

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 06211**

---

(54) Procédé pour la stabilisation de la viscosité du caoutchouc naturel au cours du stockage et l'amélioration conjointe de la résistance à la thermooxydation des caoutchoucs issus de la coagulation naturelle du latex et caoutchoucs naturels améliorés résultant de ce procédé.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 08 K 5/26, 5/36; C 08 L 7/02.

(22) Date de dépôt ..... 20 mars 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 39 du 25-9-1981.

---

(71) Déposant : INSTITUT DE RECHERCHES SUR LE CAOUTCHOUC (IRCA), résidant en France.

(72) Invention de : Jean-Jacques Bernard.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Office Blétry,  
2, bd de Strasbourg, 75010 Paris.

Il est connu depuis longtemps (MARTIN - Rubb. Res. Scheme of Ceylon, 2nd Quaterly Circular, 23 (1930); R.I. WOOD - J. Rubb. Res. Inst. Malaya 14, 20 (1952)) que le caoutchouc naturel issu du latex d'*Hevea Brasiliensis* voit sa consistance Mooney augmenter lors du stockage. Cet accroissement de consistance, qui peut dépasser 30 points Mooney, implique la nécessité d'une prémastication plus longue de la gomme en usine, d'où une dépense d'énergie et une immobilisation de matériel. D'autre part, cette augmentation de consistance est variable suivant le temps et la température de stockage, le type de caoutchouc et d'usinage, le clone duquel est issu le caoutchouc sec, etc... Il en résulte une grande variabilité de la consistance Mooney, d'un lot à l'autre, donc des complications techniques au moment de la mise en oeuvre.

C'est SEKHAR (B.C. SEKHAR, Rubb. Chem. Technol. 31 (3), 425 (1958); B.C. SEKHAR, J. Polym. Sc., 48, 133 (1960); B.C. SEKHAR, Proc. Nat. Rubb. Res. Conf., Kuala-Lumpur, 512 (1960); B.C. SEKHAR, Proc. 4th Rubb. Technol. Conf., London, 460 (1962)) qui a donné le premier une explication à ce phénomène de durcissement qui serait la conséquence de réactions de réticulation (ce terme désigne en fait, comme dans tout le présent texte, une "rétification"; c'est-à-dire une réticulation tridimensionnelle) entre des composés aminés présents dans le caoutchouc naturel et des groupements carboxyle ou carbonyle portés par la chaîne de cis-1,4 polyisoprène elle-même.

SUBRAMANIAN (A. SUBRAMANIAN, Proc. Int. Rubb. Conf., Kuala-Lumpur 4, 3 (1975); A SUBRAMANIAN, J. of the R.R.I.M., 25, part 2, 61 (1977)) a étudié plus précisément les groupes carbonyle, tandis que BURFIELD et GAN se sont attachés à la mise en évidence d'autres groupements oxygénés, les groupes époxyde

(D.R. BURFIELD, Nature, 249, 29 (1974); D.R. BURFIELD et S.N. GAN, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 13, 2725 (1975); D.R. BURFIELD, L.C. CHEW et S.N. GAN, Polymer 17, 713 (1976) ), dont le rôle dans les phénomènes de durcissement au stockage n'est pas encore très clairement établi. Le pH du latex et la nature des produits aminés semblent également avoir une importance déterminante sur ces processus de réticulation (D.R. BURFIELD et S.N. GAN, J. Polym. Chem. Ed. 15, 2721 (1977); M.J.GREGORY et A.S. TAN, Proc. Int. Rubb. Conf., Kuala-Lumpur 4, 29 (1975)).

Afin de neutraliser le durcissement au stockage, SEKHAR a imaginé de bloquer les groupements carbonyle en les faisant réagir avec du sulfate ou du chlorhydrate d'hydroxylamine : c'est ainsi que sont nés les caoutchoucs CV (à viscosité constante) qui sont de plus en plus demandés par les manufacturiers.

La stabilisation de la viscosité a été surtout appliquée à des caoutchoucs granulés obtenus notamment selon le procédé hévéacrum (P.S.CHIN, J. of the R.R.I.M., 22, (1), 56 (1969)), à du caoutchouc déprotéiné (P.A.J. YAPA, Q.J. of RRI Sri-Lanka 52, 1 (1975)), au Tyre Rubber (S. SETHU, RRIM Short course on Natural Rubber processing, 82 (1978)), au GP Rubber (R.R.I.M. Bulletin d'information technique du SMR n° 9 (1979)) et même au latex concentré (R.R.I.M., brevet anglais n° 1 307 678 (1969)).

D'autre part, l'évolution du PRI (indice de rétention de plasticité) et de la viscosité des caoutchoucs CV durant un stockage à long terme a été étudiée (G.M. BRISTOW, NR Technol. 5 (1), 1 (1974); G.M. BRISTOW, NR Technol. 8 (2), 21 (1977)). Enfin, un essai de laboratoire connu sous le nom d'essai ASHT (Accelerated Storage Hardening Test = essai de durcissement accéléré au stockage) a été mis au point (R.R.I.M., Bulletin d'information technique du SMR n° 7, 24 (1970) (Test ASHT)) afin de caractériser rapidement les caoutchoucs à viscosité stabilisée. Les caoutchoucs qui, après essais, possèdent un accroissement de viscosité égal ou inférieur à 8 unités Wallace sont dits "à viscosité stabilisée", ou à viscosité constante (CV).

A la suite des travaux de SEKHAR, un brevet a été pris en 1961 (N.R.P.R.A., brevet anglais n° 965.757, 24.2.1961), qui re-

vendique une méthode de stabilisation de la viscosité du caoutchouc naturel à l'aide d'un composé de formule générale  $X - NH_2$  où X est un groupe :

- hydroxyle (exemple: hydroxylamine)
- 5    - aromatique (exemple : naphtylamine)
- hydroxyalkyle (exemple : éthanolamine).

D'autres brevets revendiquent :

- soit des améliorations dans le procédé d'incorporation de dérivés de l'hydroxylamine (CHEW KAM CHONG, brevet anglais n° 1.259.717, 12.12.1969; R.R.I.M., brevet anglais n° 1.373.630, 31.1.1971);
- soit l'utilisation d'autres produits tels que les hydrazines  $R - CO - NH - NH_2$  (R.R.I.M, brevet anglais n° 1.472.064, 8.6.1973) ou le semicarbazide  $NH_2 - CO - NH - NH_2$  introduits, entre autres, par trempage des granulés de caoutchouc naturel (R.R.I.M., brevet anglais n° 1.484.252, 22.10.1973).

Un autre produit stabilisant la viscosité du caoutchouc naturel : l'acide hydroxylamine - O - sulfonique (AHOS) a fait l'objet d'une publication de l'Institut de Recherches sur le Caoutchouc en 1977 (R. PAUTRAT, G. LOYEN et J. MARTEAU, Rev. Gen. Caout. Plast. 54, n° 572, 47 (1977)).

Par rapport aux autres qualités de caoutchouc naturel qui durcissent au stockage, les caoutchoucs à viscosité stabilisée offrent l'intérêt d'avoir, après usinage, une viscosité plus faible n'augmentant pratiquement pas au cours du temps.

Cependant, les divers produits stabilisant la viscosité du caoutchouc ont pour inconvénients majeurs d'entraîner un abaissement de la vitesse de vulcanisation et une diminution du niveau des propriétés mécaniques.

La présente invention a pour but de pallier ces inconvénients.

A cet effet, elle a pour objet un procédé pour la stabilisation de la viscosité du caoutchouc naturel au cours du stockage, avec conservation de ses caractéristiques de vulcanisation et de ses propriétés mécaniques, et pour l'amélioration conjointe de

la résistance à la thermooxydation des caoutchoucs issus de la coagulation naturelle du latex, caractérisé en ce qu'on emploie comme agent stabilisant le thiosemicarbazide ou ses sels formés par addition d'un acide.

5 L'acide utilisé peut être un acide halogénhydrique ou tout autre acide minéral, ou un acide organique tel que l'acide formique ou l'acide acétique.

On emploie avantageusement le thiosemicarbazide ou ses sels sous forme d'une solution aqueuse, celle-ci pouvant éventuellement être émulsionnée dans des huiles minérales ou végétales. On utilise généralement une solution concentrée de l'agent stabilisant.

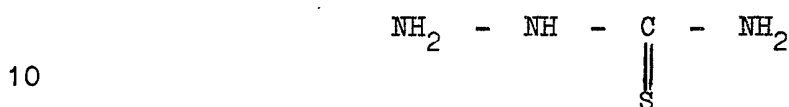
La stabilisation recherchée est obtenue de façon suffisante par l'addition au caoutchouc de l'agent stabilisant dans la proportion de 0,1 à 0,5% en poids de thiosemicarbazide par rapport au caoutchouc sec. On peut ajouter ledit agent soit au latex, avant la coagulation de celui-ci à l'acide, soit aux granulés humides de caoutchouc, obtenus après la coagulation à l'acide ou la coagulation naturelle du latex, suivie d'un usinage du coagulum; dans ce deuxième cas, on opère par aspersion ou trempage des granulés au moyen d'une solution de l'agent stabilisant, on laisse en contact pendant quelques minutes, puis on sèche les granulés.

L'invention a également pour objet le caoutchouc naturel amélioré obtenu, qui est caractérisé en ce qu'il a une viscosité abaissée et stabilisée, avec conservation et même amélioration de ses caractéristiques de vulcanisation et de ses propriétés mécaniques, comme on le verra ci-après dans les exemples. En outre, le caoutchouc issu de la coagulation naturelle du latex acquiert, par le traitement suivant l'invention, une haute résistance à la thermooxydation et, par conséquent, un PRI élevé par rapport à celui de la plupart des caoutchoucs secs non traités de même origine.

Le fait que la viscosité du caoutchouc brut est abaissée et qu'elle est stabilisée, ce qui évite le durcissement au stockage, permet au manufacturier de diminuer le temps des cycles de

mastication et de mélangeage, en augmentant ainsi le rendement des appareils de mastication et de mélangeage, avec toutes les conséquences économiques qui en découlent, notamment une économie d'énergie, un amortissement du matériel sur un temps plus long,  
 5 une économie d'investissement.

L'institut de Recherches sur le Caoutchouc a donc mis en évidence les propriétés très intéressante du thiosemicarbazide de formule :



Ce produit, du fait de la présence de la fonction  $\text{NH}_2 - \text{NH} -$ , est capable de bloquer les groupes carbonyles du caoutchouc naturel, donc de stabiliser sa viscosité. En outre, il présente par  
 15 rapport à l'hydroxylamine et à ses dérivés les avantages suivants:

- son caractère légèrement accélérateur de vulcanisation, dû à la présence du groupement  $-\text{CS} - \text{NH}_2$ , permet d'obtenir une cinétique de vulcanisation voisine de celle des caoutchoucs naturels courants ainsi que de hautes propriétés mécaniques du fait  
 20 d'un bon état de vulcanisation;

- son analogie avec le mercaptobenzimidazole et la thiourée lui confère un effet désactif entrainant une meilleure résistance à la thermooxydation du caoutchouc cru dans le cas des latex coagulés naturellement (comme prouvé par les essais de  
 25 PRI selon la Norme ISO 2930), et une certaine amélioration de la résistance au vieillissement des vulcanisats.

D'une manière générale, le thiosemicarbazide se montre déjà actif à des doses de 0,1 à 0,2 % en poids par rapport au caoutchouc sec.

30 Cette activité semble trouver un optimum technique et économique pour une proportion de 0,3% en poids. Il est possible d'accroître encore la dose, mais le gain de propriétés devient minime alors que la dépense, due au prix du produit, s'accroît; on ne dépasse donc pas, en général, une proportion de 0,5% en  
 35 poids.

L'activité du thiosemicarbazide est indépendante de la température de séchage du caoutchouc, généralement comprise entre 100 et 120°C.

Le thiosemicarbazide utilisé en solution aqueuse devra avoir une concentration inférieure ou égale à 1,4% en poids, étant donné que sa limite de solubilité se trouve légèrement au-dessus de cette valeur.

Le thiosemicarbazide ainsi dilué peut indifféremment être ajouté au latex ou être utilisé pour traiter par aspersion ou par trempage des granulés de caoutchouc coagulé.

Dans ce dernier cas, l'activité du produit se manifeste efficacement pour des temps de contact courts, 5 minutes par exemple. Elle ne croît guère avec des temps de trempage plus longs.

Les exemples suivants, donnés à titre purement indicatif et nullement limitatif, illustrent l'action du thiosemicarbazide dans ces différents domaines.

Exemples d'application (Tous les pourcentages indiqués sont en poids).

1er exemple

- Traitement au thiosemicarbazide des caoutchoucs de latex coagulés par acidification.

Un litre de latex naturel du clone GT-1 est mélangé à un autre litre de latex du clone PR 107. Ils ont tous les deux préalablement subi une légère dilution à l'eau pour leur donner une teneur en caoutchouc sec de 28%, ce qui est une pratique courante en usine de plantation.

Les deux litres ainsi obtenus sont coagulés à pH 5,2 au moyen d'acide acétique dilué à 5% et ils fourniront le caoutchouc témoin référencé ci-après (1).

Deux litres semblables sont additionnés d'une solution à 1,4% de sulfate d'hydroxylamine, de manière à avoir une teneur de 0,15% de sulfate d'hydroxylamine par rapport au caoutchouc sec. De cette manière on obtient, après une coagulation identique à la précédente, un caoutchouc à viscosité stabilisée

de type courant, référencé ci-après (2).

Deux autres litres semblables de latex sont additionnés d'une solution à 1,4% de thiosemicarbazide, de manière à avoir une teneur de 0,3% de thiosemicarbazide par rapport au caoutchouc sec, pour obtenir, après coagulation identique à la précédente, un caoutchouc amélioré selon la présente invention, référencé ci-après (3).

Après une coagulation et une maturation d'une nuit, les trois coagula sont usinés séparément par une passe de granulateur à couteaux rotatifs, précédée d'un seul laminage sur les cylindres serrés d'une crêpeuse, puis ils sont placés dans un séchoir à caoutchouc, sous courant d'air chaud à 105°C pendant 2heures 30 minutes; on obtient ainsi des granulés de caoutchouc sec.

Chacun des caoutchoucs expérimentaux a été re préparé et resoumis aux essais neuf fois, afin de fournir des résultats moyens significatifs.

A. Propriétés du caoutchouc naturel, sec et brut (c'est-à-dire sans additifs et non vulcanisé).

Le tableau 1 ci-après indique les propriétés moyennes comparées, obtenues sur les caoutchoucs naturels, secs et bruts suivants :

- (1) : caoutchouc témoin, non stabilisé,
- (2) : caoutchouc stabilisé au sulfate d'hydroxylamine (caoutchouc C V selon l'art antérieur),
- (3) : caoutchouc stabilisé au thiosemicarbazide, selon la présente invention.

TABLEAU 1

|  | Essai selon norme ISO | (1)  | (2)  | (3)  |
|--|-----------------------|------|------|------|
| Plasticité Wallace (Po)                      | 2007                  | 49   | 36   | 39   |
| PRI  | 2930                  | 86   | 87   | 87   |
| Viscosité Mooney                             | 269                   | 77   | 57   | 61   |
| Accroissement de plasticité après essai ASHT |                       | 18   | 2    | 4    |
| Teneur en azote %                            | 1656                  | 0,49 | 0,48 | 0,52 |



Pour l'essai ASHT, se reporter à la référence bibliographique susindiquée.

### B. Caractéristiques de vulcanisation

5 Pour chacun des caoutchoucs 1, 2 et 3, un mélange est préparé conformément à la formule suivante :

|                         |                      |
|-------------------------|----------------------|
| - Caoutchouc            | 100 parties en poids |
| - Oxyde de zinc         | 6 "                  |
| - Soufre                | 3,5 "                |
| - Acide stéarique       | 0,5 "                |
| - Mercaptobenzothiazole | 0,5 "                |

10 Les caractéristiques de vulcanisation des trois mélanges ainsi préparés (chaque mélange a été recommencé trois fois pour obtenir des résultats moyens fiables) sont alors mesurées avec un rhéomètre (d'après la norme ISO 3417), selon les méthodes usuelles, avec les conditions de réglage suivantes :

|    |                                |         |
|----|--------------------------------|---------|
| 15 | - Température de l'essai       | 160°C   |
|    | - Angle d'oscillation du rotor | 1 degré |
|    | - Pas de préchauffage          |         |
|    | - Sélectivité                  | 25      |

20 Les courbes rhéométriques sont alors enregistrées et leur analyse donne les chiffres suivants sur deux valeurs essentielles (voir tableau 2) :

TABLEAU 2

|    |  |      |      |      |
|----|--|------|------|------|
| 25 |  | (1)  | (2)  | (3)  |
|    | Temps pour atteindre 90 % du couple maximum de vulcanisation $t_{90}$ (mn) | 7,2  | 8,4  | 5,8  |
| 30 | Couple maximum (N.m)   | 2,20 | 2,09 | 2,25 |

On constate, par rapport au caoutchouc non stabilisé (1), respectivement une diminution et une augmentation de la vitesse de vulcanisation pour les caoutchoucs (2) et (3).

C. Propriétés mécaniques des vulcanisats

Après vulcanisation 40 minutes à 140°C du mélange décrit en B, les propriétés mécaniques suivantes ont été mesurées sur les trois types de caoutchouc et sont indiquées au Tableau 3.

TABLEAU 3

|                                   | (1)  | (2)  | (3)  |
|-----------------------------------|------|------|------|
| Résistance à la rupture (MPa)     | 21,6 | 19,2 | 22,1 |
| Module à 100% d'allongement (MPa) | 0,64 | 0,70 | 0,73 |

On note que le caoutchouc (3) traité au thiosemicarbazide possède les plus hautes propriétés mécaniques.

L'ensemble des essais décrits ci-dessus a été recommencé en séchant les caoutchoucs à 120°C au lieu de 105°C. L'ordre de grandeur des résultats obtenus ne diffère pas des précédents et conduit aux mêmes conclusions. Les températures de séchage usuelles n'ont donc pas d'influence en dehors du fait que l'accroissement de viscosité au cours de l'essai de durcissement au stockage est plus faible pour une température de séchage de 120°C par rapport à 105°C.

- Conclusion de l'exemple 1

La présente invention concerne une nouvelle méthode de préparation du caoutchouc naturel qui permet d'obtenir des caoutchouc issus de latex acidifiés, à viscosité abaissée et stabilisée (tableau 1), sans qu'il y ait diminution de la vitesse de vulcanisation (tableau 2) ni aucune dépression des propriétés mécaniques (tableaux 2 et 3) des vulcanisats, contrairement à ce que l'on constate habituellement avec les caoutchoucs dits à viscosité stabilisée (CV) préparés notamment avec emploi d'hydroxylamine comme stabilisant.

1. Les caoutchoucs perfectionnés sont obtenus par addition au latex, avant coagulation, de thiosemicarbazide en solution, à des doses comprises entre 0,1 et 0,5% par rapport au

poids du caoutchouc sec. Ces caoutchoucs secs, obtenus après un usinage habituel, coagulation et séchage, possèdent une viscosité abaissée et stabilisée de telle manière que le phénomène, dit de durcissement au stockage, soit pratiquement éliminé pour au moins une année, à l'image des caoutchoucs (CV) stabilisés notamment par addition d'hydroxylamine par exemple (tableau 1).

2. Les caoutchoucs de latex acidifiés ainsi traités par addition de thiosemicarbazide possèdent des vitesses de vulcanisation, déterminées par la mesure de l'indice  $t_{90}$  obtenue au rhéomètre et par la valeur du module d'allongement à 100% dans des conditions normalisées, vitesses qui soit au moins égales, sinon supérieures, à celles des caoutchoucs de latex acidifiés témoins, contrairement à celles des caoutchoucs additionnés d'hydroxylamine, qui vulcanisent plus lentement (tableaux 2 et 3).

3. Les vulcanisats des caoutchoucs de latex acidifié ainsi traités par addition de thiosemicarbazide possèdent des caractéristiques mécaniques au moins égales et mêmes supérieures à celles des caoutchoucs de latex acidifiés témoins traités à l'hydroxylamine. Les valeurs de résistance à la rupture, de module à 100% d'allongement et de module dynamique maximum obtenues au rhéomètre le montrent clairement (tableaux 2 et 3).

On voit que l'usage du thiosemicarbazide dans les conditions indiquées permet donc de stabiliser la viscosité du caoutchouc de latex acidifié en améliorant légèrement mais systématiquement la vitesse de vulcanisation du caoutchouc brut et les propriétés mécaniques des vulcanisats, contrairement à l'usage de l'hydroxylamine, qui engendre un ralentissement de la vitesse de vulcanisation et une certaine dépression des propriétés mécaniques.

Il est à noter que l'addition de l'agent stabilisant sous forme de solution aqueuse peut avoir lieu sur le caoutchouc coagulé et granulé humide, par aspersion ou trempage de celui-ci. On obtient dans ce cas des résultats identiques pour les essais A, B et C.

#### 2ème exemple

#### I. Traitement des caoutchoucs de saignées cumulées (polybag)

Ces caoutchoucs coagulés naturellement par maturation en

sacs étanches possèdent des indices de rétention de plasticité (PRI) un peu inférieurs en moyenne à ceux des autres caoutchoucs de latex. Leurs PRI sont par ailleurs irréguliers surtout quand ils proviennent, à la fin de la saison des pluies, de clones  
5 sensibles aux phénomènes de coagulation naturelle entraînant généralement un bas PRI. C'est par exemple le cas du clone GT-1. Ils ont par ailleurs une viscosité augmentant au cours du stockage comme tous les caoutchoucs naturels bruts.

800g de caoutchouc provenant de lots de caoutchoucs récol-  
10 tés après huit saignées cumulées, coagulés naturellement en sac de polyéthylène et issus de latex de GT-1 sont laminés par dix passes de crêpeuse, cylindres serrés, avant d'être introduits dans un granulateur à couteaux rotatifs.

Les granulés obtenus sont alors trempés pendant 15 minu-  
15 tes :

- dans l'eau ne contenant aucun produit chimique (caoutchouc témoin référencé 4);
- dans une solution aqueuse à 3% de sulfate d'hydroxylamine (caoutchouc référencé 5);
- 20 - dans une solution aqueuse à 1,4% de thiosemicarbazide (caoutchouc référencé 6).

Après trempage, les granulés sont placés dans un séchoir à caoutchouc sous courant d'air chaud à 110°C pendant trois heures.

25 Les valeurs rapportées ci-après sont la moyenne de neuf répétitions de chaque essai, qui ont d'ailleurs permis de constater la faible variabilité des résultats obtenus.

#### A. Propriétés du caoutchouc brut

Le tableau 4 ci-après indique les propriétés moyennes  
30 comparées obtenues sur les trois types de caoutchoucs bruts suivants :

- (4) : caoutchouc non stabilisé,
- (5) : caoutchouc stabilisé au sulfate d'hydroxylamine (caoutchouc CV selon l'art antérieur),
- 35 (6) : caoutchouc stabilisé au thiosemicarbazide, selon la présente invention.

TABLEAU 4

|    |  | (4)  | (5)  | (6)  |
|----|--|------|------|------|
| 5  | Plasticité Wallace Po                        | 46   | 35   | 37,5 |
|    | PRI  | 52   | 64   | 74   |
|    | Viscosité Mooney                             | 85   | 61   | 66   |
|    | Accroissement de plasticité après essai ASHT | 9    | 1    | 1,5  |
| 10 | Teneur en azote %                            | 0,37 | 0,33 | 0,37 |

L'agent stabilisant s'avère aussi efficace avec des temps de trempage courts qui sont à conseiller comme étant mieux adaptés aux contraintes industrielles. Une durée de trempage de 2 minutes dans une solution aqueuse de thiosemicarbazide à 1,4% permet déjà de noter l'efficacité du produit. Elle est légèrement plus intense pour un temps de 5 minutes.

Des granulés, obtenus suivant le procédé décrit ci-dessus, ont été traités dans les mêmes conditions en réduisant la durée de trempage à 5 minutes et en séchant le caoutchouc à une température de 120°C; caoutchouc référencé 7 : témoin; caoutchouc référencé 8 : granulés trempés dans une solution à 3% de sulfate d'hydroxylamine; caoutchouc référencé 9 : granulés trempés dans une solution à 1,4% de thiosemicarbazide. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 5.

TABLEAU 5

|    |   | (7) | (8) | (9) |
|----|---|-----|-----|-----|
| 30 | Plasticité Wallace Po                       | 44  | 27  | 35  |
|    | PRI   | 45  | 67  | 80  |
|    | Viscosité Mooney                            | 81  | 54  | 66  |
|    | Augmentation de plasticité après essai ASHT | 11  | 4   | 3   |

### B. Caractéristiques de vulcanisation

A partir des caoutchoucs 4, 5 et 6 mentionnés au tableau 4, des mélanges sont ensuite préparés selon la formule indiquée dans le paragraphe B de l'exemple 1 ci-dessus et font l'objet de mesures semblables à celles décrites dans ce même paragraphe pour connaître leurs caractéristiques de vulcanisation.

On obtient alors leurs valeurs rhéométriques moyennes suivantes :

TABLEAU 6

|   | (4)  | (5)  | (6)  |
|---|------|------|------|
| Temps pour atteindre 90% du couple maximum de vulcanisation t 90 (mn) | 5,55 | 6,05 | 5,00 |
| Couple maximum (N.m)  | 2,38 | 2,13 | 2,44 |

### C. Propriétés mécaniques des vulcanisats

Après vulcanisation 40 minutes à 140°C des mélanges précédents, les propriétés mécaniques suivantes ont été mesurées sur les trois types de caoutchouc et sont indiquées au tableau 7:

TABLEAU 7

|                                   | (4)  | (5)  | (6)  |
|-----------------------------------|------|------|------|
| Résistance à la rupture (MPa)     | 21,7 | 20,6 | 23,6 |
| Module à 100% d'allongement (MPa) | 0,83 | 0,75 | 0,87 |

### II. Traitement des caoutchoucs de fonds de tasses

Ces caoutchoucs, coagulés spontanément comme les caoutchoucs de saignées cumulées cités dans le paragraphe I, possèdent comme eux, mais à un moindre degré, des PRI moins élevés et moins réguliers que ceux d'un caoutchouc de latex coagulé à l'acide. Ils ont également une viscosité augmentant au cours du stockage.

800g de caoutchouc de fonds de tasses issus en parties égales de clones GT-1 et PR 107 sont homogénéisés et laminés par 10 passes de crêpeuse, cylindres serrés, avant d'être introduits dans un granulateur à couteaux rotatifs.

- 5 Les granulés obtenus sont alors trempés pendant 15 minutes
- dans l'eau ne contenant aucun produit chimique (caoutchouc témoin référencé 10);
  - dans une solution aqueuse à 3% de sulfate d'hydroxylamine (caoutchouc référencé 11);
  - 10 - dans une solution aqueuse à 1,4% de thiosemicarbazide (caoutchouc référencé 12).

Après trempage, les granulés sont placés dans un séchoir à caoutchouc sous courant d'air chaud à 110°C pendant 3 heures.

- 15 Les valeurs rapportées ci-après sont la moyenne de six répétitions de chaque essai, qui ont d'ailleurs permis de constater la faible variabilité des résultats obtenus.

A. Propriétés du caoutchouc brut.

Le tableau 8 ci-dessous indique les propriétés moyennes comparées obtenues sur les trois types de caoutchoucs bruts.

TABLERAU 8

|  | (10) | (11) | (12) |
|--|------|------|------|
| 25 Plasticité Wallace Po                     | 46   | 33   | 39   |
| PRI  | 53   | 67   | 76   |
| Viscosité Mooney                             | 79   | 60   | 71   |
| Accroissement de plasticité après essai ASHT | 7    | 1    | 2    |
| 30 Teneur en azote %                         | 0,37 | 0,43 | 0,43 |

B. Caractéristiques de vulcanisation

- Tous les caoutchoucs servent ensuite à la préparation des mélanges selon la formule indiquée dans le paragraphe B de l'exemple 1 ci-dessus et font l'objet de mesures semblables à celles
- 35

déjà décrites dans ce même paragraphe pour connaître leurs caractéristiques de vulcanisation. On obtient alors les valeurs rhéométriques moyennes suivantes :

TABLEAU 9

|    |   |      |      |      |
|----|---|------|------|------|
| 5  |   | (10) | (11) | (12) |
|    | Temps pour atteindre 90% du couple maximum de vulcanisation t 90 (mn) | 6,20 | 5,45 | 5,07 |
| 10 | Couple maximum (N.m)  | 2,37 | 2,21 | 2,42 |

### C. Propriétés mécaniques des vulcanisats

15 Après vulcanisation 40 minutes à 140°C des mélanges précédents, les propriétés mécaniques suivantes ont été mesurées sur les trois types de caoutchouc et sont indiquées au tableau 10.

TABLEAU 10

|    |                                   |      |      |      |
|----|-----------------------------------|------|------|------|
| 20 |                                   | (10) | (11) | (12) |
|    | Résistance à la rupture (MPa)     | 20,4 | 20,7 | 21,1 |
|    | Module à 100% d'allongement (MPa) | 0,78 | 0,73 | 0,82 |
| 25 |                                   |      |      |      |

### - Conclusion du deuxième exemple

La présente invention concerne également une nouvelle méthode de préparation du caoutchouc naturel qui permet d'obtenir des caoutchoucs issus de latex coagulés naturellement, à viscosité abaissée et stabilisée et à haute résistance à la thermooxydation, et cela sans aucune dépression des propriétés mécaniques des vulcanisats, contrairement à ce que l'on constate habituellement avec les caoutchoucs dits à viscosité stabilisée (CV) préparés notamment avec emploi d'hydroxylamine.



Ces caoutchoucs sont obtenus par trempage de granulés de coagula naturels humides dans une solution de thiosemicarbazide.

1. Ces caoutchoucs secs, obtenus après le séchage habituel, possèdent une viscosité abaissée et stabilisée de telle manière que le phénomène, dit de durcissement au stockage, soit pratiquement éliminé pour au moins un an à l'image des caoutchoucs (CV) stabilisés notamment par trempage dans une solution d'hydroxylamine (tableaux 4 et 5).

2. Ces caoutchoucs secs ainsi obtenus possèdent une résistance à la thermooxydation largement remontée et proche de celle des caoutchoucs issus de latex acidifiés comme le montrent les valeurs d'indice de rétention de plasticité PRI figurant dans les tableaux 4,5 et 8, comparées à celles du tableau 1. Il est nouveau d'obtenir à la fois un niveau de PRI d'une telle valeur liée à de telles caractéristiques de stabilisation de la viscosité, pour des caoutchoucs coagulés naturellement.

3. Ces caoutchoucs, bénéficiant d'un traitement préalable de trempage dans une solution de thiosemicarbazide, semblable à l'un de ceux décrits ci-dessus, possèdent une vitesse de vulcanisation, déterminée par la mesure de l'indice  $t_{90}$  obtenu au rhéomètre et par la valeur du module d'allongement à 100% dans des conditions normalisées, qui est supérieure à celle des caoutchoucs témoins ou trempés dans une solution d'hydroxylamine (tableaux 6,7,9 et 10).

Les vulcanisats des caoutchoucs ainsi traités à la thiosemicarbazide par trempage de granulés humides possèdent des caractéristiques mécaniques supérieures à celles des caoutchoucs témoins ou trempés dans une solution d'hydroxylamine. Les valeurs de résistance à la rupture, de module à 100% d'allongement et de module dynamique maximum obtenues au rhéomètre le montrent clairement (tableaux 6,7,9 et 10).

On voit que la méthode indiquée de trempage dans le thiosemicarbazide permet donc de stabiliser la viscosité des caoutchoucs issus de coagulation naturelle en améliorant à la fois leur résistance à la thermooxydation (PRI) et leurs caractéristiques mécaniques et de vulcanisation.

- REVENDICATIONS -

- 1.- Procédé pour la stabilisation de la viscosité du caoutchouc naturel au cours du stockage, avec conservation de ses caractéristiques de vulcanisation et de ses propriétés mécaniques, et pour l'amélioration conjointe de la résistance à la thermooxydation des caoutchoucs issus de la coagulation naturelle du latex, caractérisé en ce qu'on emploie comme agent stabilisant le thiosemicarbazide ou ses sels formés par addition d'un acide.
- 2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on emploie le thiosemicarbazide ou ses sels sous forme d'une solution aqueuse.
- 3.- Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'on emploie ladite solution aqueuse à l'état d'émulsion dans des huiles minérales ou végétales.
- 4.- Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise une solution aqueuse à 1,4% en poids de thiosemicarbazide.
- 5.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le thiosemicarbazide ou ses sels est ajouté au caoutchouc dans la proportion de 0,1 à 0,5% en poids de thiosemicarbazide par rapport au caoutchouc sec.
- 6.- Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le thiosemicarbazide ou ses sels est ajouté au caoutchouc dans la proportion de 0,3% en poids de thiosemicarbazide par rapport au caoutchouc sec.

7.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, appliqué à la stabilisation de la viscosité du caoutchouc naturel, issu de latex d'*Hevea Brasiliensis* coagulé à l'acide, caractérisé en ce que l'agent stabilisant est ajouté au latex, avant la coagulation à l'acide de celui-ci, qui est suivie de l'usinage du coagulum le transformant en granulés, qui sont séchés pour fournir le caoutchouc sec et brut stabilisé.

8.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 2 à 6, appliqué à la stabilisation de la viscosité du caoutchouc naturel, issu de latex d'*Hevea Brasiliensis*, coagulé à l'acide ou coagulé naturellement, caractérisé en ce que l'on traite par aspersion ou trempage, avec une solution de thiosemicarbazide ou d'un sel de celui-ci, les granulés humides de caoutchouc provenant du latex coagulé à l'acide ou naturellement, avec granulation subséquente du coagulum, en ce qu'on laisse en contact pendant quelques minutes lesdits granulés et ladite solution, puis en ce que l'on sèche les granulés pour obtenir le caoutchouc sec et brut stabilisé.

9.- Caoutchouc naturel amélioré résultant du procédé suivant l'une quelconque des revendication 1 à 8, caractérisé en ce qu'il a une viscosité abaissée et stabilisée, avec conservation et même amélioration de ses caractéristiques de vulcanisation et de ses propriétés mécaniques.

10.- Caoutchouc naturel amélioré, issu de latex d'*Hevea Brasiliensis* coagulé naturellement et résultant du procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce qu'il a une viscosité abaissée et stabilisée et une haute résistance à la thermooxydation, avec conservation et même amélioration de ses caractéristiques de vulcanisation et de ses propriétés mécaniques.