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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
02 janvier 2025 (02.01.2025)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2025/003149 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) *C10B 53/07* (2006.01)
C08F 2/04 (2006.01) *C10G 1/10* (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01) *C10G 1/00* (2006.01)
C08J 11/12 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2024/067838

(22) Date de dépôt international :
25 juin 2024 (25.06.2024)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2306901 29 juin 2023 (29.06.2023) FR

(71) Déposant : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR] ; 23 Place des Carmes-Dechaux, 63000 CLERMONT-FERRAND (FR).

(72) Inventeurs : **LECOQ, Aurélie** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, Place des Carmes-Déchaux -DCJ/PI - F35 - LADOUX, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR). **MAISONNEUVE, Lise** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, Place des Carmes-Déchaux -DCJ/PI - F35 - LADOUX, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR). **SUTTER, Marc** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, Place des Carmes-Déchaux -DCJ/PI - F35 - LADOUX, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR). **TOULEMONDE, Paul-Aymé** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, Place des Carmes-Déchaux -DCJ/PI - F35 - LADOUX, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR).

(74) Mandataire : **LOURET, Sylvain** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, Place des Carmes-Déchaux -DCJ/PI - F35 - LADOUX, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (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, ME, 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))*
— *en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.*

WO 2025/003149 A1

(54) **Title:** PROCESS FOR THE PRODUCTION OF HYDROCARBON RESINS FROM POLYSTYRENE RESIDUES AND TIRE RESIDUES

(54) **Titre :** PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE RÉSINES HYDROCARBURES À PARTIR DE RÉSIDUS DE POLYSTYRÈNE ET DE RÉSIDUS PNEUMATIQUES

(57) **Abstract:** The invention relates to a process for producing hydrocarbon resins from a feedstock of styrene compounds and a feedstock comprising rubber chips, to the resin produced by said process, and to a rubber composition comprising a resin of said kind.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne un procédé de production de résines hydrocarbures à partir d'une charge de composés styréniques et d'une charge comprenant des copeaux de caoutchouc, la résine produite par ce procédé et une composition de caoutchouc comprenant une telle résine

Procédé de production de résines hydrocarbures à partir de résidus de polystyrène et de résidus pneumatiques

Domaine technique de l'invention

La présente invention est relative au domaine des procédés de production de résines hydrocarbures à partir de résidus recyclés, aux résines produites par de tels procédés ainsi qu'aux compositions comprenant ces résines, en particulier les compositions à destination d'articles de caoutchouc et notamment de bandages pour véhicules.

Art antérieur

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.

Au sein des résines hydrocarbures, les résines hydrocarbures présentant une température de transition vitreuse (Tg) 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 Tg du mélange. De telles résines présentant une Tg élevée sont connues de l'état de la technique et décrites, par exemple, dans les documents WO2016/043851, US9139721 ou encore FR2968006.

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.

Si les performances des bandages pneumatiques telles que résistance au roulement, résistance à l'usure sont clés pour limiter l'impact environnemental de ces bandages, il est également important de chercher à limiter au maximum l'utilisation de ressources fossiles lors de la confection des articles de caoutchouc.

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.

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

L'invention concerne au moins un procédé de production de résines hydrocarbures à partir d'une charge de composés styréniques et d'une charge comprenant des copeaux de caoutchouc, 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 ;

b1. 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 ;

c1. Une étape de séparation de l'effluent gazeux issu de l'étape b1) en au moins un flux riche en composés légers, un flux riche en aromatiques et un flux riche en composés lourds ;

b2. Une étape de pyrolyse de la charge comprenant des copeaux de caoutchouc opérée à une température comprise entre 300 et 900°C avec une rampe de température croissante, permettant d'obtenir un effluent gazeux, une huile de pyrolyse et un effluent solide, ladite huile de pyrolyse comprenant au moins 1,5% poids de monomères oléfiniques en C4-C12 ;

c2. Une étape de séparation de l'huile de pyrolyse issue de l'étape b2) en au moins un raffinat, une fraction intermédiaire et un extrait, la fraction intermédiaire présentant une température d'ébullition à pression atmosphérique comprise dans l'intervalle allant de 140 à 280°C et comprenant au plus 10% poids d'hétéroatomes ;

d. Une étape de synthèse de résines comprenant une section de polymérisation alimentée au moins par un flux issu de l'étape c1) et par la fraction intermédiaire issue de l'étape c2), 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 d) 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.

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.

De manière préférée, les copeaux de caoutchouc comprennent au moins 50 pce d'élastomère diénique, préférentiellement au moins 60 pce d'élastomère diénique.

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.

De manière préférée, l'étape b1) 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.

De manière préférée, l'étape b1) de pyrolyse met en œuvre une étape de pyrolyse par micro-onde.

De manière préférée, l'étape c1) de séparation est mise en œuvre par distillation.

De manière préférée, le ratio massique de flux issu de l'étape c1) sur la fraction intermédiaire issue de l'étape c2) 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.

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.

Dans un arrangement préférée, le procédé selon l'invention est alimenté uniquement par la charge de composés styréniques et la charge comprenant des copeaux de caoutchouc, le solvant nécessaire dans l'étape d) étant fourni par au moins un flux issu de l'étape c2) et/ou au moins une fraction de l'huile de pyrolyse issue de l'étape b1).

De manière préférée dans cet arrangement, au moins une fraction de l'huile de pyrolyse issue de l'étape b1) alimente l'étape d) de synthèse de résine.

L'invention concerne également une résine préparée par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 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 Đ 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 50%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 50%mol et 99.5%mol, de préférence compris entre 70%mol et 98%mol, de préférence compris entre 80%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%.
De manière préférée, le taux de protons éthyléniques, déterminé par RMN 1H, est supérieur ou égal à 0,5%mol, de préférence supérieur ou égal à 1%mol.

L'invention concerne également une composition de caoutchouc à base d'au moins une matrice élastomérique comprenant au moins 50 pce d'un copolymère de butadiène, une charge renforçante, un système de réticulation et une résine hydrocarbure selon l'invention, ou préparée par le procédé selon l'invention.

De manière préférée, le copolymère de butadiène de la composition de caoutchouc selon l'invention présente une température de transition vitreuse Tg inférieure à 20 °C, de préférence comprise entre 20 °C et 110 °C.

L'invention concerne également un bandage pour véhicule dont la bande de roulement comporte une composition de caoutchouc selon l'invention.

Définitions

Les composés comprenant du carbone mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcées. 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.

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.

Par hétéroatome, on entend un atome autre que le carbone ou l'hydrogène, par exemple l'azote, le soufre, l'oxygène.

Par composé hydrocarbure, on entend un composé constitué de carbone et d'hydrogène.

Charge du procédé

Le procédé selon l'invention est un procédé de production de résines hydrocarbures à partir d'une charge de composés styréniques et d'une charge comprenant des copeaux de caoutchouc. Ces deux charges sont issues du recyclage de matériaux, par exemple d'objets en polystyrène et de bandages pour véhicules en fin de vie, ou de résidus de fabrication non utilisés ou non conformes à l'utilisation à laquelle ils étaient destinés.

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.

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.

Par copeau, on entend un élément de petite taille obtenu par découpe d'articles de caoutchouc, préférentiellement d'articles de caoutchouc en fin de vie. Les articles de caoutchouc sont de préférence débarrassés de leurs éléments constitutifs non caoutchoutiques, tels que par exemple les fibres textiles ou les fils métalliques. Les copeaux de caoutchouc ont de préférence une plus grande longueur allant de 1 à 100 mm, de préférence allant de 1 à 50 mm et de manière préférée allant de 1 à 30 mm. Les copeaux peuvent avoir toute forme, mais on préfèrera des copeaux de taille et de forme relativement homogène afin de faciliter la conduite de l'étape de pyrolyse. Cette maitrise de la taille et de la forme est bien connue de l'Homme du métier.

De manière préférée, les copeaux de caoutchouc comprennent au moins 50 pce d'élastomère diénique. Par élastomère (ou indistinctement caoutchouc) "diénique", qu'il soit naturel ou synthétique, doit être compris de manière connue un élastomère constitué au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) d'unités monomères dienes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

Préférentiellement, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères. Les copolymères de butadiène sont particulièrement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR).

De manière préférée, l'élastomère diénique est un élastomère isoprénique.

Par "élastomère isoprénique", on entend de manière connue un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isobutène-isoprène (caoutchouc butyle - IIR), d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). Cet élastomère isoprénique est de préférence choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes cis-1,4 de synthèse et leurs mélanges ; parmi ces polyisoprènes de synthèse, sont utilisés de préférence des polyisoprènes ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement encore supérieur à 98%. De manière préférée et selon l'un quelconque des arrangements de la présente, l'élastomère diénique est le caoutchouc naturel.

Une teneur élevée en élastomère diénique favorise la production de monomères d'intérêt en sortie de pyrolyse, en particulier de limonène.

De manière préférée, les copeaux de caoutchouc sont issus de bandes de roulements de bandages pneumatiques, en particulier issus de bandes de roulements de bandages pneumatiques poids lourds, ces dernières présentant des teneurs élevées en élastomères diéniques, préférentiellement isopréniques, typiquement de 60 à 100 pce d'élastomères isopréniques.

Étape a) de préparation

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.

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 b1) de pyrolyse de la charge de composés styréniques

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.

Par pyrolyse, on entend la décomposition thermique de composés dans une atmosphère inerte ou pauvre en oxygène, c'est-à-dire comprenant moins de 5% en volume, de préférence moins de 3% en volume et de manière préférée moins de 2% en volume d'oxygène, de préférence dans une atmosphère inerte.

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.

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.

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.

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.

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 entrainées. 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.

L'effluent gazeux comprend au moins 20% en poids de composés aromatiques, préférentiellement au moins 20% en poids de styrène.

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.

Préférentiellement, l'effluent gazeux comprend au moins 10% poids de composés dont le point d'ébullition est supérieur à celui du styrène.

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.

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 c1) de séparation de l'effluent gazeux issu de l'étape b1)

Le procédé selon l'invention comprend une étape de séparation alimentée au moins par l'effluent gazeux issu de l'étape b1) et produisant au moins en un flux riche en composés légers, un flux riche en aromatiques et un flux riche en composés lourds.

Le flux riche en composés légers comprend majoritairement des composés plus légers que le benzène, en particulier les composés hydrogène, méthane, éthane, éthylène, propane, propylène, butane, butène, isobutane.

Le flux riche en aromatiques comprend majoritairement des composés aromatiques comprenant de 6 à 9 atomes de carbone. L'étape c1) de séparation est opérée de telle manière que le flux riche en aromatiques comprenne au moins 99% en masse de styrène.

Le flux riche en composés lourds comprend majoritairement les composés styréniques non dépolymérisés, et notamment les oligomères du styrène lorsque la charge comprend du polystyrène.

De manière préférée, l'étape c1) de séparation est mise en œuvre par distillation.

Dans une première variante de cet arrangement préféré, une première colonne alimentée par l'effluent gazeux issu de l'étape b1) 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 aromatiques et un flux riche en composés lourds.

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 entrainé 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.

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 ».

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 b1) 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 aromatiques, ladite colonne ayant pour seul apport de chaleur ledit effluent gazeux issu de l'étape b1).

L'effluent gazeux issu de l'étape b1) 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.

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.

La colonne à distiller mise en œuvre dans cette variante de l'étape c1) 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.

On soutire sur un plateau intermédiaire un flux riche en 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'entrainement de composés lourds dans le flux riche en aromatiques et limite d'autant les risques d'encrassement des équipements ultérieurs.

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-tetramethyl-4-oxopiperidinooxy, 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.

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 b2) de pyrolyse de la charge comprenant des copeaux de caoutchouc

La charge comprenant des copeaux de caoutchouc alimente une étape de pyrolyse des copeaux de caoutchouc opérée à une température comprise entre 300 et 900°C avec une rampe de température croissante, permettant d'obtenir un effluent gazeux, une huile de pyrolyse et un effluent solide, ladite huile de pyrolyse comprenant au moins 1,5% poids de monomères oléfiniques en C_4-C_{12}.

L'étape de pyrolyse est préférentiellement opérée à une température comprise entre 350 et 800°C, et de manière préférée entre 350 et 650°C, une pression inférieure à 1 bar et un rapport du temps de séjour du solide au temps de séjour du gaz allant de 10 à 240, préférentiellement de 10 à 120 et très préférentiellement de 10 à 60.

Un faible temps de séjour de la fraction gaz au regard du temps de séjour de la fraction solide permet d'améliorer le rendement en monomères d'intérêt. Le temps de séjour de la fraction gaz peut être diminué en alimentant l'étape de pyrolyse avec un gaz inerte. Cette alimentation préférentielle permet également d'améliorer la désorption des matières volatiles liées à la fraction solide.

Le temps de séjour de la fraction solide dans l'étape de pyrolyse va préférentiellement de 3 à 180 min, de préférence de 3 à 120 min. Le temps de séjour de la fraction gaz est inférieur à 3 min.

Ces conditions particulières permettent de maximiser la production de composés d'intérêt, en particulier de monomères tels que le limonène, ainsi que de fractions gazeuses valorisables comme combustibles et de fractions liquides lourdes utilisables pour la fabrication de noir de carbone.

En particulier, l'utilisation d'une rampe de température croissante permet d'optimiser le rendement et la sélectivité des réactions de pyrolyse vers les monomères d'intérêt. De manière préférée, l'étape de pyrolyse est opérée avec une rampe de température comprise entre 1 et 10°C/min.

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. Le réacteur de pyrolyse peut être tout dispositif dans lequel la réaction peut se dérouler via l'apport de chaleur, l'apport de chaleur pouvant être réalisé de toute manière connue de l'homme du métier, par exemple par combustion, par moyens électriques ou par rayonnement.

Lorsque l'étape de pyrolyse est opérée en continu ou en semi-continu, elle peut être mise en œuvre dans plusieurs zones opérées à des températures croissantes de sorte que le flux traversant ces zones subisse une augmentation de température comprise entre 1 et 10°C/min.

L'effluent de pyrolyse est refroidi de manière à condenser les fractions volatiles. À l'issue de la condensation, trois effluents sont obtenus : un effluent gazeux comprenant les gaz incondensables (c'est-à-dire gazeux dans les conditions normales de température et de pression, à savoir 0°C et 1 atm), un effluent liquide désigné sous le terme « huile de pyrolyse » et un effluent solide.

L'huile de pyrolyse est principalement constituée d'un mélange d'hydrocarbures avec une large gamme de points d'ébullition. La majeure partie de ces composés fait partie de la famille des alcanes, des oléfines, des naphtènes (cycloalcanes) et des aromatiques. Certaines espèces contenant des hétéroatomes sont également présentes.

Les conditions opératoires de l'étape de pyrolyse du procédé selon l'invention permettent d'obtenir une huile de pyrolyse comprenant au moins 1,5% poids de monomères oléfiniques en C_4-C_{12}, de préférence au moins 2% poids de monomères oléfiniques en C_4-C_{12}, de manière préférée au moins 4% poids.

Par monomères oléfiniques on entend des composés hydrocarbonés comprenant des liaisons carbone-carbone insaturées et aptes à polymériser dans des conditions adéquates. Parmi ces monomères oléfiniques, on peut citer le limonène, les terpènes, les oléfines aromatiques telles que styrène, alpha-méthylstyrène, indène, coumarone, les oléfines linéaires ou cycliques telles que le dicyclopentadiène.

L'huile de pyrolyse comprend de préférence au moins 70% poids d'élément carbone, de manière préférée au moins 74% poids et préférentiellement au moins 78% poids.

L'huile de pyrolyse comprend de préférence au plus 5% poids d'élément azote, de manière préférée au plus 3% poids et préférentiellement au plus 1,5% poids.

L'huile de pyrolyse comprend de préférence au plus 2% poids d'élément soufre, de manière préférée au plus 1,5% poids et préférentiellement au plus 1% poids.

Étape c2) de séparation de l'huile issue de l'étape b2)

Le procédé selon l'invention comprend une étape de séparation de l'huile de pyrolyse de l'étape b2) en au moins un raffinat, une fraction intermédiaire et un extrait, la fraction intermédiaire présentant une température d'ébullition à pression atmosphérique comprise dans l'intervalle allant de 140 à 280°C et comprenant au plus 10% poids d'hétéroatomes.

La température d'ébullition à pression atmosphérique peut être déterminée de manière connue de l'Homme du métier, par exemple en suivant les prescriptions de la norme ASTM D86-23.

Par extrait, on entend une fraction plus légère, c'est-à-dire dont le point final d'ébullition (ou point de coupe selon la terminologie utilisée en distillation) est moins élevé, que la fraction intermédiaire. Par raffinat, on entend une fraction plus lourde, c'est-à-dire dont le point final d'ébullition est plus élevé, que la fraction intermédiaire.

L'étape de séparation permet d'éliminer de l'huile de pyrolyse les constituants pouvant être préjudiciables au bon fonctionnement de l'étape de synthèse de résines, en particulier au regard de l'activité du catalyseur.

De manière préférée, la fraction intermédiaire issue de l'étape b2) est une coupe dont la température d'ébullition à pression atmosphérique est comprise dans l'intervalle allant de 150 à 280°C et de manière préférée de 150 à 260°C. Cette coupe concentre l'essentiel des monomères oléfiniques d'intérêt, tout en excluant la plupart des composés pouvant avoir un impact négatif sur l'étape de synthèse de résines.

Ladite fraction intermédiaire comprend au plus 10% poids d'hétéroatomes. En particulier, elle comprend du limonène et autres composés de la famille de terpènes, tels que α-pinène, ß-pinène, carène, myrcène, farnesène, autres terpènes oxydés ou non, des oléfines aromatiques telles que styrène, alpha-méthyl-styrène, indène, coumarone, des oléfines linéaires et cycliques telles que le dicyclopentadiène, mais également des composés inertes vis-à-vis de l'étape de synthèse de résines tels que des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques.

De manière préférée, la fraction intermédiaire issue de l'étape b2) comprend au plus 2% poids d'élément soufre, préférentiellement au plus 1,5% poids, et de manière préférée moins de 1% poids, très préférentiellement moins de 0,8% poids, ce dernier étant particulièrement préjudiciable à l'étape ultérieure de synthèse de résines.

L'étape de séparation de l'huile de pyrolyse en au moins un raffinat, une fraction intermédiaire et un extrait peut être réalisée par tous moyen connu de l'Homme du métier permettant d'augmenter la concentration en monomères oléfiniques en C_4-C_{12} et de limiter la teneur en hétéroatomes.

En particulier et de manière préférée, l'étape b2) de séparation est réalisée par distillation, celle-ci pouvant être opérée de manière séquentielle (batch) ou continue, en une ou plusieurs étapes intermédiaires.

Ainsi, dans un arrangement préféré, l'étape b2) de séparation est réalisée par distillation, la fraction intermédiaire étant obtenue par étêtage suivi d'un équeutage.

Par étêtage, on entend l'élimination d'une fraction légère, dont le point de coupe est inférieur à 140°C, de manière préférée inférieur à 150°C à pression atmosphérique. Par équeutage, on entend l'élimination d'une fraction lourde, dont le point de coupe est supérieur à 280°C, de manière préférée supérieur à 260°C.

Dans un autre arrangement préféré, l'étape b2) de séparation est réalisée en une seule étape de distillation, la fraction intermédiaire étant obtenue par soutirage latéral de ladite étape de distillation. Un exemple particulièrement préféré de mise en œuvre de cet arrangement est une mise en œuvre dans une colonne dite « à paroi interne ».

Dans le cas préféré où l'étape b2) de séparation est mise en œuvre par distillation, celle-ci est préférentiellement réalisée à une pression inférieure ou égale à la pression atmosphérique, de manière préférée inférieure ou égale à 0,5 bar, préférentiellement inférieure ou égale à 0,250 bar.

De manière préférée, la fraction intermédiaire issue de l'étape c2) subit un traitement de purification avant d'alimenter l'étape d).

Ce traitement de purification permet, le cas échéant, en particulier d'abaisser la teneur en composés tels que le soufre ou les composés carbonylés avant que la fraction intermédiaire alimente une étape d) de synthèse de résines.

Préférentiellement, le traitement de purification est mis en œuvre par passage de la fraction intermédiaire sur un lit fixe de silice, d'alumine, de charbon actif, de résines échangeuses d'ions ou d'un mélange de ces constituants. Très préférentiellement, le traitement de purification est mis en œuvre par passage de la fraction intermédiaire sur un lit fixe de billes d'alumine afin, en particulier, d'en retirer les impuretés polaires.

Dans l'arrangement dans lequel le traitement de purification est mis en œuvre, la teneur en hétéroatomes dans la fraction intermédiaire à l'issue du traitement de purification est inférieure à 2% poids, préférentiellement inférieure à 1% poids, de préférence inférieure à 0,9% poids et de manière préférée inférieure à 0,8% poids.

Le raffinat, riche en poly-aromatiques, peut être valorisée pour la production de noir de carbone, par exemple par l'intermédiaire de procédés dits « Haut Fourneau », dont les propriétés et les spécifications sont comparables à celles du noir de carbone produit à partir des matières premières traditionnelles. Il peut être employé pour la manufacture de nouveaux produits caoutchoutiques, tels que les bandages pneumatiques, les bandes transporteuses ou tout article caoutchoutique.

L'extrait, pauvre en composés d'intérêt pour l'étape de synthèse de résines du procédé selon l'invention, peut de manière préférée être utilisé comme solvant, carburant, plastifiant ou être traité dans les procédés de raffinage afin de valoriser les hydrocarbures aromatiques légers (benzène, toluène, xylènes).

Étape d) de synthèse de résines

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 c1) et par la fraction intermédiaire issue de l'étape c2), suivie d'une section de finition et produisant un effluent polymérisé.

L'étape de synthèse de résines consiste principalement à oligomériser les monomères compris dans le flux issu de l'étape c1), notamment le styrène et l'alpha-methylstyrène, et la fraction intermédiaire issue de l'étape c2), 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.

En alimentant l'étape de synthèse de résines avec au moins un flux issu de l'étape c1) et la fraction intermédiaire issue de l'étape c2), 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 recyclées.

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 c1), aucun autre traitement n'est requis avant l'utilisation de l'un de ces flux pour la production de résine.

De manière préférée, le ratio massique de flux issu de l'étape c1) sur la fraction intermédiaire issue de l'étape c2) 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.

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.

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.

Préférentiellement, une fraction de l'huile de pyrolyse issue de l'étape b1) est utilisée comme flux de solvant. De manière préférée, le procédé selon l'invention est alimenté uniquement par la charge de composés styréniques et la fraction intermédiaire issue de l'étape c2), le solvant nécessaire dans l'étape d) étant fourni par au moins un flux issu de l'étape c1) et/ou au moins une fraction de l'huile de pyrolyse issue de l'étape b), préférentiellement seulement au moins une fraction de l'huile de pyrolyse issue de l'étape b) alimentant l'étape d).

De manière préférée, l'étape d) de synthèse est alimentée par un flux issu de l'étape b), par une fraction intermédiaire issue de l'étape c2) 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.

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.

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.

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.

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.

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.

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 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 (styrène, alpha-méthylstyrène, limonène, indène) en entrée de section de polymérisation.

Le flux issu de la section de polymérisation est ensuite traité dans une section de finition produisant un effluent polymérisé.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

La phase contenant principalement le composé stoppeur peut ensuite être traitée afin de recycler le composé stoppeur dans la section de finition.

L'effluent polymérisé, alimente ensuite l'étape de traitement.

Étape e) de traitement de l'effluent polymérisé

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.

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).

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.

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.

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 Tg, 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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

Dans un autre arrangement préféré, la section de séparation est réalisée par évaporation, par exemple par évaporation dans un évaporateur à film raclé.

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.

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.

Résines

La présente invention concerne également une résine hydrocarbure obtenue à partir du procédé selon l'invention, 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 Đ 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 50%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 50%mol et 99.5%mol, de préférence compris entre 70%mol et 98%mol, de préférence compris entre 80%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%. De manière préférée, le taux de protons éthyléniques, déterminé par RMN 1H, est supérieur ou égal à 0,5%mol, de préférence supérieur ou égal à 1%mol.

Les résines séchées peuvent ensuite être mise en forme selon toute méthode connue de l'Homme du métier, selon l'utilisation ultérieure desdites résines. Cette mise en forme peut être réalisée par exemple par granulation. Le mode d'obtention de la résine lui confère des propriétés en composition de caoutchouc différentes de résines similaires en termes de structure.

Composition de caoutchouc

La présente invention concerne également une composition de caoutchouc à base d'au moins une matrice élastomérique comprenant au moins 50 pce d'un copolymère de butadiène, une charge renforçante, un système de réticulation et une résine hydrocarbure selon l'invention.

Élastomère

La composition de caoutchouc selon l'invention comprend au moins 50 pce d'un copolymère de butadiène.

Le copolymère de butadiène est de préférence un copolymère de butadiène et d'un monomère vinylaromatique. À titre de composés vinylaromatiques conviennent 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. De préférence le monomère vinylaromatique du copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique est le styrène.

De manière préférée, la composition de caoutchouc selon l'invention comprend au moins 70 pce, de manière préférée au moins 90 pce d'au moins un copolymère de butadiène, de préférence un copolymère butadiène-styrène.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, le copolymère de butadiène présente une température de transition vitreuse Tg inférieure à -20 °C, de préférence comprise entre -20 °C et -110 °C, plus préférablement comprise entre -60 °C et -110 °C, plus préférablement comprise entre -60 °C et -90 °C. De tels élastomères sont connus de l'Homme du métier et décrits par exemple dans les documents WO2015/185394 et WO2017/168099.

La composition de caoutchouc du bandage selon l'invention peut également comprendre au moins un autre élastomère, de préférence au moins un autre élastomère diénique.

Par élastomère du type diénique, on rappelle que doit être entendu un élastomère qui est issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères dienes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : "essentiellement insaturés" ou "essentiellement saturés". On entend en général par "essentiellement insaturé", un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères dienes conjugués, ayant un

taux de motifs ou unités d'origine diénique (dienes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles) ; c'est ainsi que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de dienes et d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15% (% en moles)). Les élastomères diéniques compris dans la composition de caoutchouc selon l'invention sont préférentiellement essentiellement insaturés.

L'élastomère diénique est de préférence un élastomère diénique du type essentiellement insaturé, en particulier un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les polybutadiènes (BR), les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères d'isoprène-styrène (SIR) et les mélanges de tels copolymères.

Les élastomères diéniques ci-dessus peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation, par exemple époxydés.

Charge renforçante

La composition de caoutchouc selon l'invention comprend de manière préférée une charge renforçante. On peut utiliser tout type de charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une composition élastomérique utilisable pour la fabrication de bandages pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice, ou encore un coupage de ces deux types de charge, notamment un coupage de noir de carbone et de silice.

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçant des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, ou encore, selon les applications visées, les noirs de séries plus élevées (par exemple N660, N683, N772). Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à un élastomère isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600). La surface spécifique BET des noirs de

carbone est mesurée selon la norme D6556-10 [méthode multipoints (au minimum 5 points) – gaz : azote – domaine de pression relative P/P0 : 0,1 à 0,3].

Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale (quelle que soit sa couleur et son origine naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" voire "charge non noire" ("non-black filler") par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de bandages pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle (-OH) à sa surface.

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceux, en particulier de la silice (SiO_2), ou du type alumineux, en particulier de l'alumine (Al_2O_3). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m^2/g, de préférence de 30 à 400 m^2/g. À titre de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices « Ultrasil 7000 » et « Ultrasil 7005 » de la société Degussa, les silices « Zeosil 1165MP », « 1135MP » et « 1115MP » de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil EZ150G » de la société PPG, les silices « Zeopol 8715 », « 8745 » et « 8755 » de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de charges siliceuses et/ou alumineuses hautement dispersibles.

La charge inorganique renforçante utilisée, en particulier s'il s'agit de silice, a de préférence une surface BET comprise entre 45 et 400 m^2/g, plus préférentiellement comprise entre 60 et 300 m^2/g.

De manière préférentielle, la composition de caoutchouc selon l'invention comprend de 1 à 100 pce, plus préférentiellement de 1 à 80 pce et de manière préférée de 1 à 60 pce de noir de carbone, l'optimum étant de manière connue différent selon les applications particulières

visées : le niveau de renforcement attendu sur un bandage pneumatique vélo, par exemple, est bien sûr inférieur à celui exigé sur un bandage pneumatique apte à rouler à grande vitesse de manière soutenue, par exemple un pneu moto, un pneu pour véhicule de tourisme ou pour véhicule utilitaire tel que Poids lourd. Dans un arrangement préféré, la charge renforçante comprend majoritairement du noir de carbone, et de préférence est constituée de noir de carbone.

De manière préférentielle, la composition de caoutchouc selon l'invention comprend de 10 à 150 pce, de préférence de 50 à 130 pce de silice. Dans un arrangement préféré, la charge renforçante comprend majoritairement de la silice et de préférence est constituée de silice.

Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère, on peut de manière optionnelle utiliser de manière connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère, en particulier des organosilanes, ou des polyorganosiloxanes bifonctionnels.

On peut utiliser notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO03/002648 (ou US 2005/016651) et WO03/002649 (ou US 2005/016650).

A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C1-C4)-alkyl(C1-C4)silyl-alkyl(C1-C4)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule [(C2H5O)3Si(CH2)3S2]2 ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESPD, de formule [(C2H5O)3Si(CH2)3S]2. On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C1-C4)-dialkyl(C1-C4)silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet US 2004/132880.

A titre d'agent de couplage autre qu'alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane tels que décrits dans les demandes de brevet WO 02/30939 et WO 02/31041, ou encore des silanes ou POS porteurs de groupements fonctionnels azo-dicarbonyle, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

Dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention, la teneur en agent de couplage est préférentiellement dans un domaine allant de 5 à 18% en poids par rapport à la quantité de silice, préférentiellement dans un domaine allant de 8 à 12% en poids par rapport à la quantité de silice.

L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche inorganique telle que silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, permettant d'établir la liaison entre la charge et l'élastomère en présence ou non d'un agent de recouvrement ou de couplage.

Système de réticulation

La composition de caoutchouc selon l'invention comprend un système de réticulation à base de soufre comprenant un oxyde métallique, un dérivé de l'acide stéarique et un accélérateur de vulcanisation. On parle alors d'un système de vulcanisation. Le soufre peut être apporté sous toute forme, notamment sous forme de soufre moléculaire, ou d'un agent donneur de soufre.

Le soufre est utilisé à un taux allant de 1 à 20 pce, préférentiellement allant de 1 à 10 pce.

L'accélérateur de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel tel que le ratio massique soufre/accélérateur de vulcanisation est inférieur ou égal à 4.

On peut utiliser comme accélérateur tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types sulfénamides, thiurames, dithiocarbamates, dithiophosphates, thiourées et xanthates. A titre d'exemples de tels accélérateurs, on peut citer notamment les composés suivants : disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), disulfure de tetrabenzylthiurame ("TBZTD"), dibenzyldithiocarbamate de zinc ("ZBEC") et les mélanges de ces composés.

Le ratio massique oxyde métallique sur dérivé de l'acide stéarique dans le système de réticulation est inférieur à 4, et de préférence inférieur à 3. L'oxyde métallique est préférentiellement l'oxyde de zinc.

Le système de réticulation peut également éventuellement comprendre un retardateur de vulcanisation.

Les compositions de caoutchouc peuvent de manière préférée comprendre des additifs couramment utilisés dans des compositions élastomériques particulièrement destinées à la fabrication de bandages pour véhicules, tels que, par exemple, des pigments, des agents protecteurs, tels que des cires antiozone, des antiozonants ou antioxydants chimiques, des agents plastifiants autres que ceux décrits ci-dessus, des agents antifatigue, des résines de renforcement, ou des accepteurs (par exemple, une résine phénolique novolaque) ou des donneurs (par exemple HMT ou H3M) de méthylène.

Les compositions de caoutchouc peuvent comprendre en outre un système plastifiant. Ce système plastifiant peut être composé d'une résine à base d'hydrocarbure ayant un Tg supérieur à 20 °C, en plus de la résine hydrocarbure spécifique décrite ci-dessus, et/ou une huile plastifiante.

Préparation des compositions de caoutchouc

La composition de caoutchouc conforme à l'invention est fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant des phases de préparation bien connues de l'homme du métier :

- une phase de travail ou malaxage thermomécanique, qui peut être conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel (par exemple de type 'Banbury'), tous les constituants nécessaires, notamment la matrice élastomérique, la résine hydrocarbure, les charges, les éventuels autres additifs divers. L'incorporation de la charge à l'élastomère peut être réalisée en une ou plusieurs fois en malaxant thermomécaniquement. Dans le cas où la charge, en particulier le noir de carbone ou la silice, est déjà incorporée en totalité ou en partie à l'élastomère sous la forme d'un mélange-maître (« masterbatch » en anglais) comme cela est décrit par exemple dans les demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600, c'est le mélange-maître qui est directement malaxé et le cas échéant on incorpore les autres élastomères ou charges présents dans la composition qui ne sont pas sous la forme de mélange-maître, ainsi que les éventuels autres additifs divers.

Le malaxage thermomécanique est réalisé à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 200°C, de préférence entre 130°C et 185°C, pendant une durée généralement comprise entre 2 et 10 minutes.

- une seconde phase de travail mécanique est ensuite réalisée dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, après refroidissement du mélange obtenu au cours de la première phase jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 40°C et 100°C.

Le système de réticulation éventuel sera ajouté lors de la seconde phase. Par exemple, un système de réticulation à base de polyacides ou de polydiénophiles sera typiquement ajouté lors de la première phase. Un système de réticulation à base de péroxydes ou de soufre sera typiquement ajouté lors de la seconde phase.

La composition finale ainsi obtenue peut être ensuite calandrée, par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée sous la forme d'un semi-fini (ou profilé) de caoutchouc.

La composition peut être soit à l'état cru (avant réticulation ou vulcanisation), soit à l'état cuit (après réticulation ou vulcanisation), peut être un produit semi-fini qui peut être utilisé dans un pneumatique.

La cuisson peut être conduite, de manière connue de l'Homme du métier, à une température généralement comprise entre 130°C et 200°C, sous pression, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 min en fonction notamment de la température de cuisson, du système de réticulation adopté, de la cinétique de réticulation de la composition considérée ou encore de la taille du bandage pour véhicule.

Bandage pour véhicule

La présente invention concerne également un bandage pour véhicule dont la bande de roulement comporte une composition de caoutchouc selon l'invention.

Le bandage pour véhicules peut être un bandage pneumatique ou non pneumatique. Par non pneumatique, on entend que ce bandage est capable de supporter la charge du véhicule par un moyen autre qu'un gaz de gonflage sous pressions, par exemple au moyen de haubans.

Le bandage pour véhicule selon l'invention sera choisi parmi, sans limitation, les bandages destinés à équiper un véhicule à deux roues, un véhicule pour passagers, un véhicule à « charge lourde » (c'est-à-dire, un métro, un bus, des véhicules tout-terrain, des véhicules de transport à charge lourde, tels que des camions, des tracteurs ou des remorques), un aéronef, un équipement de construction, un véhicule agricole lourd ou un véhicule de manutention.

De manière connue de l'Homme du métier, la bande de roulement est la partie du bandage pour véhicule qui entoure circonférentiellement ce bandage et assure le contact du bandage avec la surface de roulement, par exemple la route.

Méthodes de mesures

Température de transition vitreuse

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)

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.

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 1,5 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".

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 Đ = Mw/Mn.

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.

Répartition molaire $^1H_{aliphatique}/^1H_{éthylénique}/^1H_{aromatique}$

La répartition molaire des protons aliphatiques, éthyléniques et aromatiques est mesurée au moyen d'un spectromètre, ici un spectromètre Brucker AVANCE III 400 Mhz et est exprimée en rapports d'aires de pics brutes. Le solvant utilisé est un solvant CDCl3 (chloroforme deutéré) à 25°C et 120 balayages.

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 CDCl3 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.

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.

Propriétés dynamiques

Les propriétés dynamiques de tan(δ) à 23°C et 100°C sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition réticulée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm^2 de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions définies de température, à 23°C et à 100°C, selon la norme ASTM D 1349-99. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1 à 50% (cycle aller), puis de 50% à 1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le facteur de perte tan(δ) et le module complexe G*. Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de tan(δ) observée et la valeur de G*. La valeur de tan(δ) mesurée à 100°C est indicateur d'adhérence sur sol sec. Une valeur élevée dénote une adhérence améliorée. La valeur de tan(δ) mesurée à 23°C est indicateur de résistance au roulement. Une valeur faible dénote une plus faible résistance au roulement.

Description des figures

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

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 b1) de pyrolyse. L'étape b1) 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.

L'effluent gazeux (3) est ensuite traité dans une étape c1) de séparation dans laquelle il est séparé en au moins au moins en un flux riche en composés légers (7), un flux riche en aromatiques (6) et un flux riche en composés lourds (5).

Une charge comprenant des copeaux de caoutchouc (8) alimente une étape b2) de pyrolyse. L'étape b2) de pyrolyse de la charge comprenant des copeaux de caoutchouc permet d'obtenir au moins un effluent gazeux (11), une huile de pyrolyse (9) et un effluent solide (10).

Ladite huile de pyrolyse (9) est ensuite traité dans une étape c2) de séparation dans laquelle il est séparé en au moins au moins en un extrait (14), une fraction intermédiaire (13) et un raffinat (12).

Au moins l'un des flux (5), (6) ou (7) et la fraction intermédiaire (13) alimentent une étape d) de synthèse de résines comprenant une section de polymérisation alimentée par ces flux, et éventuellement par un flux de solvant (15), la section de polymérisation étant suivie d'une section de finition produisant un effluent polymérisé (16).

L'effluent polymérisé (16) alimente une étape e) de traitement comprenant une section de séparation de l'effluent polymérisé (16) issu de l'étape d) en un effluent riche en solvant (18) 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 (17).

Exemple

Exemple de procédé selon l'invention et résine produite par ce procédé

Cet exemple illustre la production de résines hydrocarbures à partir d'une charge styrénique et d'une charge comprenant des copeaux de caoutchouc.

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 b1), 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 c1) en un flux riche en composés légers (4), un flux riche en aromatiques (5) comprenant 99,2% en poids de styrène et un flux riche en composés lourds (5).

Le flux riche en composés lourds (5) présente la composition suivante : 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.

Une charge comprenant des copeaux de caoutchouc (8), ici des copeaux issus de bandes de roulements de bandages pneumatiques présentant un diamètre moyen de 1 mm environ et présentant une teneur en élastomères isopréniques de 65% en poids, alimente une étape de pyrolyse b2). Cette étape est opérée sous atmosphère inerte d'azote, dans un réacteur composé de 3 sections chauffées indépendamment à des températures respectivement de 425°C, 550°C et 775°C.

On sépare en sortie de réacteur un effluent gazeux (11), une huile de pyrolyse (9) liquide et un effluent solide (10) avec les rendements respectifs suivant (débit effluent / débit alimentation) : 13,5%, 44,5% et 42%. L'huile de pyrolyse (9) comprend environ 4% poids plusieurs monomères d'intérêt, dont du styrène, du méthylstyrène, de l'indène, du beta-pinène et du limonène.

L'huile de pyrolyse (9) alimente une étape de séparation c2) par distillation opérée en deux sections à pression atmosphérique. Dans une première section, on sépare une coupe légère, dont la température initiale d'ébullition est inférieure à 160°C, constituant l'extrait (14). La fraction plus lourde alimente une deuxième section permettant de produire un raffinat (12) dont le point de coupe est de 280°C, c'est-à-dire dont la température d'ébullition initiale est de 280°C à pression atmosphérique, et une coupe intermédiaire constituant la fraction intermédiaire (13). La teneur en monomères oléfiniques dans cette fraction est d'environ 33% poids, dont 24,3% poids de limonène, 2,8% poids de styrène et 3% poids d'indène.

La fraction intermédiaire (13) est passé sur un lit de billes d'alumine afin d'en retirer les impuretés polaires.

La fraction intermédiaire (13) alimente, avec le flux riche en composés lourds (5) une étape de synthèse de résines d). Cette étape est également alimentée par un flux de solvant (15), ici le toluène, dont le débit est ajusté de manière à ce que la somme des teneurs en monomères limonène, styrène, indène, méthylstyrène et beta-pinène soit de 30% en poids dans le mélange du flux riche en composés lourds (5), de la fraction intermédiaire (13) et du flux de solvant (15).

Du chlorure d'aluminium (2mol% par rapport à la teneur en monomères limonène, styrène, indène, méthylstyrène et beta-pinène) est introduit dans un 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 2 h. La réaction est ensuite stoppée par ajout d'eau.

Le milieu réactionnel, constituant l'effluent polymérisé (16), est séparé en un effluent riche en solvant (18) 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 (17) est récupérée sous forme d'un solide translucide orangé.

Cette résine C1 présente les caractéristiques suivantes :

[Tableau 1]

Caractéristiques	**C1**
Température de transition vitreuse (Tg, °C)	35
Masse molaire moyenne en nombre (Mn, g/mol)	590
Indice de polydispersité (Đ)	1.8
Répartition molaire $1H_{aliphatique}/1H_{éthylénique}/1H_{aromatique}$	91 / 3 / 7

On présente dans le tableau 2 une résine hydrocarbure commerciale issu de matériaux biosourcés. La résine T1 est une résine biosourcée issue de la polymérisation de limonène, dont la référence commerciale est « Dercolyte L120 » de la société DRT.

[Tableau 2]

Caractéristiques	**T1**
Température de transition vitreuse (Tg, °C)	72-76°C
Masse molaire en nombre (Mn, g/mol)	690
Masse molaire moyenne en poids (Mz, g/mol)	1186
Indice de polydispersité (Đ)	1,7
Répartition molaire $1H_{aliphatique}/1H_{éthylénique}/1H_{aromatique}$	97 / 2 / 1

Exemples de compositions de caoutchouc

Des compositions de caoutchouc sont fabriquées avec introduction de l'ensemble des constituants sur un mélangeur interne, à l'exception du système de vulcanisation. Les agents de vulcanisation (soufre et accélérateur) sont introduits sur un mélangeur externe à basse température (les rouleaux constitutifs du mélangeur étant à 30 °C). Les compositions sont cuites sous presse à 150°C pendant 40 minutes.

On montre dans le tableau 3 différentes compositions de caoutchouc mettant en œuvre les résines présentées dans les tableaux 1 et 2 ainsi que certaines de leurs propriétés.

[Tableau 3]

	CT1	C1	CT2	C2
SBR (1a)	100	100	-	-
SBR (1b)	-	-	100	100
Noir de carbone (2)	4	4	4	4
Silice (3)	130	130	60	60
Résine T1	88	-	30	-
Résine C1	-	88	-	30
Antioxydant (4)	6	6	2,7	2,7
Agent de couplage (5)	13	13	4,8	4,8
DPG (6)	2,5	2,5	2	2
Acide stéarique (7)	3	3	2	2
ZnO (8)	0,9	0,9	1	1
Accélérateur (9)	2,3	2,3	2,3	2,3
Soufre soluble	0,7	0,7	1	1
Tan(δ) à 23°C	100	93	100	94
G* (23°C)	100	118	100	128
Tan(δ) à 100°C	100	110	100	108

Références du tableau 3

(1a) SBR de Tg = -88 °C comme décrit dans les exemples de WO2017/168099

(1b) SBR de Tg = -48°C comme décrit dans les exemples de WO2015/185394

(2) Noir de carbone, grade ASTM N234

(3) Silice, « Zeosil 1165 MP » de Solvay, type HDS

(4) N-(1,3-Diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (« Santoflex 6-PPD ») de Flexsys et 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoléine (TMQ)

(5) Agent de couplage : « Si69 » d'Evonik – Degussa

(6) Diphénylguanidine, « Perkacit DPG » de Flexsys

(7) Stéarine, « Pristerene 4931 » d'Uniqema

(8) Oxyde de zinc, grade industriel – Umicore

(9) N-Cyclohexyl-2-benzothiazolesulfénamide (« Santocure CBS » de Flexsys)

Les résultats sont exprimés en base 100, la valeur de 100 étant attribuée aux témoins CT1 et CT2. Une valeur supérieure à 100 indique que la valeur de la propriété correspondante est supérieure à celle du témoin. Une valeur inférieure à 100 indique que la valeur de la propriété correspondante est inférieure à celle du témoin.

Par rapport aux compositions à base d'une résine poly-limonène biosourcée, il est observé que les compositions conformes à l'invention présentent des performances améliorées en termes d'adhérence sur sol sec, de résistance au roulement et de rigidité G*. Ces décalages de performances sont particulièrement intéressants pour une bande de roulement d'un bandage pour véhicule.

REVENDICATIONS

[Revendication 1] Procédé de production de résines hydrocarbures à partir d'une charge de composés styréniques et d'une charge comprenant des copeaux de caoutchouc, 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 ;

b1. 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 ;

c1. Une étape de séparation de l'effluent gazeux issu de l'étape b1) en au moins un flux riche en composés légers, un flux riche en aromatiques et un flux riche en composés lourds ;

b2. Une étape de pyrolyse de la charge comprenant des copeaux de caoutchouc opérée à une température comprise entre 300 et 900°C avec une rampe de température croissante, permettant d'obtenir un effluent gazeux, une huile de pyrolyse et un effluent solide, ladite huile de pyrolyse comprenant au moins 1,5% poids de monomères oléfiniques en C_4-C_{12} ;

c2. Une étape de séparation de l'huile de pyrolyse issue de l'étape b2) en au moins un raffinat, une fraction intermédiaire et un extrait, la fraction intermédiaire présentant une température d'ébullition à pression atmosphérique comprise dans l'intervalle allant de 140 à 280°C et comprenant au plus 10% poids d'hétéroatomes ;

d. Une étape de synthèse de résines comprenant une section de polymérisation alimentée au moins par un flux issu de l'étape c1) et par la fraction intermédiaire issue de l'étape c2), 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 d) 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 copeaux de caoutchouc comprennent au moins 50 pce d'élastomère diénique, préférentiellement au moins 60 pce d'élastomère diénique.

[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 b1) 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 b1) 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 c1) de séparation est mise en œuvre par distillation.

[Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le ratio massique de flux issu de l'étape c1) sur la fraction intermédiaire issue de l'étape c2) 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 9] 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 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 alimenté uniquement par la charge de composés styréniques et la charge comprenant des copeaux de caoutchouc, le solvant nécessaire dans l'étape

d) étant fourni par au moins un flux issu de l'étape c2) et/ou au moins une fraction de l'huile de pyrolyse issue de l'étape b1).

[Revendication 11] Procédé selon la revendication précédente dans lequel au moins une fraction de l'huile de pyrolyse issue de l'étape b1) alimente l'étape d) de synthèse de résine.

[Revendication 12] Résine préparée par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 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 Đ 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 50%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 50%mol et 99.5%mol, de préférence compris entre 70%mol et 98%mol, de préférence compris entre 80%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,

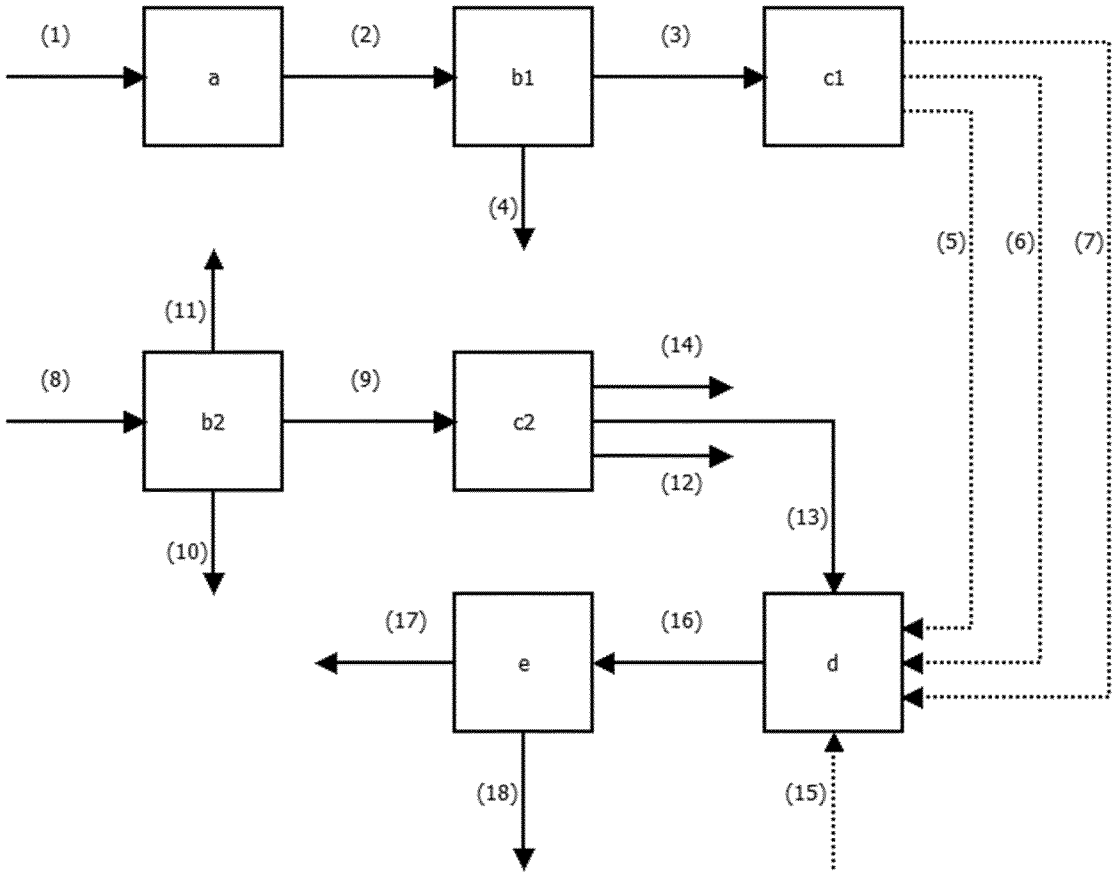
la somme des taux de protons aromatiques, aliphatiques et éthyléniques étant égale à 100%._De manière préférée, le taux de protons éthyléniques, déterminé par RMN 1H, est supérieur ou égal à 0,5%mol, de préférence supérieur ou égal à 1%mol.

[Revendication 13] Composition de caoutchouc à base d'au moins une matrice élastomérique comprenant au moins 50 pce d'un copolymère de butadiène, une charge renforçante, un système de réticulation et une résine hydrocarbure selon la revendication précédente, ou préparée par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

[Revendication 14] Composition de caoutchouc selon la revendication précédente dans laquelle le copolymère de butadiène présente une température de transition vitreuse Tg inférieure à -20 °C, de préférence comprise entre -20 °C et -110 °C.

[Revendication 15] Bandage pour véhicule dont la bande de roulement comporte une composition de caoutchouc selon l'une des revendications 13 ou 14.

[Fig 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2024/067838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B60C 1/00(2006.01)i; ***C08F 2/04***(2006.01)i; ***C08L 9/06***(2006.01)i; ***C08J 11/12***(2006.01)i; ***C10B 53/07***(2006.01)i; ***C10G 1/10***(2006.01)i; ***C10G 1/00***(2006.01)i

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)

C08L; B60C; C10H; C10G; C08F; C09J

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 3116279 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 20 May 2022 (2022-05-20) paragraph [0001] - paragraph [0008] paragraph [0099] - paragraph [0107]; example 1	1-15
A	FR 3116278 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 20 May 2022 (2022-05-20) paragraph [0001] - paragraph [0008] paragraph [0103] - paragraph [0109]	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 August 2024	**13 September 2024**

Name and mailing address of the ISA/EP
European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)
Telephone No. **(+31-70)340-2040**
Facsimile No. **(+31-70)340-3016**

Authorized officer
Laïb, Samia
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2024/067838

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
FR 3116279 A1	20 May 2022	CA 3195945 A1	19 May 2022
		CN 116419943 A	11 July 2023
		EP 4244076 A1	20 September 2023
		FR 3116279 A1	20 May 2022
		US 2024018332 A1	18 January 2024
		WO 2022101562 A1	19 May 2022
FR 3116278 A1	20 May 2022	CA 3195993 A1	19 May 2022
		CN 116635463 A	22 August 2023
		EP 4244077 A1	20 September 2023
		FR 3116278 A1	20 May 2022
		US 2023407184 A1	21 December 2023
		WO 2022101563 A1	19 May 2022

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2024/067838

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. B60C1/00 C08F2/04 C08L9/06 C08J11/12 C10B53/07
C10G1/10 C10G1/00

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)

C08L B60C C10H C10G C08F C09J

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 3 116 279 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 20 mai 2022 (2022-05-20) alinéa [0001] - alinéa [0008] alinéa [0099] - alinéa [0107]; exemple 1	1-15

A	FR 3 116 278 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 20 mai 2022 (2022-05-20) alinéa [0001] - alinéa [0008] alinéa [0103] - alinéa [0109]	1-15

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
20 août 2024	13/09/2024

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Laïb, Samia

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2024/067838

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3116279 A1	20-05-2022	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
FR 3116278 A1	20-05-2022	CA 3195993 A1	19-05-2022
		CN 116635463 A	22-08-2023
		EP 4244077 A1	20-09-2023
		FR 3116278 A1	20-05-2022
		US 2023407184 A1	21-12-2023
		WO 2022101563 A1	19-05-2022