de résines.
- [0056] L'étape de pyrolyse peut être mise en œuvre dans un réacteur de pyrolyse, et être opérée en continu, semi-continu ou en traitement par lot (« batch » selon la terminologie anglo-saxonne). De tels réacteurs sont bien connus de l'Homme du métier.

Étape c) de séparation

- [0057] Le procédé selon l'invention comprend une étape de séparation alimentée au moins par l'effluent gazeux issu de l'étape b) et produisant au moins un flux riche en composés légers, un flux riche en composés aromatiques et un flux riche en composés lourds.
- [0058] Le flux riche en composés légers comprend majoritairement des composés plus légers que le styrène, en particulier les composés toluène et éthylbenzène.
- [0059] Le flux riche en composés légers est une coupe T100°C-140°C, de préférence une coupe T110°C-140°C. Par « Coupe Ta°C-b°C », on entend que le point de bulle et le point de rosée de la coupe, mesurés à pression atmosphérique, sont compris dans l'intervalle de température allant de a°C à b°C. Le flux riche en composés légers présente donc un point de bulle et un point de rosée mesurés à pression atmosphérique compris dans l'intervalle de température allant de 100 à 140°C, de préférence allant de 110 à 140°C.
- [0060] De manière préférée, la teneur cumulée en toluène et éthylbenzène dans le flux riche en composés légers est au moins égale à 60% en masse, de préférence est au moins égale à 70% en masse, et de manière préférée est au moins égale à 75% en masse.
- [0061] Le flux riche en composés aromatiques comprend majoritairement des composés aromatiques comprenant de 6 à 9 atomes de carbone. L'étape c) de séparation est opérée de sorte que le flux riche en composés aromatiques comprenne au moins 99% en masse

de styrène et que le taux de récupération de styrène, c'est-à-dire le ratio du débit de styrène dans le flux riche en composés aromatiques sur le débit de styrène dans l'effluent gazeux issu de l'étape b) est au moins égal à 90%, de préférence au moins égal à 95% et de manière préférée au moins égal à 97%.

- [0062] De manière préférée, le flux riche en composés aromatiques est une coupe T140°C-150°C, de préférence une coupe T144°C-146°C.
- [0063] Le flux riche en composés lourds comprend majoritairement les composés plus lourds que le styrène, ainsi que les composés styréniques non dépolymérisés, et notamment les oligomères du styrène lorsque la charge comprend du polystyrène.
- [0064] Le flux riche en composés lourds est une coupe T150°C-220°C, de préférence une coupe T160°C-210°C.
- [0065] De manière préférée, la teneur en alpha-méthylstyrène dans le flux riche en composés lourds est au moins égale à 60% en masse, de préférence est au moins égale à 70% en masse, de manière préférée est au moins égale à 80% en masse et très préférentiellement est au moins égale à 90% en masse.
- [0066] De manière préférée, l'étape c) de séparation est mise en œuvre par distillation.
- [0067] Dans une première variante de cet arrangement préféré, une première colonne alimentée par l'effluent gazeux issu de l'étape b) sépare cet effluent en un flux riche en composés légers et en un raffinat, ce dernier étant séparé au moyen d'une deuxième colonne en un flux riche en composés aromatiques et un flux riche en composés lourds.
- [0068] Dans une deuxième variante de cet arrangement préféré, la séparation est réalisée dans une seule colonne de distillation. Dans cette variante, en tête de colonne, l'effluent vapeur est refroidi à une température comprise entre 30°C et 50°C, de préférence comprise entre 35°C et 45°C. La fraction liquide condensée est renvoyée en tête de colonne en tant que reflux, tandis que la fraction vapeur est ensuite sous-refroidie à une température comprise entre -5°C et 10°C, préférentiellement entre -5°C et 5°C afin de condenser le styrène éventuellement entraîné avec les composés légers. Le flux condensé après sous-refroidissement est renvoyé en tête de colonne en tant que reflux. La fraction vapeur résiduelle constitue le flux riche en composés légers. Ce flux peut ensuite être valorisé, par exemple sous forme énergétique. Un premier refroidissement permet d'utiliser au maximum de l'eau de refroidissement à température ambiante en tant qu'utilité froide et minimise l'utilisation d'utilité froide spécifique pour obtenir un sous-refroidissement, ce qui impacte favorablement l'analyse de cycle de vie du procédé selon l'invention.
- [0069] Dans cette variante, la colonne à distiller est opérée à une pression comprise entre 0,1 et 2,0 bara, de préférence entre 0,5 et 1,5 bara et de manière préférée entre 0,5 et 1,1 bar, la pression d'opération étant entendue comme la pression mesurée en tête de colonne. Par « bara », on entend bar absolu, par opposition à une pression exprimée en

bar relatif, communément noté « barg » selon la notation anglaise « bar gauge ».

[0070] Dans cette variante et de manière préférée, la colonne à distiller est alimentée en fond de colonne par au moins l'effluent gazeux issu de l'étape b) et produit en tête de colonne un flux riche en composés légers, en fond un flux riche en composés lourds, et par un soutirage latéral un flux riche en composés aromatiques, ladite colonne ayant pour seul apport de chaleur ledit effluent gazeux issu de l'étape b).

[0071] L'effluent gazeux issu de l'étape b) est à température élevée, de préférence à une température supérieure à 300°C. Cette température est suffisante pour que la colonne ne nécessite pas d'autre apport de chaleur.

[0072] En alimentant la charge en fond de colonne, la charge est rapidement refroidie, permettant ainsi de limiter les réactions éventuelles de polymérisation du styrène. Cette alimentation permet en outre une meilleure gestion des composés dits lourds. En effet, l'absence de système de recirculation en fond de colonne, utilisé habituellement pour maintenir en température la colonne à distiller, limite grandement les risques d'encrassement par les composés dits lourds, particulièrement visqueux.

[0073] La colonne à distiller mise en œuvre dans cette variante de l'étape c) du procédé selon l'invention comprend de 5 à 20 étages théoriques, de préférence au plus 15 étages théoriques, de manière préférée de 8 à 12 étages théoriques.

[0074] On soutire sur un plateau intermédiaire un flux riche en composés aromatiques. Ce plateau de soutirage est situé dans le tiers inférieur de la colonne à distiller, de préférence de 1 à 3 étages théoriques du plateau de fond. Ce soutirage à une position basse de la colonne, légèrement éloigné du plateau de fond, permet de limiter l'entraînement de composés lourds dans le flux riche en composés aromatiques et limite d'autant les risques d'encrassement des équipements ultérieurs.

[0075] De manière préférée, et afin de limiter encore plus le risque de polymérisation, un inhibiteur de polymérisation du styrène en polystyrène, tel que le 2,2,6,6-tetraméthyl-4-oxopiperidinoxy, peut être alimenté dans la colonne à distiller de l'étape c), ou les colonnes à distiller de l'étape c) du procédé, de préférence au niveau de la tête de colonne.

[0076] Les composés de type toluène et éthylbenzène, ne réagissant pas dans l'étape d) de synthèse de résine, peuvent être utilisés comme solvant dans cette étape de synthèse, ce qui permet d'éviter l'ajout d'un solvant d'origine externe au procédé.

Étape d) de synthèse de résines

[0077] Le procédé selon l'invention comprend une étape de synthèse de résines comprenant une section de polymérisation alimentée au moins par un flux issu de l'étape c) et par un flux de composés aliphatiques comprenant au moins 5% en poids de composés terpéniques d'origine biosourcée, suivie d'une section de finition et produisant un effluent polymérisé.

- [0078] L'étape de synthèse de résines consiste principalement à oligomériser les monomères compris dans le flux issu de l'étape b), notamment le styrène et l'alpha-méthylstyrène, et le flux de composés aliphatiques comprenant au moins 5% en poids de composés terpéniques d'origine biosourcée, et ainsi de préparer de nouveaux matériaux oligomériques de type résines, en contrôlant la macrostructure, notamment en limitant la teneur en composés de basse masse moléculaire, tels que les monomères, les dimères et les trimères, et les composés de haute masse moléculaire, c'est-à-dire dont la masse moléculaire est supérieure à 5000 g/mol, ainsi que la microstructure. Par dimère, on entend un composé comprenant deux monomères liés par une liaison covalente. Un dimère peut être un homodimère, c'est-à-dire la combinaison de deux monomères identiques, un hétérodimère, c'est-à-dire la combinaison de deux monomères différents, ou un mélange d'homodimère et d'hétérodimère. Par trimère, on entend un composé comprenant trois monomères liés par une liaison covalente. Un trimère peut être un homotrimère, c'est-à-dire la combinaison de trois monomères identiques, un hétérotrimère, c'est-à-dire la combinaison d'au moins deux monomères différents, ou un mélange d'homotrimère et d'hétérotrimère.
- [0079] Par composés terpéniques d'origine biosourcée, on entend des composés de la famille des terpènes qui sont des hydrocarbures insaturés d'origine végétale. Les composés terpéniques utiles aux besoins de l'invention sont préférentiellement choisis parmi les terpènes comprenant au plus 20 atomes de carbone, de préférence choisis parmi les composés limonène, alpha-pinène, bêta-pinène, myrcène, farnésène et leurs mélanges, de préférence choisis parmi les composés limonène, alpha-pinène, bêta-pinène et leurs mélanges et de manière préférée sont le limonène.
- [0080] Le limonène est un hydrocarbure terpénique qui peut être obtenu, en particulier, à partir d'écorces d'agrumes ou par fermentation microbienne.
- [0081] En alimentant l'étape de synthèse de résines avec au moins un flux issu de l'étape b) et un flux de composés aliphatiques, on peut contrôler le ratio de motifs aromatiques et aliphatiques dans la résine produite et ainsi adapter la résine à la matrice polymérique dans laquelle cette résine est destinée à être incorporée. On peut ainsi obtenir une résine présentant une excellente compatibilité issue de ressources renouvelables et/ou recyclées.
- [0082] Ainsi, le procédé selon l'invention permet d'utiliser le flux riche en composés légers, le flux riche en composés aromatiques, ou bien le flux riche en composés lourds en fonction des paramètres recherchés pour la résine produite, ce qui permet une grande versatilité. De manière préférée, lorsque les flux riches en composés légers, riche en composés lourds ou riche en composés aromatiques sont produits par distillation dans l'étape c), aucun autre traitement n'est requis avant l'utilisation de l'un de ces flux pour la production de résine.

- [0083] De manière préférée, le ratio massique de flux issu de l'étape b) sur le flux de composés aliphatiques alimentant l'étape d) est ajusté de sorte que la résine obtenue présente un ratio molaire H aliphatique sur H aromatique allant de 40/60 à 95/5, préférentiellement allant de 50/50 à 90/10, de manière préférée allant de 55/45 à 90/10.
- [0084] De manière préférée, la section de polymérisation est également alimentée par un flux de solvant choisi parmi les solvants aliphatiques, aromatiques, halogénés et leurs mélanges.
- [0085] De manière préférée, le solvant choisi parmi les solvants aliphatiques, aromatiques, halogénés et leurs mélanges est choisi parmi les solvants aromatiques en C7-C10, les solvants aliphatiques en C6-C8 et les solvants chlorés en C1-C2 et leurs mélanges, préférentiellement parmi le toluène, méthylcyclohexane et le dichlorométhane.
- [0086] Préférentiellement, une fraction de l'huile de pyrolyse issue de l'étape b) est utilisée comme flux de solvant. De manière préférée, le procédé selon l'invention est alimenté uniquement par la charge de composés styréniques et le flux de composés aliphatiques comprenant au moins 5% en poids de composés terpéniques d'origine biosourcée, le solvant nécessaire dans l'étape d) étant fourni par au moins un flux issu de l'étape c) et/ou au moins une fraction de l'huile de pyrolyse issue de l'étape b), préférentiellement au moins une fraction de l'huile de pyrolyse issue de l'étape b) alimentant l'étape d).
- [0087] De manière préférée, l'étape d) de synthèse est alimentée par un flux issu de l'étape b) et par un flux de composés aliphatiques comprenant au moins 5% en poids de composés terpéniques et par un flux de solvant de telle sorte que la teneur en monomères soit comprise entre 50 et 75% poids. Ainsi, on peut adapter le débit de solvant de manière à ajuster la teneur en monomères dans l'étape d). Cette teneur permet de limiter l'exothermie au sein de l'étape d), tout en permettant d'obtenir un effluent polymérisé dont la viscosité permet le convoyage vers les étapes aval du procédé de l'invention.
- [0088] De manière préférée, la résine obtenue par le procédé selon l'invention comprend moins de 1% poids de composés dont la masse moléculaire est supérieure à 5000 g/mol. Préférentiellement, la résine obtenue comprend au plus 50% poids de composés dimères et trimères.
- [0089] La section de polymérisation est opérée en l'absence de catalyseur, ou en présence d'un catalyseur acide, de type acide de Bronsted, acide de Lewis ou Friedel-Crafts, ledit catalyseur pouvant être homogène ou hétérogène. Préférentiellement, ladite section de polymérisation est opérée en présence d'un catalyseur acide, de type acide de Bronsted ou acide de Lewis. Ladite section de polymérisation peut également être opérée en présence de ligands, d'un co-catalyseur, et/ou d'un amorceur de polymérisation cationique, par exemple de type générateur de protons ou de carbocations.

- [0090] De préférence, le catalyseur est un acide de Lewis comprenant des ligands de la famille des halogénures d'aluminium. De manière préférée, ces ligands sont choisis parmi les chlorures d'aluminium, par exemple le trichlorure d'aluminium, les chlorures d'alkylaluminium, tels que le chlorure de diéthylaluminium et le dichlorure d'éthylaluminium, et les chlorures d'arylaluminium, tels que le chlorure de phenylaluminium. Préférentiellement, le catalyseur comprend également un co-ligand à caractère base de Lewis, permettant de moduler le caractère acide du ligand acide de Lewis, de type éther aliphatique (par exemple diéthyl éther, dibutyl éther), éther aromatique (diphényl éther), ou ester (acétate d'éthyle) ou encore alkyl amines (triéthylamine) ou arylamines (diphénylamine, triphénylamine). La section de polymérisation peut également être opérée avec des ligands contenant du phosphore, du soufre ou tout autre hétéroatome.
- [0091] La section de polymérisation est opérée de préférence à une température allant de -60°C à +300°C, préférentiellement allant de -60°C à +120°C, très préférentiellement allant de -50°C à +100°C et de manière préférée allant de -40°C à +90°C et de manière très préférée allant de +20 à +90°C.
- [0092] Le temps de séjour moyen dans la section de polymérisation est préférentiellement compris entre 0,25 h et 7 h, de manière préférée compris entre 0,5 h et 4 h. Lorsque la section de polymérisation est opérée en continu, le temps de séjour moyen dans ladite section est le rapport du volume réactionnel de ladite section sur le débit volumique des alimentations de la section.
- [0093] La quantité de catalyseur, incluant les ligands et co-ligands éventuels, est préférentiellement comprise dans un intervalle allant de 0,05% à 5% en poids par rapport au poids de monomères oléfiniques destinés à réagir, en particulier limonène, alpha-méthylstyrène et styrène, en entrée de section de polymérisation, et de manière préférée va de 0,1% à 2% en poids par rapport au poids de monomères oléfiniques en entrée de section de polymérisation.
- [0094] Le flux issu de la section de polymérisation est ensuite traité dans une section de finition produisant un effluent polymérisé.
- [0095] Cette section de finition permet de stopper la réaction de polymérisation par l'addition d'un composé qui désactive le catalyseur et stoppe les chaînes encore en croissance. La section de finition est préférentiellement mise en œuvre par mise en contact avec un flux comprenant un composé stoppeur choisi parmi l'eau, un alcool en C1-C3 et leurs mélanges, préférentiellement choisi parmi l'eau, le méthanol, l'éthanol et leur mélange, très préférentiellement l'eau à une température comprise entre 5 et 80°C, préférentiellement à une température comprise entre 15 et 30°C (par exemple à température ambiante), suivie de la séparation par décantation de phase d'un effluent polymérisé et d'un effluent comprenant majoritairement le composé stoppeur.

- [0096] Le rapport molaire composé stoppeur sur catalyseur de polymérisation dans la section de finition est au moins égal à 1,1, de préférence au moins égal à 2.
- [0097] Lorsque le composé stoppeur est l'eau, le rapport volumique milieu réactionnel sur eau dans la section de finition est préférentiellement compris entre 20:1 et 10:1, de préférence compris entre 10:1 et 5:1 et de manière préférée compris entre 5:1 et 1:1.
- [0098] Le flux issu de la section de polymérisation et le flux comprenant le composé stoppeur sont mis en contact sous agitation pendant une durée allant préférentiellement de 5 min à 2 h, de manière préférée allant de 15 min à 45 min, afin de favoriser la mise en contact du composé stoppeur avec le milieu réactionnel.
- [0099] À l'issue de cette phase d'agitation, une phase de décantation est réalisée afin de séparer d'une part une phase organique constituant l'effluent polymérisé contenant principalement les résines, le solvant, les monomères non convertis, des dimères, trimères et oligomères de bas poids moléculaires et une phase contenant principalement le composé stoppeur, les résidus catalytiques et des résidus organiques solubles dans le composé stoppeur.
- [0100] La phase de décantation est préférentiellement réalisée pendant une durée allant de 5 min à 4 h, de manière préférée allant de 15 min à 2 h.
- [0101] La phase contenant principalement le composé stoppeur peut ensuite être traitée afin de recycler le composé stoppeur dans la section de finition.
- [0102] L'effluent polymérisé, alimente ensuite l'étape de traitement.
- Étape e) de traitement de l'effluent polymérisé**
- [0103] Le procédé selon l'invention comprend une étape de traitement de l'effluent polymérisé issu de l'étape d) comprenant une section de séparation d'un effluent riche en solvant et d'un effluent riche en résines, et une section de séchage alimentée par l'effluent riche en résines afin de produire les résines.
- [0104] La mise en œuvre de l'étape de traitement de l'effluent polymérisé dans le procédé selon l'invention permet d'ajuster les caractéristiques des résines, notamment en éliminant les oligomères de faible masse moléculaire (dimères, trimères, tétramères par exemple) et en réduisant la dispersité, afin de contrôler les propriétés des résines obtenues (température de transition vitreuse par exemple).
- [0105] La section de séparation d'un effluent riche en solvant et d'un effluent riche en résines permet d'une part de récupérer une majorité du solvant et des monomères non convertis en vue d'une utilisation ultérieure, préférentiellement en vue de leur recyclage dans l'étape de synthèse de résines du procédé selon l'invention, et d'autre part de concentrer les résines dans l'effluent riche en résines.
- [0106] La section de séparation peut être réalisée par toute méthode connue de l'Homme du métier, en particulier et préférentiellement par évaporation, distillation, coagulation des résines, extraction liquide-liquide ou une association de ces méthodes.

- [0107] Dans un arrangement préféré, la section de séparation est réalisée par distillation dans au moins une colonne à distiller de manière à produire en tête un effluent riche en solvant et en fond un effluent riche en résines. Cette section permet d'éliminer les monomères et oligomères résiduels en tête ainsi que la majorité du solvant utilisé dans l'étape de synthèse de résines et ainsi d'ajuster la macrostructure des résines ainsi que ses propriétés, par exemple la température de transition vitreuse notée T_g , notamment par réduction de la dispersité en éliminant les composés de basses masses moléculaires. L'effluent riche en résines comprend la majorité des résines alimentant la section de séparation. Le taux de récupération de résines, correspondant au rapport du débit de résines dans l'effluent riche en résines sur le débit de résines dans l'alimentation de la section de séparation, est préférentiellement supérieur à 80%, de manière préférée supérieur à 90%. Ce taux de récupération peut être ajusté en augmentant le nombre d'étages de séparation de la section de séparation, ou bien en ajustant les paramètres opératoires de ladite section, par exemple le taux de reflux.
- [0108] Dans un autre arrangement préféré, la section de séparation est réalisée par coagulation des résines. Dans cet arrangement, l'effluent polymérisé issu de l'étape d) est mis en contact avec un solvant de coagulation dans lequel les résines ne sont pas solubles afin de faire précipiter celles-ci. Le solvant de coagulation solubilise les monomères résiduels, le solvant utilisé dans l'étape de synthèse de résines et les oligomères de bas poids moléculaire.
- [0109] Le solvant de coagulation est préférentiellement choisi parmi les solvants polaires protiques ou aprotiques de faible température d'ébullition tels que les alcools, par exemple le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol, l'acétone, les éthers, par exemple le tétrahydrofurane (noté THF) et le dioxane.
- [0110] La section de séparation par coagulation est préférentiellement opérée avec un ratio volumique solvant de coagulation / milieu à coaguler allant de 1:1 à 10:1, de préférence allant de 2:1 à 5:1. La section de séparation par coagulation est préférentiellement opérée à une température allant de 5°C à 40°C.
- [0111] Le flux comprenant le solvant de coagulation, constituant l'effluent riche en solvant peut ensuite être recyclé, par exemple vers l'étape de synthèse de résines, en subissant au préalable, si nécessaire, une étape de traitement de purification.
- [0112] Dans un autre arrangement préféré, la section de séparation est réalisée par extraction liquide-liquide. Dans cet arrangement, l'effluent polymérisé issu de l'étape d) est lavé avec un flux comprenant majoritairement de l'eau. Cette extraction peut être réalisée en une ou plusieurs étapes, préférentiellement en une à trois étapes.
- [0113] L'extraction liquide-liquide peut également être mise en œuvre en amont d'une séparation par distillation ou par coagulation des résines telles que décrites précédemment.

- [0114] Dans un autre arrangement préféré, la section de séparation est réalisée par évaporation, par exemple par évaporation dans un évaporateur à film raclé.
- [0115] La viscosité de l'effluent riche en résines dépend de la teneur en résines dans cet effluent et de sa température. Ces teneur et température sont donc ajustées de telle sorte que cet effluent puisse être transporté jusqu'à la section de séchage. On peut chercher à maintenir une température élevée pour avoir une teneur élevée en résines tout en conservant une viscosité de l'effluent permettant son transport, en veillant à rester en deçà des températures auxquelles les résines se dégradent thermiquement.
- [0116] L'effluent riche en résines alimente ensuite une section de séchage dans laquelle il est filtré puis séché. À l'issue de l'étape de séchage, les résines séchées présentent une teneur résiduelle en solvant (regroupant le ou les solvants utilisés dans l'étape de synthèse ainsi que le ou les solvants éventuellement utilisés dans la section de séparation) inférieure à 3% poids, préférentiellement inférieure à 1,5% poids et de manière préférée inférieure à 0,8% poids par rapport à la masse de résines. Les résines séchées présentent une teneur résiduelle en monomères libres inférieure à 5% poids, préférentiellement inférieure à 2% poids et de manière préférée inférieure à 1% poids par rapport à la masse de résines.
- [0117] Dans le procédé selon l'invention, la section de polymérisation est préférentiellement opérée à une température allant de +20 à +90°C, avec un temps de séjour compris entre 0,5 h et 4 h, en présence de 0,1% à 2% en poids de catalyseur par rapport au poids de monomères en entrée de section de polymérisation et un ratio massique de flux issu de l'étape b) sur le flux de composés terpéniques d'origine biosourcée tel que le taux de protons aromatiques, déterminé par RMN 1H, est compris entre 0.5%mol et 99%mol, de préférence compris entre 1%mol et 50%mol, de préférence compris entre 2% mol et 40%mol, de préférence compris entre 2% mol et 30%mol et le taux de protons aliphatiques, déterminé par RMN 1H, est compris entre 99.5%mol et 1%mol, de préférence compris entre 99%mol et 50%mol, de préférence compris entre 98%mol et 70%mol

Résine

- [0118] La présente invention concerne également une résine hydrocarbure obtenue à partir du procédé décrit dans la présente, ladite résine présentant les caractéristiques suivantes :

- une température de transition vitreuse (notée Tg) allant de 20°C à 140°C ;
- une masse molaire en nombre inférieure à 5000 g/mol, de préférence inférieure à 4000 g/mol et de manière préférée inférieure à 3000 g/mol ;
- une dispersité \bar{D} inférieure à 3, de préférence inférieure à 2,5 et de manière préférée inférieure à 2 ;
- Un taux de protons aromatiques, déterminé par RMN 1H, compris entre

0.5%mol et 99%mol, de préférence compris entre 1%mol et 50%mol, de préférence compris entre 2% mol et 40%mol, de préférence compris entre 2% mol et 30%mol et de manière préférée compris entre 2% mol et 20%mol ;

- Un taux de protons aliphatiques, déterminé par RMN 1H, compris entre 1%mol et 99.5%mol, de préférence compris entre 50%mol et 99%mol, de préférence compris entre 70%mol et 98%mol ;
- Un taux de protons éthyléniques, déterminé par RMN 1H, inférieur ou égal à 10%mol, de préférence inférieur ou égal à 5%mol, de préférence inférieur ou égal à 4%mol,

[0119] la somme des taux de protons aromatiques, aliphatiques et éthyléniques étant égale à 100%.

Méthodes de mesures

Température de transition vitreuse

[0120] La température de transition vitreuse Tg est mesurée de manière connue par calorimétrie différentielle, ou DSC (Differential Scanning Calorimetry), par exemple et sauf indications différentes spécifiées, selon la norme ISO 11357-2 de 2014.

Macrostructure (Mw, Mn, Mz et Đ)

[0121] La macrostructure (masse molaire moyenne en masse, en nombre, de centrifugation et indice de polydispersité, respectivement notés Mw, Mn, Mz et Đ) est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) comme indiqué ci-après. La Mz traduit l'équilibre thermodynamique entre la sédimentation et la diffusion et dépend de sa taille. Cette moyenne d'ordre supérieur est utilisée comme indication de la part des hautes masses molaires présentes dans l'échantillon.

[0122] Pour rappel, l'analyse SEC, par exemple, consiste à séparer les macromolécules en solution suivant leur taille à travers des colonnes remplies d'un gel poreux ; les molécules sont séparées selon leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier. L'échantillon à analyser est simplement préalablement solubilisé dans un solvant approprié, le tétrahydrofurane à une concentration de 1 g/litre. Puis la solution est filtrée sur un filtre de porosité 0,45 µm, avant injection dans l'appareillage à un débit de 1 ml/min et une température de 35°C. L'appareillage utilisé est par exemple une chaîne chromatographique "Waters alliance".

[0123] Un étalonnage de Moore est conduit avec une série d'étalons commerciaux de polystyrène à faible Đ (inférieur à 1,2), de masses molaires connues, couvrant le domaine de masses à analyser. On déduit des données enregistrées (courbe de distribution massique des masses molaires) Mw, Mn, ainsi que $\bar{D} = Mw/Mn$.

[0124]

[0125] Toutes les valeurs de masses molaires indiquées dans la présente demande sont donc

relatives à des courbes d'étalonnages réalisées avec des étalons de polystyrène.

[0126] **Répartition molaire $1H_{\text{aliphatique}}/1H_{\text{éthylénique}}/1H_{\text{aromatique}}$**

[0127] La répartition molaire des protons aliphatiques, éthyléniques et aromatiques est mesurée au moyen d'un spectromètre, ici un spectromètre Bruker AVANCE III 400 Mhz et est exprimée en rapports d'aires de pics brutes. Le solvant utilisé est un solvant $CDCl_3$ (chloroforme deutéré) à 25°C et 120 balayages.

[0128] Les données RMN de la résine hydrocarbure sont mesurées par dissolution de 20 ± 1 mg d'échantillon dans 0,7 ml de solvants. Les échantillons sont dissous dans un tube de RMN de 5 mm à 25 °C jusqu'à ce que l'échantillon soit dissous. Le $CDCl_3$ se présente sous la forme d'un pic à 7,20 ppm et est utilisé en tant que pic de référence pour les échantillons. Les signaux RMN $1H$ des protons aromatiques sont situés entre 8,5 ppm et 6,2 ppm. Les protons éthyléniques conduisent à des signaux compris entre 6,2 ppm et 4,5 ppm. Enfin, les signaux correspondant à des protons aliphatiques sont situés entre 4,5 ppm et 0 ppm. Les signaux correspondant au solvant, à l'eau et autres impuretés éventuelles sont retranchés lors de l'intégration des signaux de la résine.

[0129] Les aires de chaque catégorie de protons sont rapportées à la somme de ces aires pour ainsi donner une répartition en % d'aire de chaque catégorie de protons.

Description des figures

[0130] [Fig.1] La [Fig.1] représente une vue schématique du procédé selon l'invention.

[0131] Une charge de composés styréniques (1) alimente une étape a) de préparation de la charge de composés styréniques de manière à pouvoir alimenter (2) cette charge dans l'étape b) de pyrolyse. L'étape b) de pyrolyse de la charge de composés styréniques permet d'obtenir au moins un effluent gazeux (3) et une huile de pyrolyse (4), ledit effluent gazeux (3) comprenant au moins 20% en poids de composés aromatiques.

[0132] L'effluent gazeux (3) est ensuite traité dans une étape c) de séparation dans laquelle il est séparé au moins en un flux riche en composés légers (7), un flux riche en composés aromatiques (6) et un flux riche en composés lourds (5).

[0133] Au moins l'un de ces flux (5), (6) ou (7) alimente une étape d) de synthèse de résines comprenant une section de polymérisation alimentée également au moins par un de ces flux (5), (6) ou (7) et par un flux (8) de composés aliphatiques comprenant au moins 5% en poids de composés terpéniques d'origine biosourcée, et éventuellement par un flux de solvant (9), la section de polymérisation étant suivie d'une section de finition produisant un effluent polymérisé (10).

[0134] L'effluent polymérisé (10) alimente une étape e) de traitement comprenant une section de séparation de l'effluent polymérisé (10) issu de l'étape d) en un effluent riche en solvant (12) et un effluent riche en résines, et une section de séchage alimentée par l'effluent riche en résines afin de produire un flux de résines hydro-

carbures (11).

Exemples

- [0135] Une charge de composés styréniques (1), ici du polystyrène, alimente une étape de préparation a), ici une extrudeuse, dans laquelle elle est chauffée à une température de 250°C. La partie liquide de la charge (2) alimente une étape de pyrolyse b), ici une pyrolyse par micro-onde, opérée à une température de 340°C et à une pression de 1,1 bar. L'effluent gazeux (3) de l'étape de pyrolyse est séparé par distillation dans une étape de séparation c) en un flux riche en composés légers (4), un flux riche en composés aromatiques (5) comprenant 99,2% en poids de styrène et un flux riche en composés lourds (6).
- [0136] Le flux riche en composés lourds (6) de composition 77,6% en poids d'alpha-méthylstyrène, 17,6% en poids de Styrène, 1,7% en poids de cumène et 1,2% en poids d'éthylbenzène alimente une étape de synthèse de résines sans autre traitement. Cette étape est également alimentée par un flux de limonène biosourcé comprenant 99% en poids de limonène et un flux de toluène, ces deux flux étant issus d'une source extérieure au procédé. Le ratio massique du flux de limonène sur le flux riche en composés lourds est égal à 0,5. Le débit de flux de toluène est tel que la concentration en monomères (alpha-méthylstyrène + styrène + limonène) est de 30% en poids en entrée de réacteur.
- [0137] Du chlorure d'aluminium (2 % en mole par rapport à la teneur en monomères limonène, alpha-méthylstyrène et styrène) est introduit dans le réacteur sous atmosphère inerte. Le réacteur est alors conservé sous atmosphère inerte tout au long de la réaction. Le milieu est agité et opéré à une température de 50°C pendant 1h30. La réaction est ensuite stoppée par ajout d'eau.
- [0138] Le milieu réactionnel, constituant l'effluent polymérisé, est séparé en un effluent riche en solvant et un effluent riche en résines par lavage à l'eau et coagulation des résines au méthanol. L'effluent riche en résines est ensuite séché en étuve à 180°C pendant 16 h. Une résine est récupérée sous forme d'un solide translucide orangé.
- [0139] Cette résine présente les caractéristiques suivantes :
- [0140] [Tableaux1]

Température de transition vitreuse (Tg, °C)	74
Masse molaire moyenne en nombre (Mn, g/mol)	600
Masse molaire moyenne en z (Mz, g/mol)	2300
Indice de polydispersité (Đ)	1.7
Répartition molaire 1H _{aliphatique} /1H _{éthylénique} /1H _{aromatique}	57 / 2 / 41

Exemples 1b à 1d

- [0141] Les étapes de préparation, de pyrolyse et de séparation sont menées de la même manière que dans l'exemple 1.
- [0142] Le flux riche en composés lourds (6) de composition 77,6% en poids d'alpha-méthylstyrène, 17,6% en poids de Styrène, 1,7% en poids de cumène et 1,2% en poids d'éthylbenzène alimente une étape de synthèse de résines sans autre traitement. Cette étape est également alimentée par un flux de limonène biosourcé comprenant 99% en poids de limonène et un flux de toluène. Le débit de flux de toluène est tel que la concentration en monomères (alpha-méthylstyrène + styrène + limonène) est de 30% en poids en entrée de réacteur.
- [0143] Du chlorure d'aluminium (2% en mole par rapport à la teneur en monomères limonène, alpha-méthylstyrène et styrène) est introduit dans le réacteur sous atmosphère inerte. Le réacteur est alors conservé sous atmosphère inerte tout au long de la réaction. Le milieu est agité et opéré à une température de 25°C pendant 1h. La réaction est ensuite stoppée par ajout d'eau.
- [0144] Le milieu réactionnel, constituant l'effluent polymérisé, est séparé en un effluent riche en solvant et un effluent riche en résines par coagulation des résines à l'eau. L'effluent riche en résines est ensuite séché en étuve à 150°C pendant 48 h. Une résine est récupérée sous forme d'un solide translucide orangé.
- [0145] Ces étapes sont reproduites en faisant varier le ratio massique du flux de limonène sur le flux riche en composés lourds en entrée de l'étape de synthèse de résines, les autres paramètres restant inchangés. Les résines obtenues présentent les caractéristiques présentées ci-dessous :
- [0146] [Tableaux2]

Exemple	1b	1c	1d
Ratio massique flux de limonène / le flux riche en composés lourds	50/50	80/20	90/10
Température de transition vitreuse (Tg, °C)	60	61	62
Masse molaire moyenne en nombre (Mn, g/mol)	640	630	640
Masse molaire moyenne en z (Mz, g/mol)	1200	1470	1550
Indice de polydispersité (Đ)	1.4	1.6	1.6
Répartition molaire 1H _{aliphatique} /1H _{éthylénique} /1H _{aromatique}	77 / 2 / 21	90 / 2 / 8	94 / 2 / 4

Exemple 2

- [0147] Les étapes de préparation, de pyrolyse et de séparation sont menées de la même manière que dans l'exemple 1.

- [0148] Le flux riche en composés légers (4) de composition 34% en poids de toluène, 45% en poids d'éthylbenzène, 0.3% en poids de cumène, 19.9% en poids de styrène, 0.8% en poids d'alphaméthylstyrène alimente une étape de synthèse de résines. Cette étape est également alimentée par un flux de limonène biosourcé comprenant 99% en poids de limonène. Aucun flux de solvant n'est ajouté, les composés présents dans le flux de composés légers, et notamment éthylbenzène et toluène, étant en quantité suffisante pour assurer ce rôle.
- [0149] Du chlorure d'aluminium (1,5% en mole par rapport à la teneur en monomères limonène, alpha-méthylstyrène et styrène) est introduit dans le réacteur sous atmosphère inerte. Le réacteur est alors conservé sous atmosphère inerte tout au long de la réaction. Le milieu est agité et opéré à une température de 30°C pendant 1h. La réaction est ensuite stoppée par ajout d'eau.
- [0150] Le milieu réactionnel, constituant l'effluent polymérisé, est séparé en un effluent riche en solvant et un effluent riche en résines par coagulation des résines à l'eau. L'effluent riche en résines est ensuite séché en étuve à 150°C pendant 48 h. Une résine est récupérée sous forme d'un solide translucide orangé.
- [0151] Ces étapes sont reproduites en faisant varier le ratio massique du flux de limonène sur le flux riche en composés légers en entrée de l'étape de synthèse de résines, les autres paramètres restant inchangés. Les résines obtenues présentent les caractéristiques présentées ci-dessous :
- [0152] [Tableaux3]

Ratio massique flux de limonène / le flux riche en composés légers	20/80	50/50	80/20	90/10
Température de transition vitreuse (T _g , °C)	45	57	53	56
Masse molaire moyenne en nombre (M _n , g/mol)	1000	900	680	640
Masse molaire moyenne en z (M _z , g/mol)	5100	4200	1900	2100
Indice de polydispersité (Đ)	2.2	2.2	1.8	1.8
Répartition molaire 1H _{aliphatique} /1H _{éthylénique} /1H _{aromatique}	57/<1/4 2	75/1/24	89/2/9	94/2/4

- [0153] Le procédé selon l'invention permet donc la fabrication de résines hydrocarbures à partir de ressources recyclées et/ou biosourcées, ces résines pouvant être ajustées sur mesure pour assurer une bonne compatibilité avec la matrice, notamment élastomérique, dans laquelle elles sont destinées à être incorporées.

Exemples 3a à 3c

- [0154] Les étapes de préparation, de pyrolyse et de séparation sont menées de la même

manière que dans l'exemple 1.

[0155] Le flux riche en composés aromatiques (5) de composition 99% en poids de styrène, alimente une étape de synthèse de résines. Cette étape est également alimentée par un flux de limonène biosourcé comprenant 99% en poids de limonène et un flux de toluène. Le débit de flux de toluène est tel que la concentration en monomères (styrène + limonène) est de 30% en poids en entrée de réacteur.

[0156] Du chlorure d'aluminium (1,5mol% par rapport à la teneur en monomères limonène et styrène) est introduit dans le réacteur sous atmosphère inerte. Le réacteur est alors conservé sous atmosphère inerte tout au long de la réaction. Le milieu est agité et opéré à une température de 25°C pendant 1h. La réaction est ensuite stoppée par ajout d'eau.

[0157] Le milieu réactionnel, constituant l'effluent polymérisé, est séparé en un effluent riche en solvant et un effluent riche en résines par coagulation des résines à l'eau. L'effluent riche en résines est ensuite séché en étuve à 150°C pendant 48 h. Une résine est récupérée sous forme d'un solide translucide orangé.

[0158] Ces étapes sont reproduites en faisant varier le ratio massique du flux de limonène sur le flux riche en composés aromatiques en entrée de l'étape de synthèse de résines, les autres paramètres restant inchangés. Les résines obtenues présentent les caractéristiques présentées ci-dessous :

[0159] [Tableaux4]

Exemple	3a	3b	3c
Ratio massique flux de limonène / le flux riche en composés aromatiques	50/50	80/20	90/10
Température de transition vitreuse (Tg, °C)	64	62	60
Masse molaire en nombre (Mn, g/mol)	930	730	650
Masse molaire moyenne en z (Mz, g/mol)	4100	2300	1900
Indice de polydispersité (Đ)	2.2	1.9	1.8
Répartition molaire 1H _{aliphatique} /1H _{éthylénique} /1H _{aromatique}	74 / 1 / 25	89 / 2 / 9	93 / 2 / 5

[0160] Le procédé selon l'invention permet donc la fabrication de résines hydrocarbures à partir de ressources recyclées et/ou biosourcées, ces résines pouvant être ajustées sur mesure pour assurer une bonne compatibilité avec la matrice, notamment élastomérique, dans laquelle elles sont destinées à être incorporées.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de production de résines hydrocarbures à partir d'une charge de composés styréniques, ledit procédé comprenant au moins :
- a. Une étape de préparation de la charge de composés styréniques de manière à pouvoir alimenter cette charge dans l'étape de pyrolyse ;
 - b. Une étape de pyrolyse de la charge de composés styréniques permettant d'obtenir au moins un effluent gazeux et une huile de pyrolyse, ledit effluent gazeux comprenant au moins 20% en poids de composés aromatiques ;
 - c. Une étape de séparation de l'effluent gazeux au moins en un flux riche en composés légers, un flux riche en composés aromatiques et un flux riche en composés lourds ;
 - d. Une étape de synthèse de résines comprenant une section de polymérisation alimentée au moins par un flux issu de l'étape c) et par un flux de composés aliphatiques comprenant au moins 5% en poids de composés terpéniques d'origine biosourcée, suivie d'une section de finition et produisant un effluent polymérisé ;
 - e. Une étape de traitement comprenant une section de séparation de l'effluent polymérisé issu de l'étape c) en un effluent riche en solvant et un effluent riche en résines, et une section de séchage alimentée par l'effluent riche en résines afin de produire un flux de résines hydrocarbures.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication précédente dans lequel la charge de composés styréniques est une charge de composés styréniques issue de déchets plastiques comprenant au moins 90% en poids de polystyrène.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel les composés terpéniques sont choisis parmi les terpènes comprenant au plus 20 atomes de carbone, de préférence choisis parmi les composés limonène, alpha-pinène, bêta-pinène, myrcène, farnésène et leurs mélanges, de préférence choisis parmi les composés limonène, alpha-pinène, bêta-pinène et leurs mélanges et de manière préférée sont le limonène.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans

lequel la charge de composés styréniques est progressivement chauffée lors de l'étape a) à une température comprise entre 100°C et 300°C, de préférence entre 150°C et 300°C et de manière préférée entre 200°C et 300°C.

- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'étape de pyrolyse comprend un réacteur de pyrolyse opéré à une température allant de 300°C à 900°C et de manière préférée allant de 300 à 800°C et une pression allant de 0,8 bar à 7,5 bar.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'étape de pyrolyse met en œuvre une étape de pyrolyse par micro-onde.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'étape c) de séparation est mise en œuvre par distillation.
- [Revendication 8] Procédé selon la revendication précédente dans laquelle, dans l'étape c), une première colonne alimentée par l'effluent gazeux issu de l'étape b) sépare cet effluent en un flux riche en composés légers et en un raffinat, ce dernier étant séparé au moyen d'une deuxième colonne en un flux riche en composés aromatiques et un flux riche en composés lourds.
- [Revendication 9] Procédé selon la revendication 7 dans laquelle l'étape c) est mise en œuvre dans une seule colonne de distillation opérée à une pression comprise entre 0,1 et 2,0 bar, de préférence entre 0,5 et 1,5 bar et de manière préférée entre 0,5 et 1,1 bar, la colonne à distiller étant alimentée en fond de colonne par au moins l'effluent gazeux issu de l'étape b) et produisant en tête de colonne un flux riche en composés légers, en fond un flux riche en composés lourds, et par un soutirage latéral un flux riche en composés aromatiques, ladite colonne ayant pour seul apport de chaleur ledit effluent gazeux issu de l'étape b).
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le ratio massique de flux issu de l'étape b) sur le flux de composés aliphatiques alimentant l'étape d) est ajusté de sorte que la résine obtenue présente un ratio molaire H aliphatique sur H aromatique allant de 40/60 à 95/5, préférentiellement allant de 50/50 à 90/10, de manière préférée allant de 55/45 à 90/10.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la section de polymérisation de l'étape d) de synthèse de résine est également alimentée par un flux de solvant choisi parmi les solvants aliphatiques, aromatiques, halogénés et leurs mélanges.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 alimenté

uniquement par la charge de composés styréniques et le flux de composés aliphatiques comprenant au moins 5% en poids de composés terpéniques d'origine biosourcée, le solvant nécessaire dans l'étape d) étant fourni par au moins un flux issu de l'étape c) et/ou au moins une fraction de l'huile de pyrolyse issue de l'étape b).

[Revendication 13] Procédé selon la revendication précédente dans lequel au moins une fraction de l'huile de pyrolyse issue de l'étape b) alimente l'étape d) de synthèse de résine.

[Revendication 14] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la section de polymérisation est opérée à une température allant de +20 à +90°C, avec un temps de séjour compris entre 0,5 h et 4 h, en présence de 0,1% à 2% en poids de catalyseur par rapport au poids de monomères en entrée de section de polymérisation et un ratio massique de flux issu de l'étape b) sur le flux de composés terpéniques d'origine biosourcée tel que le taux de protons aromatiques, déterminé par RMN 1H, est compris entre 0.5%mol et 99%mol, de préférence compris entre 1%mol et 50%mol, de préférence compris entre 2% mol et 40%mol, de préférence compris entre 2% mol et 30%mol et le taux de protons aliphatiques, déterminé par RMN 1H, est compris entre 99.5%mol et 1%mol, de préférence compris entre 99%mol et 50%mol, de préférence compris entre 98%mol et 70%mol.

[Revendication 15] Résine hydrocarbure obtenue à partir du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, ladite résine présentant les caractéristiques suivantes :

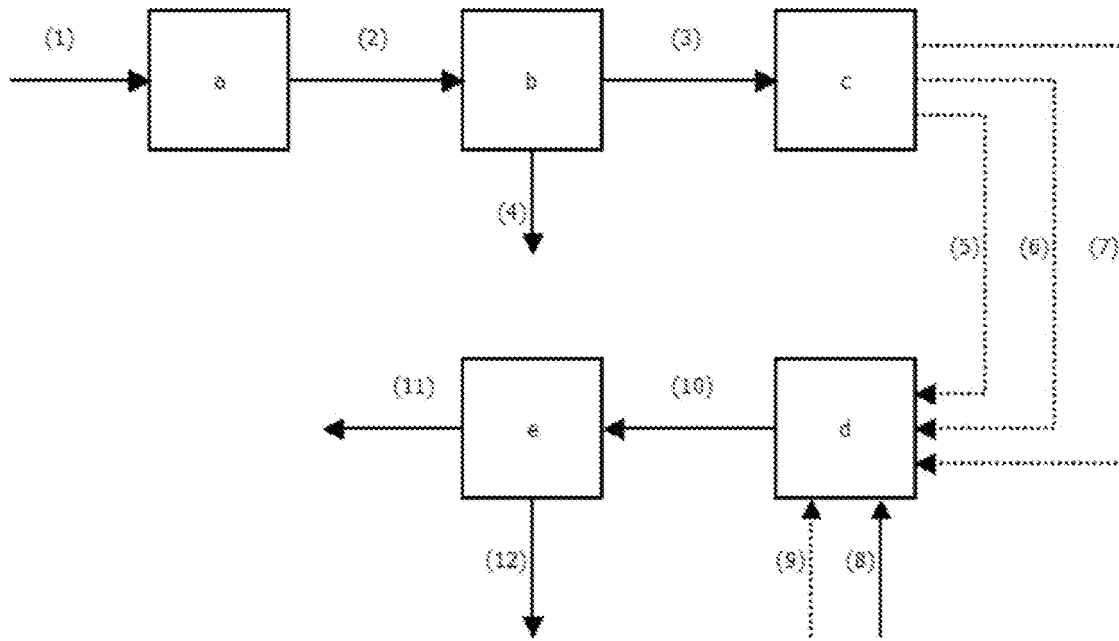
- une température de transition vitreuse (notée Tg) allant de 20°C à 140°C ;
- une masse molaire en nombre inférieure à 5000 g/mol, de préférence inférieure à 4000 g/mol et de manière préférée inférieure à 3000 g/mol ;
- une dispersité \bar{D} inférieure à 3, de préférence inférieure à 2,5 et de manière préférée inférieure à 2 ;
- Un taux de protons aromatiques, déterminé par RMN 1H, compris entre 0.5%mol et 99%mol, de préférence compris entre 1%mol et 50%mol, de préférence compris entre 2% mol et 40%mol, de préférence compris entre 2% mol et 30%mol et de manière préférée compris entre 2% mol et 20%mol ;
- Un taux de protons aliphatiques, déterminé par RMN 1H,

compris entre 1%mol et 99.5%mol, de préférence compris entre 50%mol et 99%mol, de préférence compris entre 70%mol et 98%mol ;

- Un taux de protons éthyléniques, déterminé par RMN ^1H , inférieur ou égal à 10%mol, de préférence inférieur ou égal à 5%mol, de préférence inférieur ou égal à 4%mol ;

la somme des taux de protons aromatiques, aliphatiques et éthyléniques étant égale à 100%.

[Fig. 1]



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 923781
FR 2306891

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A, D	WO 2022/101562 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 19 mai 2022 (2022-05-19) * revendications 1-7; exemple 1 * -----	1-15	B60C 1/00 C08J 11/10 C08L 9/06
A	WO 90/14409 A1 (UNIV LAVAL [CA]) 29 novembre 1990 (1990-11-29) * revendications 1-22 * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08K C10G C09J C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 mars 2024		Trauner, H	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2306891 FA 923781**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **01-03-2024**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2022101562 A1	19-05-2022	CA 3195945 A1	19-05-2022
		CN 116419943 A	11-07-2023
		EP 4244076 A1	20-09-2023
		FR 3116279 A1	20-05-2022
		US 2024018332 A1	18-01-2024
		WO 2022101562 A1	19-05-2022

WO 9014409 A1	29-11-1990	AT E175990 T1	15-02-1999
		AU 636350 B2	29-04-1993
		AU 651029 B2	07-07-1994
		CA 1334433 C	14-02-1995
		EP 0477187 A1	01-04-1992
		EP 0669388 A2	30-08-1995
		WO 9014409 A1	29-11-1990
