



(51) Classification internationale des brevets :
C08C 1/075 (2006.01) **B01D 3/06** (2006.01)
B01D 1/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2014/057538

(22) Date de dépôt international :
14 avril 2014 (14.04.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1353379 15 avril 2013 (15.04.2013) FR

(71) Déposants : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR]; 12 Cours Sablon, F-63000 Clermont-ferrand (FR). **MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH]; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-paccot (CH).

(72) Inventeurs : **ABDEL-MAABOUD, Ismael**; Manufacture Francaise Des Pneumatiques Michelin, Dgd/pi - F35/ladoux, F-63040 Clermont-ferrand Cedex 9 (FR). **FOREST,**

Thomas; Manufacture Francaise Des Pneumatiques Michelin, Dgd/pi - F35/ladoux, F-63040 Clermont-ferrand Cedex 9 (FR). **DUSSILLOLS, Jérôme**; Manufacture Francaise Des Pneumatiques Michelin, Dgd/pi - F35/ladoux, F-63040 Clermont-ferrand Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : **LE CAM, Véronique**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35/LADOUX, F-63040 CLERMONT-FERRAND - Cédex 9 (FR).

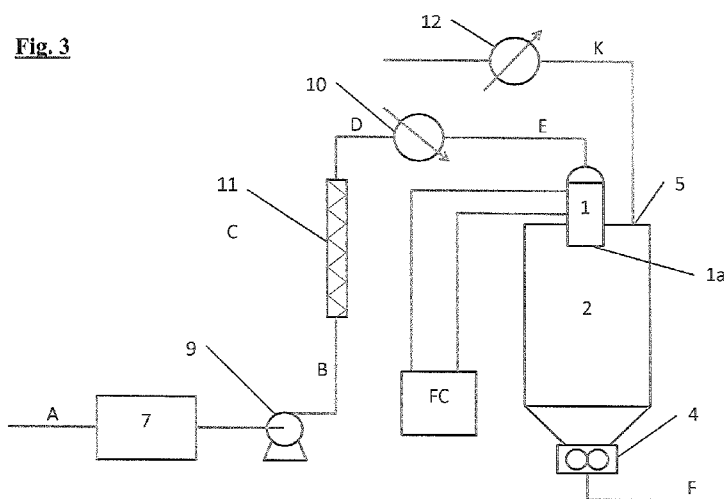
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR THE CONTINUOUS CONCENTRATION OF A DIENE ELASTOMER SOLUTION AND FACILITY FOR IMPLEMENTING SAME

(54) Titre : PROCEDE DE CONCENTRATION EN CONTINU D'UNE SOLUTION D'ELASTOMERE DIENIQUE ET INSTALLATION POUR SA MISE EN OEUVRE.

Fig. 3



(57) Abstract : The present invention concerns a method for the continuous concentration of a diene elastomer solution, characterized in that the diene elastomer solution is subjected to a step of continuous falling strand devolatilisation in a device comprising a multitubular heat exchanger positioned above a devolatilisation chamber, to the inside of which the outlet of the tubes is directly linked, comprising the following steps: i. introducing the subcooled elastomer solution into the heat exchanger, at the supply pressure of the chamber, ii. gradually boiling the elastomer solution in the tubes of the exchanger by heating by means of a heat-transfer fluid, iii. discharging the heated elastomer solution directly into the devolatilisation chamber, of which the pressure is controlled, iv. continuously discharging the gaseous phase via the top of the devolatilisation chamber and the concentrated elastomer solution via the bottom of the devolatilisation chamber. This method incorporated into a method for preparing the diene elastomer helps reduce the operating cost and the energy and water consumption of the method, and helps reduce atmospheric emissions.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

La présente invention concerne un procédé de concentration en continu d'une solution d'élastomère diénique, caractérisé en ce que la solution d'élastomère diénique est soumise à une étape de dévolatilisation en brin continu et tombant dans un dispositif comprenant un échangeur de chaleur multitubulaire positionné au-dessus d'une chambre de dévolatilisation à l'intérieur de laquelle la sortie des tubes est directement reliée, comprenant les étapes suivantes: i. l'introduction dans l'échangeur de chaleur de la solution d'élastomère sous refroidie à la pression d'alimentation de l'échangeur, ii. l'ébullition progressive de la solution d'élastomère dans les tubes de l'échangeur par chauffage au moyen d'un fluide caloporteur, iii. l'évacuation de la solution d'élastomère chauffée, directement dans la chambre de dévolatilisation dont la pression est contrôlée, iv. l'évacuation en continu de la phase gaz par le haut de la chambre de dévolatilisation et de la solution d'élastomère concentrée par le fond de la chambre de dévolatilisation. Ce procédé intégré à un procédé de préparation de l'élastomère diénique permet une diminution du coût opératoire et de la consommation énergétique et en eau du procédé et une réduction des émissions atmosphériques.

Procédé de concentration en continu d'une solution d'élastomère diénique et installation pour sa mise en œuvre

La présente invention concerne un procédé de concentration d'une solution d'élastomère diénique. Plus particulièrement l'invention concerne un procédé de concentration en continu d'une solution d'élastomère issue de la polymérisation d'au moins un monomère diénique, ainsi qu'un procédé de préparation d'un élastomère diénique intégrant un tel procédé de concentration. La présente invention concerne également une installation particulièrement adaptée pour la mise en œuvre de ce procédé.

Certaines étapes du procédé de fabrication des polymères et copolymères de diènes conjugués en solution, notamment de polymères et copolymères du butadiène, ont fondamentalement peu évolué ces soixante dernières années. Après l'étape de polymérisation, la solution déchargée du réacteur de polymérisation contient un mélange comprenant notamment le polymère diénique, le solvant et les monomères résiduels. Afin de récupérer le polymère, ce mélange est soumis à un traitement destiné à éliminer le solvant et les monomères résiduels. Généralement, ce traitement est réalisé en deux étapes.

La première étape consiste en des évaporations successives du solvant et des monomères résiduels dans des cuves de dévolatilisation. La solution est préchauffée dans des échangeurs, les hydrocarbures sont ensuite évaporés par détente dans des cuves de dévolatilisation. La solution est de plus en plus concentrée en polymère, à l'issue de chaque évaporation.

La deuxième étape met en contact direct la solution de polymère, issue de l'étape précédente, contenant le solvant et les hydrocarbures résiduels avec de la vapeur d'eau et de l'eau chaude, ce qui permet d'évaporer la quasi-totalité des composants à éliminer. Lors de cette étape de stripping, la température élevée de ce traitement et la présence d'eau conduisent au départ du solvant et à la coagulation du polymère. Le solvant et les monomères résiduels récupérés sont ensuite séchés sur une colonne de distillation et recyclés.

Le mélange d'eau chaude et de miettes, ou *crumbs* en anglais, de polymère, appelé *slurry*, est finalement séché et complètement dévolatilisé par un traitement mécano-thermique

Un inconvénient de ce traitement post-polymérisation est que l'élimination du solvant et des monomères résiduels de la solution de polymère obtenue à l'issue de
5 l'étape de polymérisation, demeure une étape très consommatrice en énergie et en eau. En effet, non seulement de larges quantités de vapeur sont requises pour évaporer les composants à éliminer du mélange polymérique, mais encore convient-il de chauffer le dispositif de stripping pour maintenir des températures
10 suffisamment élevées. Par ailleurs, une partie de l'eau utilisée au stripping ne peut être recyclée, la vapeur apportant un excès d'eau qui doit être purgée du système. Ce qui s'accompagne d'une consommation continue du traitement post-polymérisation en eau et d'un rejet important d'eau souillée.

Or, dans la situation économique et réglementaire actuelle, cette consommation en
15 eau et en énergie est pénalisante. Elle induit des coûts opératoires élevés liés directement au coût en eau et en énergie, ainsi qu'aux dispositifs de traitement des eaux souillées et des émanations. En effet, lors de la production de vapeur, des composés polluants sont rejetés tels que notamment CO₂, SO_x, NO_x ou encore des déchets solides.

Il est une préoccupation permanente des professionnels de l'industrie des
20 élastomères diéniques, de réduire la facture énergétique des procédés de synthèse de ces élastomères et leur impact sur l'environnement. Néanmoins ces gains énergétiques et environnementaux ne doivent pas se faire au détriment des propriétés caractéristiques des élastomères qui en font tout l'intérêt dans différents
25 secteurs de l'industrie, notamment dans le domaine de la manufacture de pneumatiques.

Plusieurs documents décrivent des procédés de dévolatilisation d'une solution de polymère autre qu'un élastomère diénique. Tous ces systèmes permettent de diminuer de manière notable la consommation d'énergie et d'eau d'un procédé.

Toutefois, si les procédés de dévolatilisation de polystyrène, PMMA... sont largement décrits, notamment dans les documents US 4,294,652, US 3,966,538, US 3,928,300, US 3,853,672, US 3,812,897, WO 2004020482 A1, US 4,699,976 , les technologies employées ne sont jamais appliquées pour la production d'élastomères diéniques.

Le document EP 2368918 A1 propose de supprimer l'étape de stripping dans un procédé de synthèse d'élastomère diénique, notamment de polymère de butadiène, et de la remplacer par une étape de concentration directe par flash suivi d'une étape de séchage mécanique de type malaxeur – extrudeur.

Le procédé décrit dans ce document, ainsi que ceux faisant l'objet des documents US 2001056176, US 5,283,021, CA 1065541, mettent en œuvre des dévolatilisations au moyen de procédés mécano-thermiques. Or, de manière générale, les procédés mécano-thermiques sont plus difficiles à contrôler que les procédés par évaporation directe. En effet, les efforts transmis par la ou les vis à l'élastomère peuvent être très importants. Il est dans la pratique très difficile de contrôler ces efforts tout au long du procédé. Il n'est pas rare d'obtenir localement des températures très élevées. En outre, le cisaillement très important et des temps de résidence relativement important dans ce type d'équipement génèrent également des réactions entre le polymère, les résidus de catalyseurs, d'éventuels additifs et les monomères résiduels. Ces réactions dénaturent le polymère qui perd ses principales propriétés. C'est pourquoi ces procédés de dévolatilisation à base de procédés mécano-thermiques ne peuvent être appliqués à certains élastomères diéniques, notamment ceux dont la structure les rend particulièrement sensibles au cisaillement ou à la température.

Le document WO 2010054788 propose un procédé intermédiaire. La dévolatilisation se fait dans un mélangeur mécanique. La solution de polymère est injectée avec de la vapeur dans cet équipement. La quantité d'énergie apportée par la vis et le cisaillement, permet un mélangeage plus intime de la solution qui favorise le transfert de chaleur, réduisant ainsi la quantité de vapeur nécessaire à la

dévolatilisation de la solution par rapport au stripping traditionnel. Toutefois, le mélange triphasique ainsi créé est compliqué à contrôler, par rapport aux milieux biphasiques traditionnels. De plus, comme le souligne le document, la discontinuité de phase peut être observée sur ce procédé en sortie de mélangeur. Cette
5 hétérogénéité de la solution d'élastomère induit généralement l'existence de points chauds incontrôlés dans le milieu, c'est-à-dire l'obtention localement de températures élevées, qui peuvent engendrer une dénaturation de l'élastomère.

De manière générale, les procédés mécano-thermiques mettent en œuvre des équipements fortement consommateurs d'électricité. Cette consommation pèse de
10 plus en plus sur les coûts de fonctionnement des procédés de fabrication. De plus, ces équipements, très chers à l'achat, requièrent des coûts de maintenance élevés pour être fiables. Leur impact sur les coûts opérationnels est donc important.

Au vu des procédés de dévolatilisation de solution d'élastomère de l'art antérieur, le problème technique qui se pose est notamment de pouvoir disposer d'un procédé
15 simple et fiable de traitement post-polymérisation d'une solution d'élastomère diénique, adaptable à une production industrielle économiquement intéressante, qui abaisse le coût opératoire du procédé de synthèse de l'élastomère par rapport à un procédé classique de l'état de l'art, et qui diminue son impact environnemental, tout en maintenant les propriétés essentielles de l'élastomère notamment en vue d'une
20 application dans le domaine de la manufacture de pneumatiques.

La présente invention apporte une solution à ce problème en proposant un procédé simple et fiable de concentration en continu d'une solution d'élastomère diénique de type brin tombant (*falling-strand* en anglais) qui remplit les exigences d'ordre économique recherchées en abaissant le coût opératoire du procédé de synthèse de
25 l'élastomère et qui diminue son impact environnemental par une réduction des émissions atmosphériques et une diminution de la consommation énergétique et en eau. Ce traitement s'effectue tout en permettant la synthèse d'un élastomère diénique non dénaturé, présentant des propriétés satisfaisant à ses utilisations ultérieures particulièrement dans le domaine de la manufacture de pneumatiques. Notamment,

le procédé selon l'invention permet de diminuer la consommation de vapeur du procédé de l'ordre de au moins 10%, préférentiellement au moins de 20%, tout en respectant la nature thermosensible et/ou sensible au cisaillement de certains élastomères. En outre, le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre sans
5 étape de concentration ou dévolatilisation thermo-mécanique.

Ainsi la présente invention a pour objet un procédé de concentration en continu d'une solution d'élastomère diénique, caractérisé en ce que la solution d'élastomère est soumise à une étape de dévolatilisation en brin continu et tombant dans un dispositif comprenant un échangeur de chaleur multitubulaire positionné au-dessus
10 d'une chambre de dévolatilisation à l'intérieur de laquelle la sortie des tubes est directement reliée, comprenant les étapes suivantes:

- i. l'introduction de la solution d'élastomère sous refroidie dans l'échangeur de chaleur
- ii. l'ébullition progressive de la solution d'élastomère dans les tubes
15 de l'échangeur par chauffage au moyen d'un fluide caloporteur,
- iii. l'évacuation de la solution d'élastomère chauffée, directement dans la chambre de dévolatilisation dont la pression est contrôlée.
- iv. l'évacuation en continu de la phase gaz par le haut de la chambre de dévolatilisation et de la solution d'élastomère concentrée par le
20 fond de la chambre de dévolatilisation.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un élastomère diénique incorporant ce procédé de concentration continu d'une solution d'élastomère.

L'invention a encore pour objet une installation destinée à la mise en œuvre de ce
25 procédé et appropriée pour une application à l'échelle industrielle.

I. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION :

Dans la présente description, le terme "concentration" signifie la réduction du volume de composants volatiles d'une solution d'élastomère de manière à enrichir ladite solution en élastomère diénique.

- 5 Bien que le terme "dévolatilisation" d'une solution d'élastomère signifie habituellement l'élimination complète des composants volatiles de la solution de manière à n'obtenir que l'élastomère, dans la présente description ce terme pourra néanmoins avoir la même signification que "concentration". Il sera notamment utilisé dans l'expression "dévolatilisation en brin continu et tombant" comme
- 10 synonyme de "concentration". Pour écarter toute ambiguïté, il sera suivi du terme "complète" lorsqu'il s'agira d'une élimination complète des composants volatiles de la solution.

- Dans la présente description, l'expression "composant(s) volatile(s)" signifie le ou les composants vaporisés lors d'une étape de concentration de la solution en
- 15 élastomère diénique. Il s'agit essentiellement du solvant et/ou des monomères résiduels.

- Dans cette description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse. D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à
- 20 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).

Dans la présente description, sauf incompatibilité évidente, toutes les variantes sont combinables entre elles, tout comme les aspects préférentiels.

- 25 Le premier objet de l'invention est un procédé de concentration en continu d'une solution d'élastomère diénique, caractérisé en ce que la solution d'élastomère est soumise à une étape de dévolatilisation en brin continu et tombant dans un dispositif comprenant un échangeur de chaleur multitubulaire positionné au-dessus d'une

chambre de dévolatilisation à l'intérieur de laquelle la sortie des tubes est directement reliée, comprenant les étapes définies plus haut comme i) à iv).

La solution d'élastomère diénique est principalement une solution d'élastomère issue d'un procédé de synthèse d'un élastomère diénique.

- 5 L'élastomère diénique s'entend comme étant tout polymère synthétique d'un monomère diène conjugué. Plus particulièrement, l'élastomère diénique peut être qualifié d'essentiellement insaturé, c'est-à-dire un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en poids). Tout
10 particulièrement, élastomère diénique présente un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%. Notamment, l'élastomère diénique peut être un homopolymère d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone, un copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8
15 à 20 atomes de carbone.

- L'élastomère diénique est par exemple un élastomère diénique conventionnel dans le domaine des pneumatiques tel que le polybutadiène (BR), le polyisoprène de synthèse (IR), un copolymère de butadiène, un copolymère d'isoprène. De tels copolymères sont plus particulièrement un copolymère de butadiène-styrène (SBR),
20 un copolymère d'isoprène-butadiène (BIR), un copolymère d'isoprène- styrène (SIR) ou un copolymère d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).

Conviennent notamment les élastomères dont la masse molaire moyenne en poids est comprise entre 50 000 et 1 200 000 g/mol, préférentiellement 150 000 à 400 000 g/mol.

- 25 Lorsque l'élastomère diénique est copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique, la proportion de monomère vinyle aromatique incorporée dans l'élastomère varie entre 5% et 50% en poids par rapport au poids total de l'élastomère.

Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés. Ils peuvent également être couplés, branchés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. De tels élastomères sont tout particulièrement de nature thermosensible et sensible au cisaillement, ainsi que rhéologiquement complexes.

Ainsi, à l'issue de la polymérisation et d'éventuels traitements de modification, la solution d'élastomère est composée d'un mélange de l'élastomère diénique, du solvant, des monomères résiduels, des différents additifs éventuels et du catalyseur. La concentration en élastomère dans cette solution est généralement de 8 à 25 % en poids, voire de 10% à 20% en poids, par rapport au poids total de la solution. Afin de récupérer l'élastomère, il convient d'éliminer les composants non souhaités du mélange. Ces composants sont principalement les monomères résiduels et le solvant qui peuvent être séparés de l'élastomère par évaporation.

Les monomères résiduels dépendent de la nature de l'élastomère et des conditions de polymérisation. Ils comprennent au moins un monomère diène conjugués. A titre de monomère diène conjugué, on peut citer notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C1-C5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène.

Selon certaines variantes de l'invention, les monomères résiduels comprennent également au moins un monomère vinylaromatique. A titre de monomère vinylaromatique, on peut citer par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

Le solvant est celui présent dans le milieu de polymérisation. Il est de préférence aliphatique ou alicyclique de faible masse moléculaire, notamment pour des raisons environnementales. On peut citer à titre d'exemple le n-pentane, l'isopentane, les isoamylènes (2-méthyl-2-butène, 2-méthyl-1-butène et 3-méthyl-1-butène), le 2,2-
5 diméthylbutane, le 2,2 diméthyl-propane (néopentane), le n-heptane, le n-octane, l'iso-octane, le cyclopentane, le cyclohexane, le n-hexane, le méthylcyclopentane et le méthylcyclohexane, ainsi que les mélanges de ces composés. On peut également citer à titre de solvant, les hydrocarbures aromatiques comme par exemple le benzène ou le toluène.

10 À l'issue de la polymérisation et d'éventuels traitements de modification, la solution d'élastomère est généralement acheminée en continu par pompage vers l'étape de concentration. Ce pompage s'effectue de préférence au moyen d'une pompe à engrenage.

Selon une première variante du procédé de concentration de l'invention, la solution
15 d'élastomère est directement soumise à l'étape de dévolatilisation en brin continu et tombant en vue d'éliminer les composants volatiles.

Selon une autre variante du procédé de concentration de l'invention, la solution d'élastomère subit, avant l'étape de dévolatilisation en brin continu et tombant, une pré-concentration. Cette pré-concentration est réalisée par évaporation directe des
20 composants à éliminer. Elle peut être réalisée de manière traditionnelle connue de l'homme de l'art ou encore selon un procédé de dévolatilisation en brin continu et tombant tel que décrit ci-après dans la présente description. L'étape de pré-concentration permet de concentrer par exemple une solution d'élastomère, généralement obtenue lors de l'étape de polymérisation, jusqu'à atteindre des valeurs
25 optimale en vue de l'étape suivante de concentration par volatilisation en brin continu et tombant. Cette variante constitue une variante préférentielle de l'invention car elle permet un dimensionnement réduit de l'équipement industriel pour l'étape de concentration par dévolatilisation en brin continu et tombant par

rapport à celui nécessaire dans le cas où l'étape de dévolatilisation en brin continu et tombant constitue la seule étape de concentration du procédé.

Cette étape de pré-concentration se déroule généralement à l'équilibre thermodynamique à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique. La quantité d'énergie à apporter, par exemple sous forme de vapeur, pour cette évaporation directe correspond strictement à la quantité de solvant et de monomères à évaporer. Dans la mesure où, selon cette variante du procédé de l'invention, il y a une succession de deux étapes de concentration, la quantité de composants volatiles à évaporer lors de l'étape de pré-concentration est réduite et induit de ce fait une consommation énergétique réduite elle aussi.

En fonction du type d'élastomère, la concentration en élastomère dans la solution issue de l'étape de pré-concentration peut être augmentée, par exemple afin d'atteindre une valeur d'au moins 15 % en poids, voire d'au moins 20% en poids, et d'au plus 40 % en poids, voire d'au plus 35% en poids, par rapport au poids total de la solution.

Le solvant et les monomères résiduels, évaporés lors de cette étape de pré-concentration, peuvent être directement recyclés, sans purification, en réaction de polymérisation par exemple, ou encore être stockés en vue d'une utilisation ultérieure.

Selon ces deux précédentes variantes, la solution d'élastomère, pré-concentrée ou non, subit, selon l'invention, une concentration par dévolatilisation en brin continu et tombant dans un dispositif comprenant un échangeur de chaleur multitubulaire positionné au-dessus d'une chambre de dévolatilisation à l'intérieur de laquelle la sortie des tubes est directement reliée.

La solution d'élastomère à dévolatiliser présente généralement une viscosité newtonienne à 25°C d'au moins 20 Pa.s, voire d'au moins 80 Pa.s, et d'au plus 500 Pa.s, voire d'au plus 350 Pa.s. Cette viscosité correspond à la viscosité newtonienne de la solution, autrement dit la viscosité dynamique de la solution au cisaillement

de 1s^{-1} mesurée à 25°C . Ces viscosités correspondent, en fonction de l'élastomère diénique en solution, à des concentrations d'au moins 8 % en poids d'élastomère par rapport au poids total de la solution. Ces concentrations varient plus particulièrement d'au moins 15 % en poids, voire d'au moins 20% en poids, à au plus 40 % en poids, voire au plus 35% en poids d'élastomère par rapport au poids total de la solution.

La solution d'élastomère à dévolatiliser doit être sous refroidie ou légèrement sous-refroidie, c'est-à-dire que la température de la solution doit être inférieure, notamment légèrement inférieure, à sa température d'ébullition correspondant à la pression d'alimentation de l'échangeur. Plus particulièrement, on entend par "légèrement sous-refroidie" selon l'invention, le fait que la température d'alimentation de la solution élastomère a une valeur allant d'au plus 10°C et d'au moins 5°C , de préférence d'au moins 8°C , sous la température d'ébullition à la pression d'alimentation dans les tubes de l'échangeur de chaleur. L'homme du métier saura déterminer et régler cette température en fonction du type d'élastomère en solution, de la perte de charge de l'échangeur et de la pression fixée dans la chambre de dévolatilisation. Ainsi, à cette température légèrement inférieure à la température d'ébullition de la solution, la solution d'élastomère est monophasique et peut être distribuée de manière homogène dans chaque tube de l'échangeur. En entrée de l'échangeur de chaleur multitubulaire, la solution présente typiquement une température d'au moins 85°C , voire d'au moins 120°C .

Selon une variante de l'invention, il peut s'avérer nécessaire de préchauffer la solution d'élastomère préalablement à l'étape de dévolatilisation en brin continu et tombant afin d'atteindre la température de sous-refroidissement visée. Ce préchauffage peut se faire par tout moyen connu de l'homme du métier. On peut citer le préchauffage par l'intermédiaire d'un échangeur thermique, préférentiellement spiralé ou tubulaire avec inserts. La température en sortie de ce moyen de chauffage dépend du type d'élastomère en solution, de la perte de charge de l'échangeur et de la pression dans la chambre de dévolatilisation sachant que l'objectif est d'introduire une solution légèrement sous-refroidie dans l'échangeur de

chaleur multitubulaire de l'étape de dévolatilisation en brin continu et tombant. La température de la solution d'élastomère en sortie de ce moyen de chauffage est généralement d'au moins 85°C, voire d'au moins 120°C, et au plus de 200°C, voire au plus de 130°C.

- 5 L'étape de dévolatilisation en brin continu et tombant comprend ensuite, selon l'invention, l'ébullition progressive de la solution d'élastomère par chauffage au moyen d'un fluide caloporteur dans les tubes de l'échangeur afin de vaporiser progressivement les composants volatiles. L'évaporation se déroule dans les tubes de l'échangeur.
- 10 Afin de ne pas dénaturer l'élastomère, la température au sein de la solution augmente progressivement jusqu'à une température n'excédant pas 200°C en sortie de l'échangeur, de préférence d'au plus 130°C, pendant un temps de séjour approprié.

Avantageusement, le procédé de l'invention peut être mis en œuvre à des
15 températures de travail plus faibles tout en conservant tous ses avantages. Ainsi, dans le cas d'élastomères diéniques plus sensibles à la chaleur, par exemple à base de monomère vinylaromatique ou encore modifiés par un ou plusieurs groupements fonctionnels, on peut travailler à des températures plus faibles n'excédant pas 150°C en sortie de l'échangeur, de préférence d'au plus 110°C. A ces relativement faibles
20 températures de travail, les réactions parasites pouvant dénaturer l'élastomère diénique ou encrasser l'évaporateur ont des cinétiques très lentes. Les propriétés de l'élastomère et l'équipement pour le concentrer sont donc préservées.

L'échangeur est alimenté par un fluide caloporteur dont la température est localement telle que la différence de température logarithmique moyenne (DTLM)
25 entre le fluide caloporteur et la solution d'élastomère de l'autre côté de la paroi, en particulier entre l'entrée de l'échangeur et la sortie de l'échangeur, est de préférence au moins de 15°C, plus préférentiellement au moins de 20°C, et de préférence au plus de 50°C, plus préférentiellement au plus de 30°C. Dans ces domaines de valeurs de température, et particulièrement lorsque la différence de température

logarithmique moyenne est au plus de 30°C, le fluide caloporteur n'est pas trop chaud et le risque de formation localement de point chaud sur la paroi est minimisé afin de ne pas dénaturer l'élastomère de l'autre côté de la paroi en ce même point. La différence de température entre l'entrée et la sortie du fluide caloporteur est
5 généralement au plus de 15°C, préférentiellement au moins de 5°C et au plus 15°C, plus préférentiellement au moins de 8°C et au plus de 15°C. Selon un mode de réalisation préférentiel, cette différence est au plus de 12°C, préférentiellement au moins de 5°C et au plus 12°C, plus préférentiellement au moins de 8°C et au plus de 12°C. Cette différence de température permet d'assurer un débit suffisant de fluide
10 caloporteur pour augmenter le coefficient d'échange de chaleur coté utilité. L'écoulement du fluide caloporteur peut être à co ou à contre-courant du fluide procédé.. Ce fluide caloporteur peut être tout type approprié pour apporter un flux de chaleur constant tout au long du tube. On peut citer par exemple la vapeur d'eau ou une huile pétrolière.

15 La pression à l'entrée de l'échangeur est déterminée par la pression à l'intérieur de la chambre de dévolatilisation et la perte de charge au sein de l'échangeur. En effet, la pression à l'entrée de l'échangeur est égale à la somme de la pression à l'intérieur de la chambre de dévolatilisation et de la perte de charge au sein de l'échangeur. Cette perte de charge est généralement inférieure à 12 bar, préférentiellement inférieure à
20 5 bar, voire inférieure à 3 bar.

Cette perte de charge conditionne le temps de séjour de la solution d'élastomère dans les tubes de l'échangeur de chaleur. Certains grades d'élastomère diénique peuvent supporter un temps de séjour relativement long, par exemple de l'ordre d'au plus 30 min. Pour certains grades plus sensibles à la température, un temps de
25 séjour d'au plus de 10 min, de préférence au plus de 8 min, voire même 6 min, peut s'avérer nécessaire. En effet, lorsque le temps de séjour est trop élevé, la solution d'élastomère qui est en contact direct avec la paroi des tubes est exposée plus longtemps à une température qui pourrait dénaturer l'élastomère. Le temps de séjour est au moins de 2 min, préférentiellement au moins de 4 min pour permettre une
30 évaporation satisfaisante dans les tubes de l'échangeur. L'homme du métier, en

fonction du grade d'élastomère diénique en solution, saura dimensionner l'échangeur de chaleur de sorte à que sa perte de charge permette temps de séjour approprié à la nature de l'élastomère.

Ainsi, la solution d'élastomère, légèrement sous-refroidie en entrée de l'échangeur, est progressivement mise en ébullition par l'intermédiaire du fluide caloporteur. En avançant dans les tubes et en s'approchant de la sortie, la pression dans les tubes diminue pour atteindre la pression fixée de la chambre de dévolatilisation. L'augmentation de la température et la diminution de la pression favorise l'évaporation des composants volatiles de la solution. Lorsque la solution a atteint son point d'ébullition dans les tubes, la température va se fixer et ne plus dépendre que de la pression dans l'échangeur. Cette température d'ébullition est généralement au plus de 200°C, de préférence au plus de 130°C. Avantageusement, en fonction du grade d'élastomère diénique, cette température peut être plus basse au plus de 150°C, de préférence au plus de 110°C. La pression quant à elle diminue tout au long du tube de manière constante, ce qui augmente de manière constante la quantité de composants évaporés. Ces conditions de variation douces et constantes permettent la conservation de la nature et des propriétés de l'élastomère.

Selon une variante particulièrement préférée du procédé de l'invention, la solution d'élastomère est soumise, à l'intérieur des tubes de l'échangeur de chaleur, à une thermogénéisation. On entend par là une homogénéisation du profil de température dans toute la section du tube afin d'augmenter les échanges thermiques. Cette thermogénéisation peut être obtenue par une agitation de la solution d'élastomère. Cette agitation peut s'effectuer par tout moyen connu. Par exemple, les tubes de l'échangeur de chaleur multitubulaire peuvent être équipés d'éléments de mélange, ou inserts, qui augmentent les échanges de chaleurs dans la solution d'élastomère. Ceci permet, pour des solutions dont la viscosité augmente au fil de l'écoulement, de favoriser l'amélioration du transfert de chaleur, et donc d'augmenter le coefficient d'échange global de chaleur. Ces inserts peuvent être de tout type connu et approprié à une solution visqueuse s'écoulant en régime laminaire. On préférera des

inserts qui limitent la perte de charge. Par exemple, on peut citer les inserts statiques, préférentiellement de types hélicoïdaux.

Les actions combinées des inserts de mélange, d'un débit élevé de fluide caloporteur et de l'évaporation dans l'échangeur permettent d'atteindre des coefficients d'échange global très performants pour un milieu liquide très laminaire.
5 Typiquement ce coefficient est compris entre 40 et 150 $\text{kCal/h.m}^2.\text{K}$, préférentiellement entre 60 et 150 $\text{kCal/h.m}^2.\text{K}$, plus préférentiellement entre 60 et 120 $\text{kCal/h.m}^2.\text{K}$, encore plus préférentiellement entre 80 et 120 $\text{kCal/h.m}^2.\text{K}$.

L'étape de dévolatilisation en brin continu et tombant du procédé de concentration
10 en continu comprend, selon l'invention, ensuite l'évacuation de la solution d'élastomère issue de l'étape précédente, directement dans la chambre de dévolatilisation. La pression de sortie de la solution d'élastomère chauffée est la pression d'équilibre liquide – vapeur régnant dans la chambre de dévolatilisation. Celle-ci est contrôlée pour égaler au moins 0,4 bar absolu, préférentiellement au
15 moins 1,1 bar absolu, et au plus 2,5 bar absolu, préférentiellement au plus 2 bar absolu. Le contrôle de la pression de la chambre de dévolatilisation se fait par tout moyen connu. Elle peut se faire par l'intermédiaire d'un système de vide, d'une vanne de pression, de la condensation de la phase gaz...

La chambre de dévolatilisation permet la séparation et le désengagement de la phase
20 gaz de la phase liquide. De préférence, la sortie de l'échangeur de chaleur multitubulaire est positionnée sous la tubulure de sortie de la phase gaz afin d'éviter les entrainements de liquide vers le circuit de condensation de la phase gaz. De préférence également, la chambre de dévolatilisation est haute, typiquement de 4m à 5m de tangente à tangente pour la partie cylindrique afin de faciliter le
25 désengagement de la phase gaz de la phase liquide.

La température de la phase liquide sortant de l'échangeur est généralement au moins de 85°C, voire au moins de 120°C, et au plus de 200°C, voire au plus de 130°C.

La chambre étant à l'équilibre thermodynamique, la pression étant contrôlée, la concentration de la solution est directement liée à la température. Dans les conditions décrites ci-avant, la concentration en élastomère de la solution varie de 40% à 85% en poids par rapport au poids total de la solution.

- 5 Selon le procédé de l'invention, la solution d'élastomère concentrée est ensuite évacuée de la chambre de dévolatilisation. Selon une variante de l'invention, le fond de cette chambre est conique, avec un angle d'une valeur allant de 80° à 30°, préférentiellement de 55° à 65°. Une pompe est généralement connectée directement sur la bride de fond de la chambre. Avantageusement, cette pompe
- 10 tourne à une vitesse très faible pour ne pas dénaturer le polymère, typiquement de l'ordre de 15 à 30 tr/min, préférentiellement de 20 à 25 tr/min. La pompe est préférentiellement de type pompe à engrenages possédant une ouverture évasée et dotée d'une aspiration verticale à faible NPSH requis (sigle de l'abréviation anglo-saxonne de *Net Positive Suction Head* ou *hauteur de charge nette absolue*) pour
- 15 permettre l'évacuation d'une solution très visqueuse. Cette technologie de pompe permet de transporter la solution d'élastomère concentrée dont la viscosité newtonienne élevée varie de 1000 à 5000 Pa.s, préférentiellement de 2000 à 4000 Pa.s.

La phase gaz est quant à elle condensée et peut être directement recyclée, sans

20 purification, en réaction de polymérisation, ou encore être stockée en vue d'une utilisation ultérieure.

Selon une variante particulièrement avantageuse du procédé de l'invention, les réactions parasites de certains monomères non-convertis peuvent non seulement être limitées en travaillant à de relativement faibles températures, mais également en

25 incorporant un agent anti-radicalaire préalablement à l'introduction de la solution d'élastomère dans l'échangeur de chaleur multitubulaire. En effet, il est possible, par exemple, de réduire significativement les réactions radicalaires de monomère vinyларomatique tel que le styrène avec les espèces réactives du milieu en ajoutant un agent anti-radicalaire. Dans ce cas, la concentration en agent anti-radicalaire, en

poids par rapport au monomère vinylaromatique présent dans la solution d'élastomère entrant dans le procédé de concentration selon l'invention, est typiquement comprise entre 50 et 200 ppm, préférentiellement entre 80 et 120 ppm. Ceci permet d'éviter l'encrassement de l'échangeur de chaleur. C'est pourquoi
5 l'adjonction d'un agent anti-radicalaire peut se faire à tout moment avant l'introduction de la solution dans l'échangeur dans un mélangeur, par exemple statique. Selon une variante de l'invention, lorsque le procédé comprend une étape de préchauffage de la solution d'élastomère, l'adjonction se fait de préférence avant ledit préchauffage.

10 Le procédé de concentration par dévolatilisation en brin continu et tombant selon l'invention permet de concentrer la solution jusqu'à une valeur variant de 40% en poids à 85% en poids d'élastomère par rapport au poids total de la solution.

Avantageusement, le procédé de concentration en continu selon l'invention permet d'éliminer au moins 30%, de préférence au moins 50%, voire même au moins 80%
15 en poids des composants volatiles de la solution d'élastomère.

Le procédé selon l'invention présente conserve ses avantages même à des températures de travail relativement faibles utilisées pour préserver les caractéristiques d'élastomères particulièrement sensibles à la température.

Selon une variante du procédé de concentration en continu selon l'invention, la
20 solution d'élastomère concentrée peut être soumise à une nouvelle étape de concentration par évaporation directe des composants volatiles. Cette nouvelle étape de concentration peut permettre une dévolatilisation totale de la solution et peut être réalisée de manière connue en soi. La dévolatilisation totale n'exclut pas la présence de traces de substances volatiles (de l'ordre du ppm) dans l'élastomère obtenu.

25 L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un élastomère diénique incorporant ce procédé de concentration continu d'une solution d'élastomère.

A l'issue du procédé de concentration selon l'invention, la récupération de l'élastomère diénique peut être poursuivie de manière connue en soi.

Ainsi, la solution d'élastomère concentrée peut être transportée vers un mélangeur statique ou dynamique, afin d'y incorporer, éventuellement, des additifs y compris
5 une huile d'extension.

La solution d'élastomère concentrée, additivée ou non, se présentant sous forme de pâte visqueuse, peut ensuite être acheminée vers un dispositif destiné à la couper avant la récupération de l'élastomère. Ce type de dispositif est préférentiellement un granulateur qui permet de transformer la solution d'élastomère concentrée en
10 morceaux, encore appelées *pellets*, de formes variables et de diamètres moyens compris entre 5 et 50 mm, préférentiellement entre 10 et 20 mm. L'étape de granulation peut être mise en œuvre dans différentes conditions connues et qui conviennent à la poursuite du procédé de récupération de l'élastomère. Ainsi, par exemple, la granulation peut s'effectuer sous eau permettant d'alimenter une étape
15 d'élimination du solvant et des monomères résiduels des pellets de la pâte d'élastomère par stripping à la vapeur d'eau, ou encore dans une phase gazeuse permettant d'alimenter une étape d'élimination des composants volatiles des pellets de pâte d'élastomère par séchage différent du stripping à l'eau. Préférentiellement, la granulation s'effectue sous eau. Selon une variante préférentielle, le granulateur
20 est installé au plus proche du dispositif d'élimination des composants volatiles afin de limiter les longueurs de tuyauterie en écoulement triphasique.

Selon une variante de l'invention, la solution d'élastomère concentrée est soumise ensuite à une étape de stripping, de préférence à la vapeur d'eau. La quantité de solvant et de monomères non convertis présente en entrée du stripping est un
25 paramètre très déterminant sur la quantité d'énergie, et donc de vapeur, à fournir au procédé pour récupérer le polymère et purifier le solvant. C'est pourquoi avec le procédé de concentration de l'invention qui permet de concentrer la solution d'élastomère à des valeurs variant au moins de 40 % à 85% en poids d'élastomère, il est possible de diminuer de près de 20% la quantité de vapeur au stripping.

L'élastomère peut ensuite être récupéré et conditionné de manière connue en soi, sous forme de balles par exemple.

Il est entendu que, dans la mesure où il s'agit d'un procédé en continu, les différentes étapes décrites ci-dessus, sont mises en œuvre simultanément.

- 5 Le procédé de préparation d'un élastomère diénique incorporant ce procédé de concentration continu d'une solution d'élastomère peut également comprendre la polymérisation d'au moins un monomère diène conjugué et, le cas échéant, d'au moins un monomère vinylaromatique. La polymérisation peut être de toute nature, par exemple anionique ou coordinative, ou encore en solution ou en émulsion. Elle
10 peut être continue ou discontinue. Les monomères sont tels que décrit plus haut.

L'invention a également pour objet toute installation destinée à la mise en œuvre du procédé de concentration en continu d'une solution d'élastomère diénique décrit plus haut.

- À titre illustratif et non limitatif, deux installations pour la concentration en continu
15 d'une solution d'élastomère diénique conformément à deux modes de réalisation du procédé de concentration de l'invention sont plus particulièrement décrites par référence aux figures 1 à 4, chacune constituant une représentation schématique d'une installation.

- La Figure 1 est un schéma d'une installation selon un mode de réalisation de
20 l'invention pour la concentration en continu d'une solution d'élastomère diénique intégrant outre le dispositif de dévolatilisation en brin continu et tombant composé d'un échangeur de chaleur et d'une chambre de dévolatilisation, un dispositif de préconcentration.

- Les Figures 2 et 3 sont des schémas d'installations selon des modes de réalisation de
25 l'invention pour la concentration en continu d'une solution d'élastomère diénique intégrant outre le dispositif de dévolatilisation en brin continu et tombant et le dispositif de préconcentration, certaines variantes du procédé.

À titre illustratif, une unité de préparation en continu d'un élastomère diénique qui intègre une installation pour la concentration en continu d'une solution d'élastomère diénique est plus particulièrement décrite par référence à la Figure 4 constituant une représentation schématique d'une telle unité.

- 5 Dans les descriptions qui suivent des schémas illustrés aux figures 1 à 4, il faut comprendre par le verbe "communiquer", tout type de connections par l'intermédiaire de tubes, tubulures, tuyaux ou tout autre moyen d'acheminement des matières transportées. Il faut également comprendre par ce verbe, qu'entre deux dispositifs ou moyens en communication, au moins un autre dispositif ou moyen
10 peut être inséré sur la ligne d'acheminement.

L'installation illustrée à la Figure 1 comporte essentiellement un dispositif de dévolatilisation en brin continu et tombant composé d'un échangeur de chaleur multitubulaire 1 et d'une chambre de dévolatilisation 2.

- L'échangeur de chaleur multitubulaire verticale 1 à contrecourant alimenté par un
15 flux d'alimentation en solution d'élastomère B et muni d'un dispositif de circulation d'un fluide caloporteur FC.

- La chambre de dévolatilisation 2 est positionnée en dessous de l'échangeur 1. La sortie 1a des tubes de l'échangeur 1 est directement reliée à l'intérieur de la chambre 2. La hauteur de la chambre est élevée, par exemple dans une installation
20 industrielle cette hauteur est de préférence typiquement de 4m à 5m de tangente à tangente pour la partie cylindrique. Le fond de la chambre 2 est de préférence conique avec un angle d'une valeur allant de 80° à 30°, préférentiellement de 55° à 65°. La chambre communique par une bride de fond avec un dispositif de décharge 4 qui évacue la solution d'élastomère concentrée en un flux sortant F. Ce dispositif
25 de décharge 4 comporte de préférence une pompe à engrenages, plus préférentiellement une pompe à engrenages possédant une ouverture évasée et dotée d'une aspiration verticale à faible NPSH requis, qui permet de décharger des produits très visqueux puisque la solution d'élastomère concentrée dans le dispositif de dévolatilisation présente une viscosité newtonienne élevée d'au moins 1000 Pa.s

et pouvant atteindre 5000 Pa.s. La partie supérieure de la chambre de dévolatilisation 2 est munie d'une tubulure de sortie de la phase gaz 5 située au-dessus de la sortie 1a des tubes de l'échangeur 1.

Selon certaines variantes (non illustrées), la chambre de dévolatilisation est reliée à un dispositif de réglage de la pression qui peut être un système de vide ou encore une vanne de pression, ou tout autre dispositif connu.

Sur l'installation illustrée à la figure 1, la chambre de dévolatilisation 2 est reliée à un dispositif de condensation par l'intermédiaire de la tubulure de sortie de la phase gaz 5, qui permet la condensation des gaz de la phase gaz via un condenseur 12 et le recyclage éventuel de tout ou partie du condensat. Selon un mode de réalisation optionnel non-illustré, le dispositif de condensation peut avantageusement être relié à un dispositif permettant l'élimination des produits incondensables de manière connue en soi.

Sur l'installation illustrée à la figure 1, le dispositif de dévolatilisation en brin continu et tombant communique en amont avec un dispositif de concentration 7 alimenté par un flux d'alimentation en solution d'élastomère A et connecté en sortie à un dispositif de décharge 9 contribuant à l'acheminement de la solution d'élastomère concentrée B vers le dispositif de dévolatilisation en brin continu et tombant. Selon une variante de cette installation, le dispositif de concentration 7 est un dispositif de dévolatilisation en brin continu et tombant identique à celui décrit ci-dessus. Selon d'autres variantes, le dispositif de concentration 7 est un dispositif classique de concentration de solution d'élastomère par préchauffage et évaporation directe des composés volatiles. Le dispositif de décharge 9 comporte de préférence une pompe à engrenages. Quelle que soit la variante, le dispositif de concentration 7 est avantageusement relié à un dispositif de condensation par l'intermédiaire de la tubulure de sortie de la phase gaz (non-illustré), qui permet la condensation des gaz de la phase gaz via un condenseur et le recyclage éventuel de tout ou partie du condensat. Selon un mode de réalisation optionnel, le dispositif de condensation

peut avantageusement être relié à un dispositif permettant l'élimination des produits incondensables de manière connue en soi.

L'installation illustrée à la figure 2 intègre les spécificités de l'installation illustrée à la figure 1. Elle comporte en outre un dispositif de chauffage 10 alimenté par un flux d'alimentation en solution d'élastomère pré-concentrée B sortant du dispositif
5 de concentration 7. Selon certaines variantes, le dispositif de chauffage 10 est un échangeur de chaleur muni d'un dispositif de circulation d'un fluide caloporteur.

L'installation illustrée à la figure 3 intègre les spécificités de l'installation illustrée à la figure 2. Elle comporte en outre un mélangeur 11 alimenté par un flux
10 d'alimentation en solution d'élastomère pré-concentrée B sortant du dispositif de concentration 7 et un flux d'alimentation en agent anti-radicalaire C. Selon une variante non illustrée, les deux flux d'alimentation sont directement reliés au mélangeur 11. Selon une autre variante, l'agent anti-radicalaire est ajouté à la solution d'élastomère pré-concentrée avant l'entrée dans le mélangeur 11. La sortie
15 du mélangeur 11 communique avec l'entrée dans le dispositif de chauffage 10, qu'il alimente en un flux D de solution d'élastomère pré-concentrée additivée. Le mélangeur 11 est de préférence un mélangeur statique.

Selon une variante non illustrée, l'installation de concentration en continu d'une solution d'élastomère diénique illustrée à la figure 1, 2 ou 3 comprend un dispositif
20 de concentration supplémentaire qui communique en amont avec la chambre de dévolatilisation 2 par l'intermédiaire du dispositif de décharge 4. Selon une variante de cette installation, le dispositif de concentration supplémentaire est un dispositif de dévolatilisation en brin continu et tombant identique à celui décrit ci-dessus. Selon d'autres variantes, le dispositif de concentration supplémentaire est un
25 dispositif classique de concentration de solution d'élastomère par évaporation directe des composés non élastomériques.

L'unité de préparation en continu d'un élastomère diénique illustrée à la figure 4 intègre une installation pour la concentration en continu d'une solution d'élastomère diénique, le dispositif de dévolatilisation en brin continu et tombant communiquant

- en aval, par l'intermédiaire du dispositif de décharge (4), avec un dispositif de récupération de l'élastomère diénique. Généralement, le dispositif de pré-concentration 7 communique en amont avec un réacteur de polymérisation (non illustré). L'unité comporte en outre, selon la variante illustrée, un mélangeur 13
- 5 communiquant en amont avec la chambre de dévolatilisation 2 par l'intermédiaire du dispositif de décharge 4. Ce mélangeur 13 est alimenté par un flux d'alimentation F de la solution d'élastomère concentrée et un flux d'alimentation G en additifs. Ces additifs peuvent être de tout type usuellement utilisé lors de la préparation d'un élastomère diénique, par exemple ces additifs peuvent inclure une huile d'extension.
- 10 Selon la variante illustrée, le mélangeur 13 communique en aval avec un dispositif de coupe 14 de la solution d'élastomère concentrée additivée. Ce dispositif de coupe 14 est destiné à couper la solution d'élastomère diénique très visqueuse en morceaux, ou *pellets*. Il peut être de toute nature habituellement utilisée, par exemple un granulateur de préférence sous eau.
- 15 Le dispositif de coupe 14 communique avec un dispositif destiné à l'élimination du solvant et des monomères résiduels. Selon la variante illustrée, le dispositif destiné à l'élimination du solvant et des monomères résiduels est un dispositif de stripping 15 à la vapeur d'eau alimenté par un flux d'alimentation I en solution d'élastomère concentrée coupée, sous forme de pellets, et par un flux d'alimentation J en eau.
- 20 L'unité de préparation en continu d'un élastomère diénique illustrée à la figure 4, peut intégrer un dispositif de polymérisation, de préférence continu, d'au moins un monomère diène conjugué.

Un des avantages majeurs de l'intégration de l'installation pour la concentration en continu d'une solution d'élastomère diénique décrite ci-dessus à une unité de

25 préparation en continu d'un élastomère diénique est une diminution de la consommation énergétique et en eau du procédé de préparation de l'élastomère diénique et une réduction des émissions atmosphériques par rapport à une unité de production industrielle classique.

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, et des figures
5 relatives à ces exemples et illustrant les compromis plasticité rigidité d'une part, et hystérèse rigidité d'autre part.

II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

La mesure de la viscosité Newtonienne est faite avec le rhéomètre RS1 de la
10 marque Haake, équipé des plateaux C60 1° Ti : cône de 60 mm de diamètre avec un angle de 1° en titane à 25°C au cisaillement de 1 s⁻¹.

La viscosité Mooney ML(1+4) à 100° C est mesurée selon la norme ASTM D 1646.

Exemple 1 : Procédé de concentration d'une solution d'un polybutadiène

Le procédé de concentration de la solution d'élastomère a été mis en œuvre selon
15 l'installation représentée dans la figure 2 comprenant :

- Un échangeur de chaleur (10) qui préchauffe la solution à une température inférieure à la température d'ébullition à la pression d'alimentation
- Un échangeur tubulaire (1) garni d'inserts composés de mélangeurs hélicoïdaux pour thermogénérer la solution, et chauffé par un fluide caloporteur dans la calandre (FC).
20
- Une chambre de dévolatilisation cylindroconique de grande hauteur positionnée sous l'échangeur (1) avec désengagement des volatils par une tubulure de sortie (5) placée au-dessus du point de sortie de l'échangeur tubulaire (1)
- 25 - Une pompe de soutirage(4) à engrenages à faible NPSH.

L'unité est alimentée en continu par une solution d'un polybutadiène à une concentration mesurée de 19.2% en poids d'élastomère dans la solution. Cette valeur est obtenue par une étape préalable de pré-concentration (7) équipée d'un dispositif de décharge (9) qui alimente l'installation.

- 5 Le solvant du polybutadiène est du cyclohexane. La viscosité dynamique de la solution du polybutadiène choisi est de 29 Pa.s à 25°C au cisaillement de 1 s⁻¹. La viscosité Mooney du polybutadiène a été mesurée ML (1,4, 100°C)= 44.2.

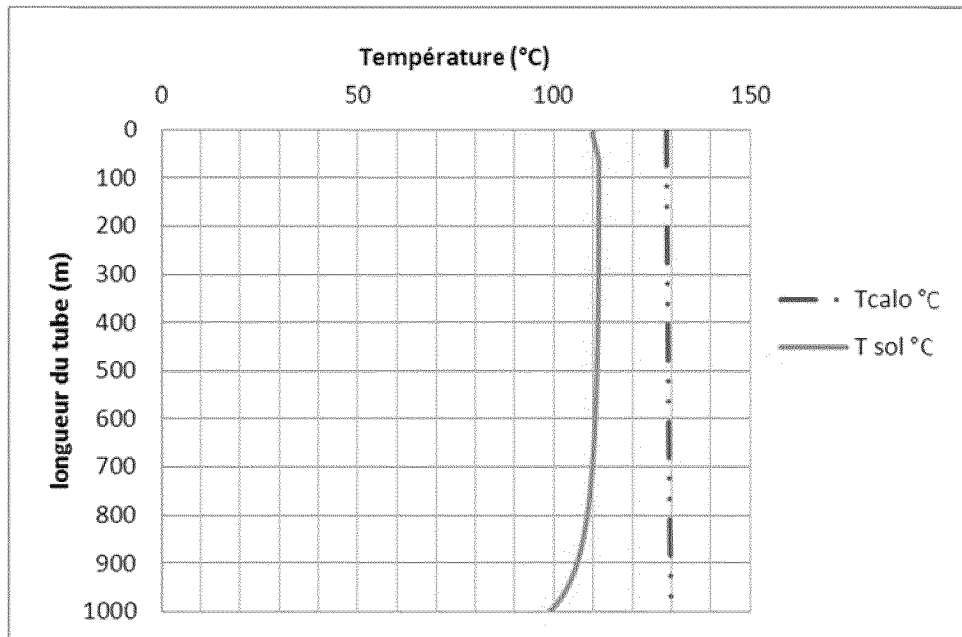
La solution d'élastomère (en l'espèce, polybutadiène) est envoyée par une pompe à engrenages à un débit mesuré de 20 kg/h dans l'échangeur (10). Elle est préchauffée
10 jusqu'à une température mesurée de 110°C. A la pression d'alimentation la température d'ébullition calculée de la solution est de 115.6°C.

La solution d'élastomère est alimentée dans l'évaporateur (1) constitué de 8 tubes en acier inox de 1 m de longueur et de 1.25'' de diamètre. Les tubes sont munis d'inserts de mélange statiques de type hélicoïdal (analogues à ceux commercialisés
15 par la société Kenics). L'échangeur est alimenté par un fluide caloporteur maintenu à la température mesurée de 130°C au débit mesuré de 1800 kg/h.

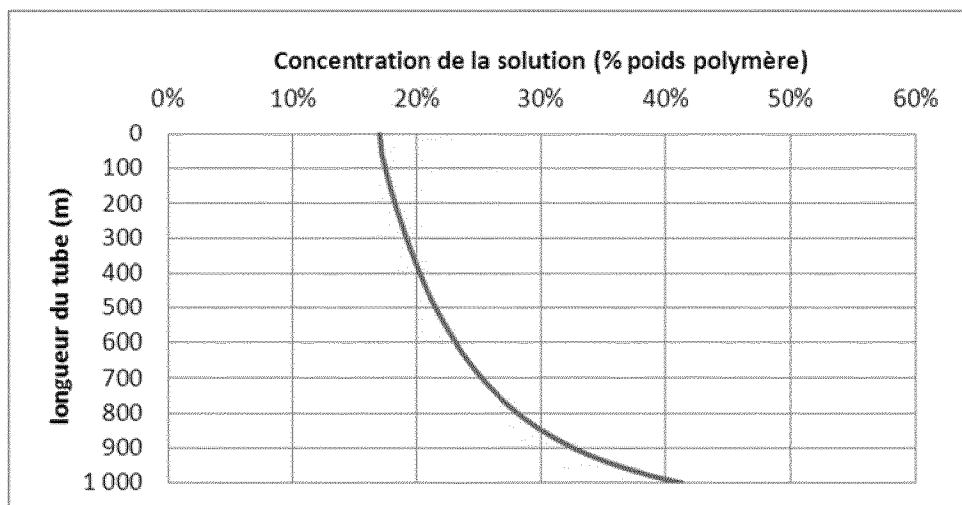
La pression du pot de dévolatilisation est régulée à 1.2 bar absolu (bara) par une vanne de contrôle. Un débit mètre massique placé sur la ligne numérotée 5, permet de suivre le débit de volatils évaporés.

- 20 Les bilans de chaleur calculés à partir des températures et des débits mesurés permettent de déterminer un coefficient global de transfert de chaleur $U(BR)=65\text{kcal/h/m}^2$.

Le profil de température de la solution (noté T_{sol} °C) et du fluide caloporteur (noté T_{calo} °C) calculé à partir des températures et débits mesurés est le suivant :



- 5 Le profil de concentration en %poids d'élastomère (ou de polymère, en l'espèce le polybutadiène) dans la solution d'élastomère calculé est le suivant :



- La concentration passe de 19.5%poids d'élastomère dans la solution, mesurée en entrée de l'installation, à la concentration en sortie de l'installation calculée de 41% poids d'élastomère dans la solution. Les valeurs calculées de concentration d'élastomère dans la solution d'élastomère corroborent celles mesurées en sortie de ligne. Le produit n'a pas été exposé à une température mesurée de plus de 130°C. Le cisaillement, calculé à partir des débits mesurés, et auquel le produit a été soumis
- 15

est compris entre 0.2 et 0.45 s⁻¹. Le temps de séjour calculé dans l'évaporateur à partir des débits mesurés est de 10.4 min. Le DTLM calculé d'après les mesures de températures entre l'entrée et la sortie de l'échangeur est de 20.3°C.

5 Exemple 2 :

Procédé de concentration d'une solution d'un copolymère de butadiène et de styrène

Le procédé de concentration a été mis en œuvre selon l'installation représentée dans la figure 2 comprenant :

- 10 - Un échangeur de chaleur (10) qui préchauffe la solution à une température inférieure à la température d'ébullition à la pression d'alimentation
- Un dispositif de mélange d'un additif antiradicalaire composé d'inserts de mélange statique de type hélicoïdal (11) pour protéger l'échangeur (1) contre la polymérisation de polystyrène à partir du monomère non converti présent
- 15 dans la solution à hauteur de 7%.
- Un échangeur tubulaire (1) garni d'inserts composés de mélangeurs hélicoïdaux pour thermogénérer la solution, et chauffé par un fluide caloporteur dans la calandre (FC).
- Une chambre de dévolatilisation cylindroconique de grande hauteur
- 20 positionnée sous l'échangeur (1) avec désengagement des volatils par une tubulure de sortie (5) placée au-dessus du point de sortie de l'échangeur tubulaire (1)
- Une pompe de soutirage(4) à engrenages à faible NPSH.

L'unité est alimentée en continu par une solution d'un copolymère de butadiène et

25 de styrène (SBR) choisi à une concentration mesurée de 21.5% poids d'élastomère dans la solution. Cette valeur est obtenue par une étape préalable de pré-concentration (7) équipée d'un dispositif de décharge (9) qui alimente l'installation.

Le solvant du SBR est du cyclohexane. La viscosité dynamique de la solution d'élastomère est de 25.6 Pa.s à 25°C au cisaillement de 1 s⁻¹. La viscosité Mooney du SBR a été mesurée ML (1,4, 100°C)= 58.0.

La solution d'élastomère est envoyée par une pompe à engrenages à un débit
5 mesuré de 50 kg/h dans l'échangeur (10).

Un agent antiradicalaire en solution dans le solvant est injecté au débit mesuré de 2.57 kg/h pour assurer une teneur dans la solution additivée calculée de 100 ppm.

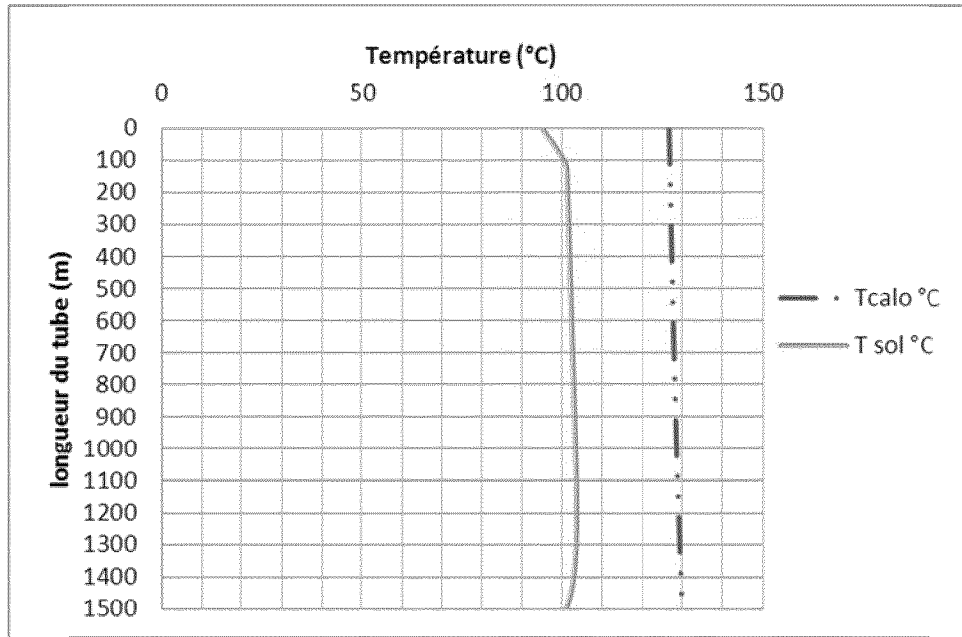
La solution d'élastomère est ensuite préchauffée jusqu'à une température mesurée de 95°C. A la pression d'alimentation la température d'ébullition calculée de la
10 solution est de 101°C.

La solution d'élastomère est alimentée dans l'évaporateur (1) constitué de 10 tubes en acier inox de 1.5 m de longueur et de 1.25'' de diamètre. Les tubes sont munis d'inserts de mélange statiques de type hélicoïdal (analogues à ceux commercialisés par la société Kenics). L'échangeur est alimenté par un fluide caloporteur maintenu
15 à la température mesurée de 130°C au débit mesuré de 1800 kg/h.

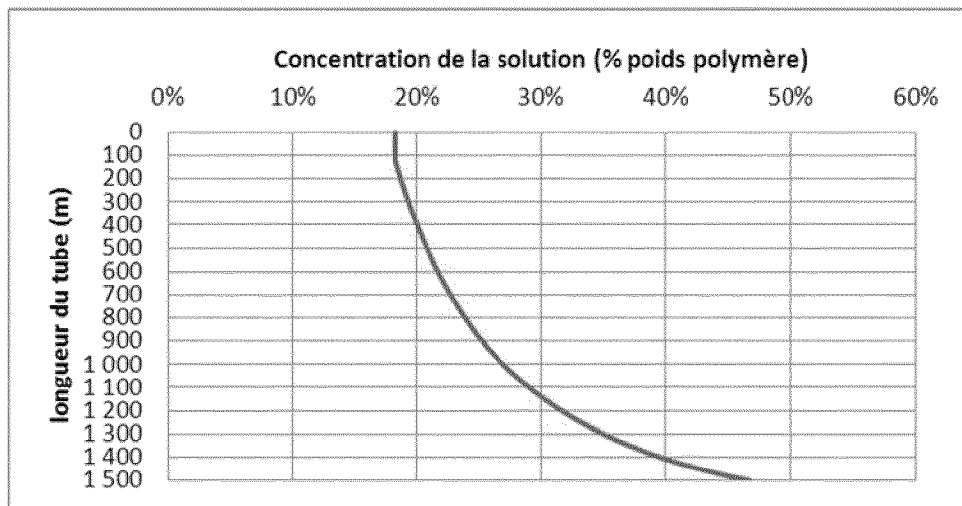
La pression du pot de dévolatilisation est réglée à 1.2 bara par une vanne de contrôle. Un débit mètre massique placé sur la ligne numérotée 5, permet de suivre le débit de volatils évaporés.

Les bilans de chaleur calculés à partir des températures et des débits mesurés
20 permettent de calculer un coefficient global de transfert de chaleur U(SBR)= 84 kcal/h/m².

Le profil de température de la solution (noté T_{sol} °C) et du fluide caloporteur (noté T_{calo} °C) calculé à partir des températures et débits mesurés est le suivant :



Le profil de concentration en %poids d'élastomère (ou de polymère, en l'espèce le SBR) dans la solution calculé est le suivant :



La concentration de sortie calculée est de 46.6% poids d'élastomère dans la solution. Les valeurs calculées de concentration d'élastomère dans la solution d'élastomère corroborent celles mesurées en sortie de ligne. Le produit n'a pas été exposé à une température de plus de 130°C. Le cisaillement auquel le produit a été soumis est compris entre 0.33 et 0.84 s⁻¹. Le temps de séjour calculé dans

l'évaporateur à partir des débits mesurés est de 8.4 min. Le DTLM calculé d'après les mesures de températures entre l'entrée et la sortie de l'échangeur est de 23.3°C.

REVENDICATIONS

1. Procédé de concentration en continu d'une solution d'élastomère diénique, caractérisé en ce que la solution d'élastomère est soumise à une étape de dévolatilisation en brin continu et tombant dans un dispositif comprenant un échangeur de chaleur multitubulaire positionné au-dessus d'une chambre de dévolatilisation à l'intérieur de laquelle la sortie des tubes est directement reliée, comprenant les étapes suivantes:
 - i. l'introduction dans l'échangeur de chaleur de la solution d'élastomère sous refroidie à la pression d'alimentation de l'échangeur,
 - ii. l'ébullition progressive de la solution d'élastomère dans les tubes de l'échangeur par chauffage au moyen d'un fluide caloporteur,
 - iii. l'évacuation de la solution d'élastomère chauffée, directement dans la chambre de dévolatilisation dont la pression est contrôlée
 - iv. l'évacuation en continu de la phase gaz par le haut de la chambre de dévolatilisation et de la solution d'élastomère concentrée par le fond de la chambre de dévolatilisation.
2. Procédé de concentration en continu d'une solution d'élastomère selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution d'élastomère introduite dans l'échangeur de chaleur à l'étape i) présente une viscosité newtonienne à 25°C d'au moins 20 Pa.s, préférentiellement d'au moins 80 Pa.s, et d'au plus 500 Pa.s, préférentiellement d'au plus 350 Pa.s.
3. Procédé de concentration en continu d'une solution d'élastomère selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la solution d'élastomère comprend un élastomère choisi parmi le polyisoprène, le polybutadiène, un copolymère de l'isoprène, un copolymère du butadiène.

4. Procédé de concentration en continu d'une solution d'élastomère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution d'élastomère est soumise, préalablement à l'étape de dévolatilisation en brin continu et tombant, à une étape de pré-concentration par évaporation directe de composants volatiles.
5. Procédé de concentration en continu d'une solution d'élastomère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que préalablement à l'étape i), et le cas échéant après une étape de pré-concentration, la solution d'élastomère est préchauffée à une température correspondant à la température de sous-refroidissement de la solution d'élastomère visée à l'étape i).
6. Procédé de concentration en continu d'une solution d'élastomère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'à l'étape i) la solution d'élastomère sous refroidie présente une température d'une valeur d'au plus 10°C et d'au moins 5°C en dessous de la température d'ébullition à la pression d'alimentation de l'échangeur.
7. Procédé de concentration en continu d'une solution d'élastomère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans l'étape ii) la solution d'élastomère est chauffée progressivement jusqu'à atteindre son point d'ébullition.
8. Procédé de concentration en continu d'une solution d'élastomère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans l'étape ii)

la différence de température logarithmique moyenne entre le fluide caloporteur et la solution d'élastomère de l'autre côté de la paroi est au moins de 15°C et au plus de 50°C.

- 5 9. Procédé de concentration en continu d'une solution d'élastomère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans l'étape ii) la différence de température logarithmique moyenne entre le fluide caloporteur et la solution d'élastomère de l'autre côté de la paroi entre l'entrée de l'échangeur et la sortie de l'échangeur est au moins de 15°C et au plus de 50°C.

10

10. Procédé de concentration en continu d'une solution d'élastomère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans l'étape ii) le temps de séjour de la solution d'élastomère dans l'échangeur multitubulaire est au plus de 10 min et au moins de 2 min.

15

11. Procédé de concentration en continu d'une solution d'élastomère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que préalablement à l'étape i), le cas échéant avant l'étape de préchauffage, un agent anti-radicalaire est introduit dans la solution d'élastomère.

20

12. Procédé de concentration en continu d'une solution d'élastomère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'à l'intérieur des tubes de l'échangeur de chaleur, la solution d'élastomère est soumise à une thermogénéisation.

25

13. Procédé de concentration en continu d'une solution d'élastomère selon la revendication 12, caractérisé en ce que la thermogénéisation s'effectue au moyen d'inserts de mélange statiques.

14. Procédé de concentration en continu d'une solution d'élastomère selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'à l'issue de l'étape iv) la solution d'élastomère concentrée est soumise à une nouvelle étape de concentration par évaporation directe des composants volatiles.

5

15. Procédé de préparation en continu d'un élastomère diénique comprenant les étapes du procédé de concentration en continu d'une solution d'élastomère diénique telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 14, à l'issue de l'étape iv), une étape de granulation et de stripping de la solution élastomère
10 concentrée obtenue, puis une étape de récupération de l'élastomère diénique.

16. Procédé de préparation en continu d'un élastomère diénique selon la revendication 15 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de polymérisation d'au moins un monomère diénique préalablement aux étapes du procédé de
15 concentration en continu d'une solution d'élastomère diénique.

17. Installation de concentration en continu d'une solution d'élastomère, caractérisée en ce qu'elle comprend un dispositif de dévolatilisation en brin continu et tombant composé

- 20
- d'un échangeur de chaleur multitubulaire (1), alimenté par un flux d'alimentation en solution d'élastomère et muni d'un dispositif de circulation d'un fluide caloporteur,
 - et d'une chambre de dévolatilisation (2), positionnée en dessous de l'échangeur (1) et à l'intérieur de laquelle la sortie des tubes est
25 directement reliée, dont le fond conique communique avec un dispositif de décharge (4) et dont la partie supérieure est munie d'une tubulure de sortie de la phase gaz (5) située au-dessus de la sortie des tubes de l'échangeur (1).

et en ce que le dispositif de dévolatilisation en brin continu et tombant
30 communique en amont avec un dispositif de concentration (7) alimenté par

un flux d'alimentation en solution d'élastomère et connecté en sortie à un dispositif de décharge (9) contribuant à l'acheminement de la solution d'élastomère concentrée vers le dispositif de dévolatilisation en brin continu et tombant.

5

18. Installation selon la revendication 17, caractérisée en ce que dispositif de décharge (4) est une pompe à engrenage possédant une ouverture évasée et dotée d'une aspiration verticale à faible NPSH.

10 19. Installation selon la revendication 17 ou 18, caractérisée en ce que le dispositif de concentration (7) est un dispositif de dévolatilisation en brin continu et tombant.

20. Installation selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, caractérisée en ce que le dispositif de dévolatilisation en brin continu et tombant communique en
15 amont avec un dispositif de chauffage (10) alimenté par un flux d'alimentation en solution d'élastomère sortant du dispositif de concentration (7).

21. Installation selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, caractérisée en ce que le dispositif de dévolatilisation en brin continu et tombant communique en
20 amont avec un mélangeur (11) alimenté par un flux d'alimentation en solution d'élastomère et un flux d'alimentation en agent anti-radicalaire.

22. Installation selon la revendication 21, caractérisée en ce que le mélangeur (11) communique en amont avec le dispositif de concentration (7) et est alimenté par un
25 flux d'alimentation en solution d'élastomère sortant dudit dispositif de concentration (7).

23. Installation selon l'une quelconque des revendications 17 à 22, caractérisée en ce que le dispositif de dévolatilisation en brin continu et tombant communique en aval
30 avec un dispositif de concentration supplémentaire.

24. Installation selon la revendication 23, caractérisée en ce que le dispositif de concentration supplémentaire est un dispositif de dévolatilisation en brin continu et tombant.

5

25. Installation selon l'une quelconque des revendications 17 à 24, caractérisée en ce que la tubulure de sortie de la phase gaz (5) communique avec un dispositif de condensation (12).

10 26. Utilisation d'une installation selon les revendications 17 à 25 pour la mise en œuvre du procédé selon les revendications 1 à 15.

27. Unité de préparation en continu d'un élastomère diénique, caractérisée en ce qu'elle intègre l'installation pour la concentration en continu d'une solution
15 d'élastomère selon l'une quelconque des revendications 17 à 25 et en ce que le dispositif de dévolatilisation en brin continu et tombant communique en aval, par l'intermédiaire du dispositif de décharge (4), avec un dispositif de récupération de l'élastomère diénique.

20 28. Unité selon la revendication 27, caractérisée en ce que le dispositif de récupération de l'élastomère diénique comprend, à titre de dispositif de coupe (14) de la solution d'élastomère, un granulateur sous eau.

29. Unité selon la revendication 27 ou 28, caractérisée en ce que le dispositif de
25 récupération de l'élastomère diénique comprend un dispositif de stripping (15) à la vapeur d'eau alimenté par un flux de pellets de solution d'élastomère concentrée et par un flux d'alimentation en eau.

30 30. Unité selon l'une quelconque des revendications 27 à 29, caractérisée en ce qu'elle comprend entre l'installation pour la concentration en continu d'une solution d'élastomère et le dispositif de récupération de l'élastomère diénique, un mélangeur

(13) alimenté par un flux d'alimentation en solution d'élastomère concentrée sortant de la chambre de dévolatilisation (2) par l'intermédiaire du dispositif de décharge (4) et un flux d'alimentation en un ou plusieurs additifs y compris une huile d'extension.

5

31. Unité selon l'une quelconque des revendications 27 à 30, caractérisée en ce qu'elle comprend en amont du dispositif de dévolatilisation en brin continu et tombant, un dispositif de polymérisation en continu d'au moins un monomère diène.

Fig. 1

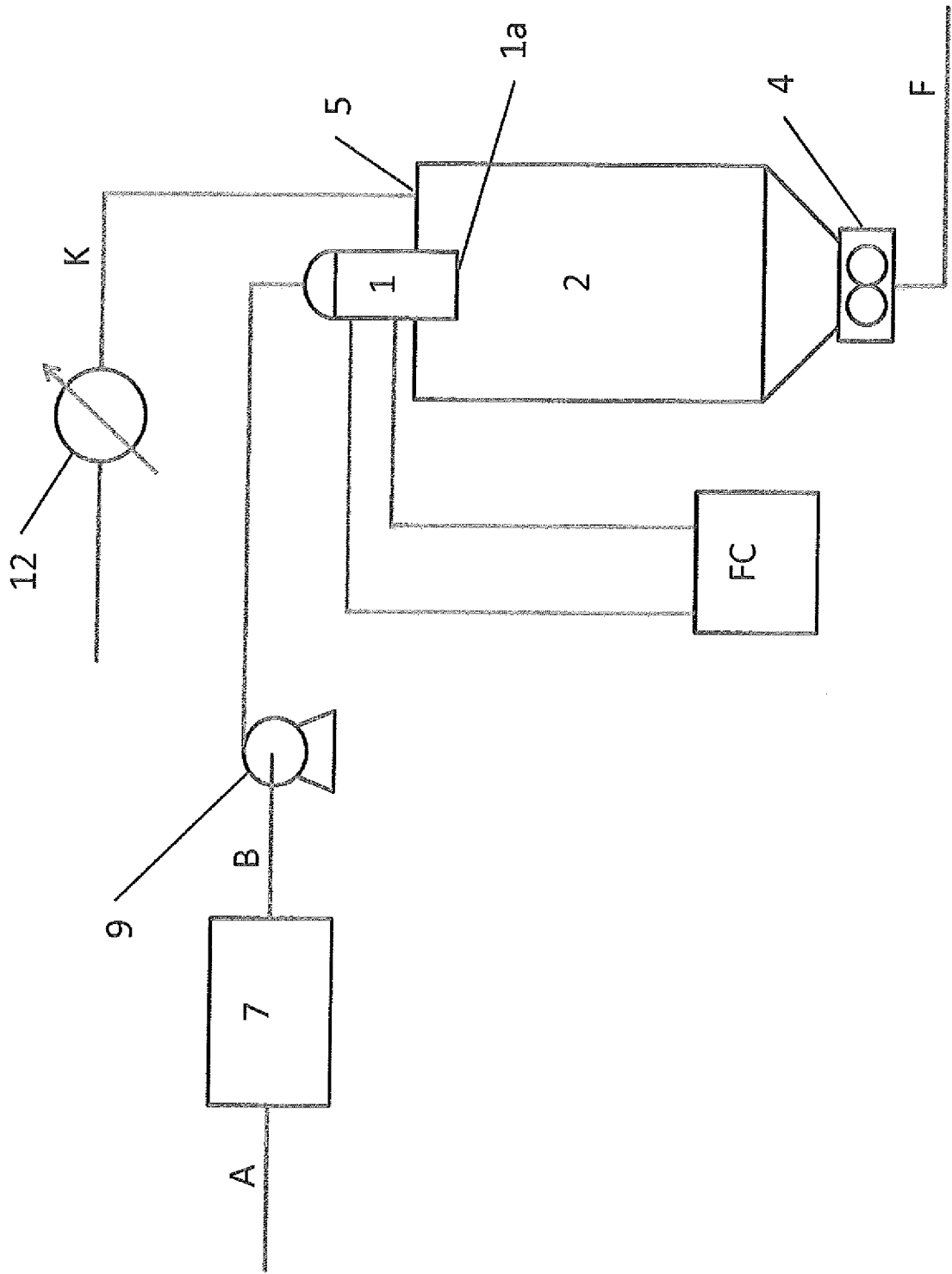
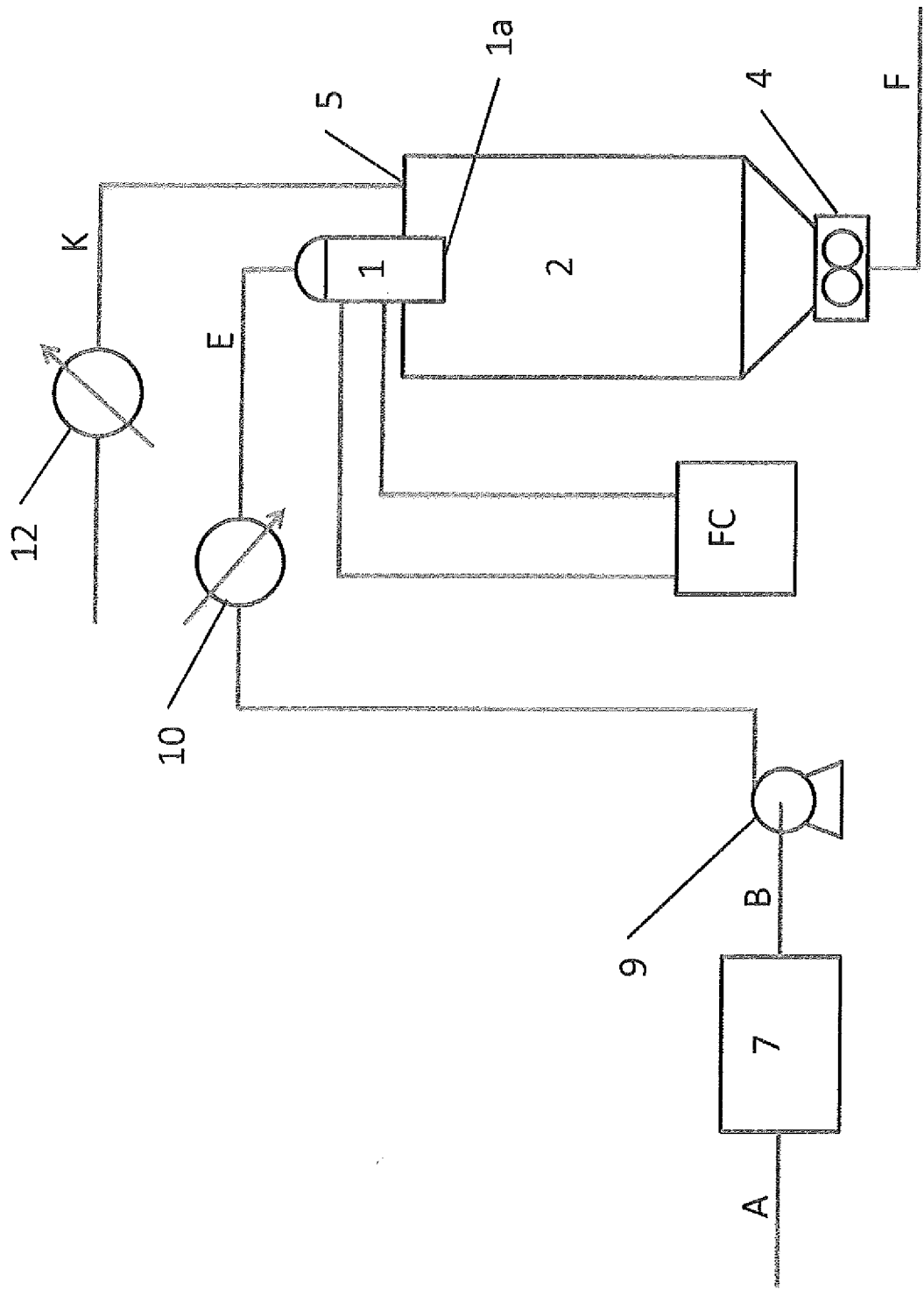


Fig. 2



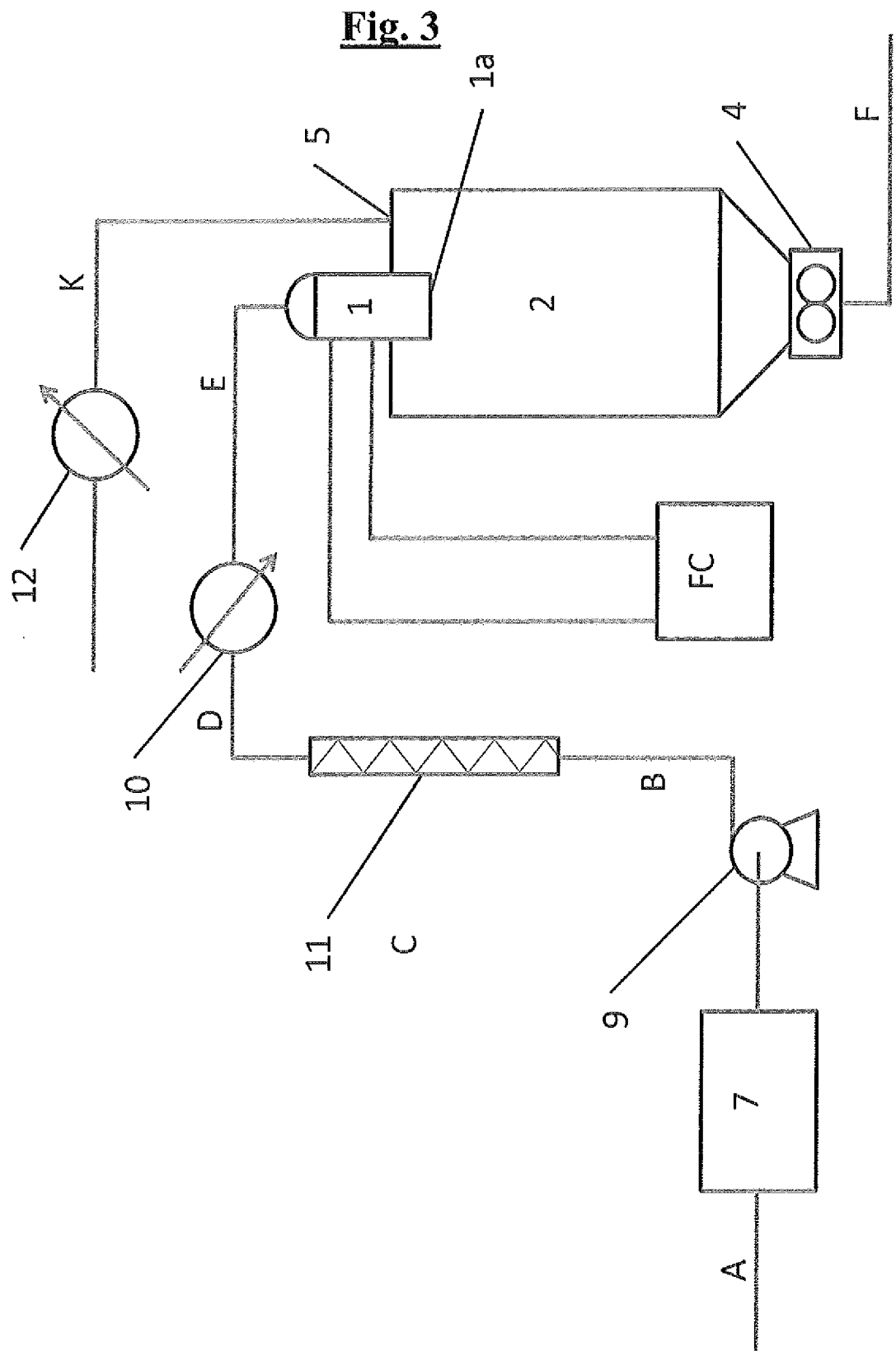
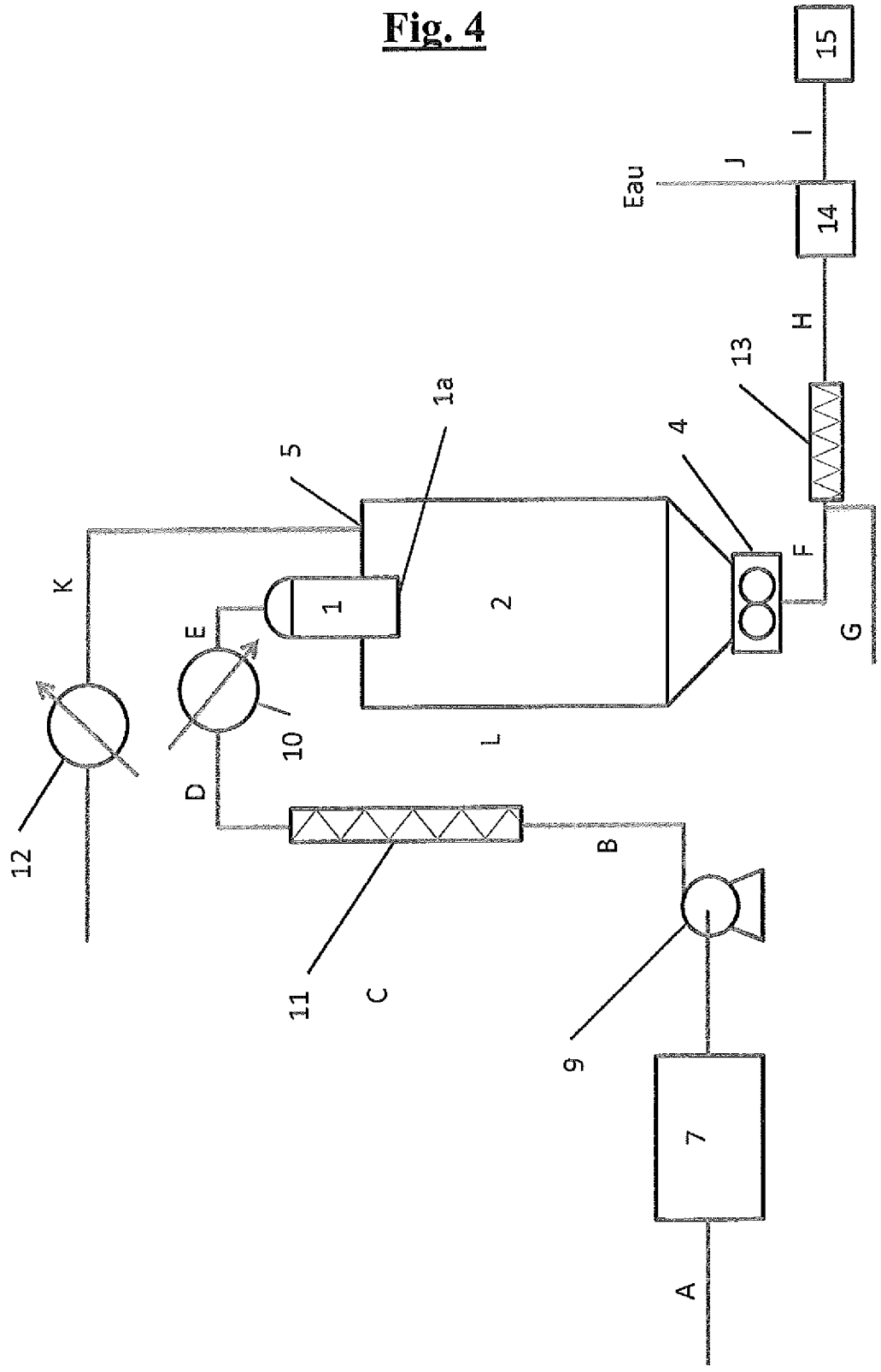


Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/057538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08C1/075 B01D1/06 B01D3/06
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01D C08C

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/176636 A1 (LIESENFELDER ULRICH [DE] ET AL) 18 September 2003 (2003-09-18) paragraph [0039] - paragraph [0042]; figure 3 example 2 paragraph [0024]	1-31
X	----- EP 0 583 082 A1 (NOVACOR CHEM INT [CH] NOVA CHEM INT SA [CH]) 16 February 1994 (1994-02-16) page 3, line 20 - page 4, line 12 page 4, lines 26-30 figure 1 -----	17-25, 27-31
A		1-16,26



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 May 2014

Date of mailing of the international search report

20/05/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baekelmans, Didier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/057538

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003176636	A1	18-09-2003	
		AU 6380201 A	23-10-2001
		BR 0107545 A	14-01-2003
		CA 2404774 A1	02-10-2002
		CN 1420895 A	28-05-2003
		DE 10016894 A1	18-10-2001
		EP 1274741 A1	15-01-2003
		JP 2003530468 A	14-10-2003
		MX PA02009851 A	27-05-2003
		TW 553964 B	21-09-2003
		US 2003176636 A1	18-09-2003
		WO 0177188 A1	18-10-2001

EP 0583082	A1	16-02-1994	
		CA 2099659 A1	28-01-1994
		DE 69326401 D1	21-10-1999
		DE 69326401 T2	04-05-2000
		EP 0583082 A1	16-02-1994
		ES 2138995 T3	01-02-2000
		JP H06157637 A	07-06-1994
		US 5350813 A	27-09-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/057538

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08C1/075 B01D1/06 B01D3/06 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01D C08C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2003/176636 A1 (LIESENFELDER ULRICH [DE] ET AL) 18 septembre 2003 (2003-09-18) alinéa [0039] - alinéa [0042]; figure 3 exemple 2 alinéa [0024]	1-31
X	----- EP 0 583 082 A1 (NOVACOR CHEM INT [CH] NOVA CHEM INT SA [CH]) 16 février 1994 (1994-02-16) page 3, ligne 20 - page 4, ligne 12 page 4, ligne 26-30 figure 1	17-25, 27-31
A	----- -----	1-16,26
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 13 mai 2014	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 20/05/2014	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Baekelmans, Didier

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2014/057538

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2003176636 A1	18-09-2003	AU 6380201 A	23-10-2001
		BR 0107545 A	14-01-2003
		CA 2404774 A1	02-10-2002
		CN 1420895 A	28-05-2003
		DE 10016894 A1	18-10-2001
		EP 1274741 A1	15-01-2003
		JP 2003530468 A	14-10-2003
		MX PA02009851 A	27-05-2003
		TW 553964 B	21-09-2003
		US 2003176636 A1	18-09-2003
		WO 0177188 A1	18-10-2001

EP 0583082 A1	16-02-1994	CA 2099659 A1	28-01-1994
		DE 69326401 D1	21-10-1999
		DE 69326401 T2	04-05-2000
		EP 0583082 A1	16-02-1994
		ES 2138995 T3	01-02-2000
		JP H06157637 A	07-06-1994
		US 5350813 A	27-09-1994
