

Procédé de préparation d'un caoutchouc naturel

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un caoutchouc naturel de fond de tasse pour améliorer sa coloration.

- 5 Le caoutchouc naturel provient de la matière sèche caoutchouteuse du latex récolté par saignée de l'hévéa et récupéré dans un godet fixé au tronc de l'hévéa. Deux procédés traditionnels existent pour récupérer la matière caoutchouteuse du latex. Selon l'un des procédés, le latex encore liquide dans le godet est transvasé, filtré, éventuellement stabilisé ou centrifugé, puis coagulé par exemple à l'aide d'un agent chimique. Selon l'autre procédé,
- 10 le latex est recueilli après sa coagulation dans le godet, également appelé tasse : on recueille alors un coagulum humide au fond de la tasse, également connu sous le nom de « fond de tasse » (en anglais « cup lump »). Après élimination de débris végétaux et de débris minéraux du coagulum, le caoutchouc naturel est séché, traditionnellement dans des tunnels sous circulation d'air à une température d'environ 90°C à environ 130°C.
- 15 Comme les propriétés du caoutchouc naturel dépendent en partie du procédé de coagulation mis en œuvre, il est d'usage de désigner le caoutchouc avec une appellation qui trouve son origine dans le choix du procédé de coagulation. Aussi parle-t-on de caoutchouc naturel de fond de tasse et de caoutchouc naturel de latex.

- Aussi existe-t-il des qualifications techniques du caoutchouc naturel comme la spécification
- 20 « Technically Specified Rubber » bien connue sous le sigle TSR : il s'agit par exemple de labels de « Standard Malaysian Rubber » et de « Standard Indonesian Rubber ». La spécification permet de classer le caoutchouc naturel en différents grades selon ses caractéristiques techniques qui résultent du procédé mis en œuvre pour récupérer le caoutchouc naturel depuis la récolte du latex d'hévéa jusqu'aux opérations de séchage du caoutchouc naturel.
- 25 Parmi les caractéristiques techniques figure la coloration du caoutchouc naturel. Il peut être recherché une très faible coloration du caoutchouc naturel pour certaines applications, comme par exemple les semelles de caoutchouc. Pour qualifier le niveau de coloration du caoutchouc naturel, il est utilisé une échelle, l'échelle de Lovibond. Plus l'indice Lovibond est faible, moins le caoutchouc naturel est de couleur sombre.
- 30 L'origine de la coloration sombre du caoutchouc naturel n'est pas connue de manière certaine, notamment en raison de la complexité de la composition chimique du latex d'hévéa. Néanmoins, elle serait attribuée en partie à une action enzymatique sur des composés phénoliques présents dans le latex, à la présence dans le latex de pigments comme des caroténoïdes, à une contamination du latex par des bactéries. Il s'ensuit que le
- 35 caoutchouc naturel est généralement de couleur sombre caractérisée par un indice Lovibond d'au moins 8, comme c'est le cas notamment des caoutchoucs naturels de fond de tasse. Il est connu de diminuer l'indice Lovibond des caoutchoucs naturels de latex en ajoutant au latex avant de provoquer sa coagulation un agent de blanchiment. Il est alors obtenu un

caoutchouc naturel de latex avec des indices Lovibond d'au plus 6, connu sous le grade TSR L, en particulier TSR 5L.

La Demanderesse a mis au point un procédé qui permet de manière surprenante de réduire l'indice Lovibond des caoutchoucs naturels de fond de tasse et de produire notamment des
5 caoutchoucs naturels de fond de tasse ayant un indice Lovibond comparable à celui d'un grade TSR L, tel que TSR 5L ou TSR 3L.

Ainsi un premier objet de l'invention est un procédé de préparation d'un caoutchouc naturel de fond de tasse qui comprend l'extrusion d'un mélange d'un coagulum de caoutchouc naturel de fond de tasse et d'un agent de blanchiment du caoutchouc naturel dans une
10 machine à vis sans fin équipée d'un fourreau, dans lequel tourne la vis, et d'une filière à trous en bout de vis, procédé dans lequel :

a) le mélange formé du coagulum et de l'agent de blanchiment est comprimé à une température supérieure ou égale à 110°C et inférieure ou égale à 210°C dans le fourreau,
b) une détente éclair adiabatique à une pression différentielle supérieure ou égale à 30 bars
15 est réalisée en sortie de filière.

L'invention concerne aussi un caoutchouc naturel de fond de tasse présentant un indice Lovibond inférieur à 5.5, susceptible d'être obtenu par le procédé conforme à l'invention.

Description

Tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout
20 intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b). Sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse.

La machine utilisée à l'étape a) est typiquement une extrudeuse, machine à vis sans fin qui
25 comprend une entrée de matière dite trémie, un corps formé d'un cylindre (également appelé fourreau) dans lequel tourne une vis (une ou plusieurs) sans fin et une tête qui sert de support à une filière. Cette machine permet d'appliquer un séchage mécanique ou un séchage thermo-mécanique à un produit imbibé d'un liquide à éliminer par séchage. Le séchage mécanique permet l'élimination du liquide par des forces purement mécaniques
30 (pressage, essorage, ...). Il peut se réaliser par simple transfert de quantité de mouvement et éventuellement sans transfert thermique. Le séchage thermo-mécanique est réalisé par échauffement communiqué au produit à sécher par dégradation de l'énergie mécanique. L'eau incluse dans le produit à sécher se trouve à l'état liquide sous pression et à haute température. Une libération des contraintes jusqu'alors exercées sur le caoutchouc naturel
35 dans le fourreau a lieu en sortie de filière par la suppression de la compression, ce qui permet la détente éclair adiabatique en sortie de filière. A la sortie de la filière, la détente produite permet aussi de flasher l'humidité et le cas échéant, selon la viscosité du produit, de fragmenter le produit.

L'extrudeuse utile aux besoins de l'invention peut être une extrudeuse disponible sur le marché, notamment celles commercialisées par les sociétés Anderson, FOM et Welding, comme par exemple l'Expander d'Anderson, l'Extruder Dryer de FOM, le VCU de Welding. L'extrudeuse utile aux besoins de l'invention pour l'un quelconque des modes de réalisation
5 de l'invention est de préférence une extrudeuse monovis.

Des variantes d'extrudeuses sont préférentielles en ce qu'elles permettent en sortie de filière d'atteindre des débits plus élevés en coagulum ou de favoriser la détente adiabatique. Une telle variante préférentielle est une extrudeuse dont le fourreau présente dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse un (un ou plusieurs) moyen d'évacuation de l'eau (eau libre,
10 sous forme liquide). Comme moyen d'évacuation, on peut citer des rainures dans l'épaisseur du fourreau qui débouchent sur la surface intérieure du fourreau, une ou plusieurs ouvertures dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse, ouverture qui permet d'évacuer l'eau hors du fourreau. Ces ouvertures peuvent se présenter sous la forme de fente, de grille, de trou circulaire. La zone d'alimentation est la zone qui se trouve sous l'ouverture de
15 la trémie.

Le coagulum utile aux besoins de l'invention est un fond de tasse, auquel cas le caoutchouc naturel est un caoutchouc naturel de fond de tasse. Dans la présente demande, on entend par latex de caoutchouc naturel le latex issu de la saignée de l'hévéa.

Pour préparer le mélange formé du coagulum et de l'agent de blanchiment, il est utilisé
20 typiquement un coagulum de caoutchouc naturel dit humide, car il est imbibé d'eau qui provient notamment des eaux de lavage résultant des opérations de lavage du coagulum telles que les opérations de décontamination, généralement conduites en piscine sous eau. Le coagulum est de préférence un coagulum qui a subi des opérations de lavage. Le coagulum humide utilisé dans le procédé conforme à l'invention et introduit dans le
25 fourreau par l'intermédiaire d'une trémie qui équipe la machine à vis sans fin est un coagulum qui contient de préférence plus de 5% en masse d'eau, notamment entre 5% et 40% en masse d'eau, plus préférentiellement entre 8% et 30% en masse d'eau, encore plus préférentiellement entre 10% et 30% en masse d'eau. Le pourcentage en eau est calculé par rapport à la masse totale de coagulum humide.

30 Le coagulum humide peut se trouver sous la forme de granulés communément appelés crumbs ou de crêpes. De préférence, le coagulum humide se présente sous la forme de granulés (en anglais « crumbs »), notamment pour faciliter son introduction dans l'extrudeuse par la trémie. De manière plus préférentielle, le coagulum humide est mis sous la forme de granulés avant son utilisation dans le procédé.

35 De préférence, le coagulum utilisé dans l'étape a) est typiquement un coagulum qui a subi un travail de décontamination qui se décompose généralement en deux étapes, la décontamination primaire et la décontamination secondaire. Le coagulum recueilli après la saignée de l'hévéa contient très souvent des contaminants plus ou moins gros, tels que des

feuilles, des brindilles, du sable et autres débris qui viennent contaminer le coagulum au cours de la récolte. Pour mener à bien la décontamination primaire qui a pour but d'éliminer les objets les plus gros, le coagulum est traditionnellement coupé et lavé dans des piscines d'eau. Dans la décontamination secondaire qui permet d'éliminer les contaminants les plus fins, le coagulum est traditionnellement déchiqueté, puis lavé à l'eau dans des piscines, ensuite acheminé par exemple dans des crêpeuses et shredders. La décontamination peut comprendre une étape de filtration du coagulum, notamment sous pression, par exemple dans un dispositif particulier qui comprend une extrudeuse et un moyen de filtration adapté et installé en sortie de l'extrudeuse. On peut par exemple se référer au procédé de filtration décrit dans la demande de brevet WO 2016162645 A2 ou à celui décrit dans la demande de brevet WO 2018224773 A1. Un tel procédé permet d'éliminer les contaminants de taille supérieure à 1 mm, avantageusement supérieure à 500 μm (0.5 mm), plus avantageusement supérieure à 100 μm (0.1 mm).

Lorsque le coagulum est décontaminé, le coagulum subit préférentiellement une étape de filtration avant son utilisation dans le procédé conforme à l'invention, auquel cas le coagulum est un coagulum décontaminé par une étape de filtration.

Les agents de blanchiment du caoutchouc naturel sont typiquement des sels de bisulfites ou de métabisulfites. Les bisulfites et les métabisulfites sont préférentiellement des sels d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, tels que le sodium, le potassium et le magnésium. On peut citer par exemple le sulfite de sodium, le sulfite de potassium et le sulfite de magnésium respectivement de formule NaHSO_3 , KHSO_3 , $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$, le métabisulfite de sodium, le métabisulfite de potassium et le métabisulfite de magnésium respectivement de formule $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$, MgS_2O_5 .

Comme agents de blanchiment peuvent aussi convenir des thiols ou mercaptans tels que le 4-méthylbenzénethiol, le 4 tert-butylbenzénethiol, le xylolmercaptan ou leurs sels, notamment les thiolates d'un métal alcalin ou alcalino-terreux comme le-4-méthylbenzénethiolate de sodium, connus pour diminuer la teinte des latex de caoutchouc naturel.

L'agent de blanchiment peut être aussi un mélange d'au moins deux agents de blanchiment.

De préférence, l'agent de blanchiment est un sel de bisulfite, un sel de métabisulfite ou leur mélange. De manière plus préférentielle, l'agent de blanchiment est un bisulfite d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux ou un métabisulfite d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux ou bien leur mélange. De manière encore plus préférentielle, l'agent de blanchiment est un métabisulfite d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux ou leur mélange, comme le métabisulfite de sodium, le métabisulfite de potassium ou le métabisulfite de magnésium ou encore un mélange d'au moins deux d'entre eux.

La quantité de l'agent de blanchiment introduite dans le coagulum est ajustée par l'homme du métier pour obtenir la coloration souhaitée du caoutchouc naturel. Elle peut varier dans

une large gamme. Préférentiellement, l'agent de blanchiment est utilisé à un taux allant de 0.5 à 20 grammes de l'agent de blanchiment par kilogramme de caoutchouc naturel sec, préférentiellement de 2 à 10 grammes de l'agent de blanchiment par kilogramme de caoutchouc naturel sec. Conformément aux spécifications du caoutchouc naturel bien
5 connues de l'homme du métier, un caoutchouc naturel est considéré comme sec lorsqu'il contient moins de 0.8% d'humidité.

Selon une première alternative de l'invention, le mélange formé du coagulum et de l'agent de blanchiment est préparé typiquement lors d'une étape préalable à l'étape a). Selon ce mode de réalisation, l'étape a) est préférentiellement précédée d'une étape de trempage
10 d'un coagulum humide de caoutchouc naturel dans une solution aqueuse de l'agent de blanchiment ou d'une étape d'arrosage d'un coagulum humide de caoutchouc naturel par une solution aqueuse de l'agent de blanchiment pour préparer le mélange formé du coagulum et de l'agent de blanchiment. Lorsque l'étape a) est précédée d'une étape d'arrosage, le coagulum humide de caoutchouc naturel est arrosé de préférence avec une
15 solution aqueuse de l'agent de blanchiment à raison de 1 à 3 litres de solution par kilogramme de caoutchouc naturel sec, sachant que la solution a une concentration allant de 5 à 200 grammes, préférentiellement de 20 à 100 grammes de l'agent de blanchiment par litre de solution. Selon cette première alternative, la machine à vis sans fin est alimentée typiquement avec le coagulum humide de caoutchouc naturel imbibé de l'agent de
20 blanchiment par une trémie équipant la machine à vis sans fin.

Selon une deuxième alternative de l'invention, l'agent de blanchiment est injecté dans le coagulum dans le fourreau de la machine à vis sans fin par l'intermédiaire d'un dispositif d'injection qui équipe le fourreau et qui comprend un ou plusieurs orifices débouchant dans le fourreau. Typiquement, la machine à vis sans fin est alimentée avec un coagulum humide
25 de caoutchouc naturel et on introduit en continu l'agent de blanchiment dans le coagulum en injectant l'agent de blanchiment dans le fourreau de l'extrudeuse. De préférence, l'agent de blanchiment est injecté sous la forme d'une solution aqueuse. La concentration de la solution aqueuse en l'agent de blanchiment peut varier dans une large gamme et elle est ajustée par l'homme du métier en fonction de la solubilité de l'agent de blanchiment, de la
30 quantité visée de l'agent de blanchiment à ajouter au caoutchouc naturel. Par exemple, elle peut varier sur une plage allant de 50 g/L à 500 g /L d'agent de blanchiment par litre de solution.

Pour permettre l'injection de l'agent de blanchiment dans le fourreau, l'extrudeuse utile aux besoins de l'invention est équipée d'un dispositif d'injection qui comprend un ou plusieurs
35 orifices débouchant dans le fourreau. Les orifices dits points d'injection sont localisés de préférence en aval de la zone d'alimentation, préférentiellement dans une zone de compression en aval de la zone d'alimentation. L'injection en aval de la zone d'alimentation limite, voire supprime la part de l'agent de blanchiment qui ne serait pas incorporé dans le caoutchouc naturel, ce qui a pour effet d'augmenter l'efficacité du procédé. La localisation

des points d'injection dans la zone de compression permet d'augmenter encore davantage l'efficacité du procédé en assurant une bonne incorporation de l'agent de blanchiment dans le caoutchouc naturel et un temps de contact suffisant entre l'agent de blanchiment et le caoutchouc naturel avant la détente adiabatique.

- 5 De préférence, les points d'injection sont situés à l'extrémité radialement intérieure des doigts qui sont portés par le fourreau et qui s'étendent radialement vers l'intérieur du fourreau relativement à l'axe de rotation de la vis. En d'autres termes, chaque point d'injection est situé à l'extrémité radialement intérieure d'un doigt qui est porté par le fourreau et qui s'étend radialement vers l'intérieur du fourreau relativement à l'axe de rotation de la vis. Cette localisation des points d'injection permet d'assurer aussi une incorporation efficace de l'agent de blanchiment au cœur du caoutchouc naturel et contribue à une bonne répartition de l'agent de blanchiment dans le caoutchouc naturel.

- De manière plus préférentielle, les points d'injection sont situés dans des doigts portés par le fourreau et s'étendant radialement vers l'intérieur du fourreau relativement à l'axe de rotation de la vis, de tels doigts étant disposés dans la zone de compression. Cette localisation des points d'injection permet d'augmenter encore davantage l'efficacité du procédé en alliant les bénéfices apportés par la localisation dans les doigts et la localisation dans la zone de compression.

- Selon un mode de réalisation de l'invention, le fourreau porte un seul doigt s'étendant radialement vers l'intérieur du fourreau relativement à l'axe de rotation de la vis et à l'extrémité radialement intérieure duquel est localisé un point d'injection, sachant que le fourreau peut porter d'autres doigts s'étendant radialement vers l'intérieur du fourreau relativement à l'axe de rotation de la vis et à l'extrémité desquels il n'y a pas de point d'injection. Ces autres doigts favorisent le malaxage du caoutchouc naturel dans le fourreau et aident à mélanger le caoutchouc naturel et l'agent de blanchiment.

- Typiquement, la pression au point d'injection, notamment à l'extrémité radialement intérieure du doigt, est supérieure à 0 bar relatif, ce qui traduit la présence de matière (coagulum de caoutchouc) au point d'injection et permet d'assurer que l'agent de blanchiment est bien injecté au sein du caoutchouc naturel. Une injection de l'agent de blanchiment dans un espace du fourreau non rempli de caoutchouc naturel pourrait entraîner une perte d'efficacité du procédé. En effet, l'injection dans un espace vide favorise le risque d'entraînement d'une partie de l'agent de blanchiment avec les eaux extraites du coagulum. Pour améliorer encore davantage l'efficacité du procédé, la pression au point d'injection est de préférence supérieure à la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de celle du point d'injection. La température du point d'injection est déterminée par la température à l'intérieur du fourreau.

Dans l'étape a), le mélange formé du coagulum et de l'agent de blanchiment est comprimé dans le fourreau de l'extrudeuse. Cette compression est utile pour soumettre

ultérieurement le caoutchouc naturel à une détente adiabatique. La pression à laquelle est comprimé le mélange doit être suffisante pour permettre une détente adiabatique à une pression différentielle d'au moins 30 bars. A la pression utile aux besoins de l'invention pour réaliser la compression, le mélange est porté à l'étape a) à une température allant de 110°C à 210°C. Dans une machine à vis sans fin comme une extrudeuse, le travail mécanique sous forte pression s'accompagne d'un échauffement de la matière caoutchouteuse du coagulum, ce qui a pour effet d'augmenter la température du coagulum. De préférence, le mélange est comprimé à l'étape a) à une température allant de 120°C à 150°C. Pour atteindre les températures utiles aux besoins de l'invention, des calories peuvent être aussi apportées en chauffant l'intérieur de la machine à vis tel que la vis ou le fourreau de l'extrudeuse par l'intermédiaire d'un système de chauffage comme une double enveloppe, des résistances chauffantes.

La détente adiabatique réalisée à l'étape b) est caractérisée de détente éclair en ce qu'elle permet au caoutchouc naturel de passer d'un état comprimé à un état non comprimé de façon quasi immédiate, typiquement en un temps inférieur à la seconde. Elle est réalisée à une pression différentielle supérieure ou égale à 30 bars ou à une pression différentielle supérieure à 100 bars. Selon une première variante, la pression différentielle à l'étape b) est d'au plus 100 bars, en particulier comprise entre 30 et 80 bars, plus particulièrement entre 30 et 70 bars. Selon une deuxième variante, la pression différentielle est supérieure à 100 bars, voire même d'au moins 120 bars ou 150 bars. La deuxième variante présente l'avantage de réduire aussi le taux d'azote dans le caoutchouc naturel.

La détente étant adiabatique, la détente se produit à la température à laquelle a été réalisée la compression. En fin de détente, le coagulum est généralement à la pression atmosphérique et son taux d'humidité est réduit, notamment à une teneur inférieure à 5%, de préférence à une teneur inférieure à 3%. En sortie de filière, le caoutchouc naturel peut être découpé, puis conditionné ou alternativement découpé, séché davantage, puis conditionné.

Le caoutchouc naturel peut être découpé en sortie de filière par un moyen qui est apte à découper le caoutchouc naturel et qui est disposé en aval de la filière. Le moyen apte à découper le caoutchouc naturel peut être un couteau ou un granulateur, de préférence un granulateur.

De préférence, le caoutchouc naturel récupéré en sortie de filière est séché par un séchage complémentaire pour réduire davantage son taux d'humidité résiduelle, notamment à un taux inférieur à 0.8%. Avant le séchage complémentaire, le caoutchouc naturel est avantageusement découpé en sortie de filière par un moyen qui est apte à découper le caoutchouc naturel et qui est disposé en aval de la filière. Le moyen apte à découper le caoutchouc naturel peut être un couteau ou un granulateur, de préférence un granulateur. L'état divisé sous lequel se trouve le caoutchouc naturel après avoir été découpé permet de rendre le séchage complémentaire plus performant.

Le temps de séchage est ajusté par l'homme du métier en fonction de la température de séchage et en fonction de la teneur en eau résiduelle dans le caoutchouc naturel à l'issue de l'étape b). Il est préférable d'appliquer un temps de séchage le plus court possible pour préserver la structure des chaînes polyisoprène du caoutchouc naturel et ses propriétés.

- 5 C'est pourquoi, un temps de séchage inférieur à 10 minutes est recommandé et préféré. Pour obtenir un caoutchouc naturel contenant moins de 0.8% d'eau et considéré comme sec avec des temps de séchage aussi courts, le séchage est préférentiellement un séchage par convection. Tout moyen connu pour sécher par convection peut convenir. En particulier est préféré un lit fluidisé tel qu'un tamis vibrant à air chaud, dispositif connu et
- 10 conventionnellement utilisé dans les procédés de fabrication de caoutchoucs synthétiques. Avantageusement, le caoutchouc naturel récupéré en sortie de filière est séché par un séchage complémentaire, de préférence par convection, de manière préférentielle au moyen d'un lit fluidisé, de manière plus préférentielle au moyen d'un tamis vibrant à air chaud. Le séchage par convection est réalisé de préférence sous air. Le séchage par
- 15 convection sous air peut se faire à une température allant de 90°C à 180°C, de préférence à une température allant de 90°C à 130°C, notamment de 110°C à 130°C.

- Selon un mode de réalisation particulier et préférentiel de l'invention, le procédé comprend en outre une étape au cours de laquelle est ajouté un stabilisant de viscosité au coagulum, notamment avant l'étape a) ou avant l'étape b), auquel cas le caoutchouc naturel obtenu
- 20 selon le procédé est un caoutchouc naturel dit stabilisé. Typiquement, le stabilisant de viscosité est ajouté à l'intérieur du fourreau selon une première variante ou à l'extérieur du fourreau avant l'étape a) selon une deuxième variante.

- Les stabilisants de viscosité pour stabiliser la viscosité du caoutchouc naturel sont bien connus de l'homme du métier du caoutchouc naturel. Ils permettent de réduire ou
- 25 supprimer la tendance du caoutchouc naturel à durcir au stockage. A titre de stabilisant de viscosité utile aux besoins de l'invention peut convenir tout composé connu pour stabiliser la viscosité du caoutchouc naturel. On peut citer par exemple l'hydroxylamine, ses sels, les hydroxyalkylamines, leurs sels, le semicarbazide, la dimédone, les composés ayant une fonction triazole et les composés ayant une fonction hydrazide. De préférence, le stabilisant
- 30 de viscosité est la dimédone ou un composé dérivé de l'ammoniac choisi parmi les composés de formule XNH_2 et leurs sels, où X est un groupe choisi parmi les groupes hydroxyle et hydroxyalkyle en C_1-C_4 ou un mélange de ces composés. Le sel peut être un sel d'acide faible de composés de formule XNH_2 ou un sel d'acide fort de composés de formule XNH_2 éventuellement neutralisé avec une base forte. Pour la neutralisation avec une base forte,
- 35 on peut par exemple se référer à la description de la demande de brevet WO 2017085109. De manière plus préférentielle, le stabilisant de viscosité est le sulfate d'hydroxylamine ou le sulfate d'hydroxylamine neutralisé avec la soude, très avantageusement le sulfate d'hydroxylamine.

Selon la première variante, le stabilisant de viscosité est introduit dans le fourreau de l'extrudeuse par l'intermédiaire d'un dispositif d'injection qui comprend un ou plusieurs orifices débouchant dans le fourreau. Le dispositif d'injection destiné à injecter le stabilisant de viscosité a typiquement les caractéristiques du dispositif d'injection décrit pour l'injection de l'agent de blanchiment. Les conditions de pression et de température d'injection sont également identiques à celles décrites pour l'injection de l'agent de blanchiment. De préférence, le stabilisant de viscosité est injecté sous la forme d'une solution aqueuse. Le stabilisant de viscosité est réparti au sein du caoutchouc naturel sous l'effet des forces mécaniques exercées dans le fourreau pendant le fonctionnement de l'extrudeuse. Il est supposé que le stabilisant de viscosité réagit avec le caoutchouc naturel dans le fourreau sous l'effet des calories apportée par le malaxage et éventuellement par un système de chauffage de l'intérieur de la machine à vis comme une double enveloppe ou des résistances chauffantes.

Selon la deuxième variante, l'ajout du stabilisant de viscosité réalisé à l'extérieur du fourreau avant l'étape a) se fait typiquement par trempage du coagulum humide dans le stabilisant de viscosité ou par arrosage du coagulum humide par le stabilisant de viscosité. Le stabilisant de viscosité est généralement utilisé en solution, typiquement aqueuse, pour les opérations de trempage ou d'arrosage. Pour faciliter la mise en contact du coagulum humide avec le stabilisant de viscosité, notamment par trempage ou par arrosage, le coagulum humide se présente de préférence sous la forme de granulés et est avantageusement décontaminé, notamment par une étape de filtration comme décrite précédemment. Lorsque l'ajout est réalisé par une étape d'arrosage, le coagulum humide est arrosé de préférence avec une solution aqueuse de stabilisant de viscosité à raison de 1 litre à 3 litres de solution par kilogramme de caoutchouc naturel (matière sèche caoutchouteuse), sachant que la solution a une concentration allant de 2 grammes à 30 grammes de stabilisant par litre de solution.

Lorsqu'un stabilisant de viscosité est ajouté avant l'étape a) du procédé conforme à l'invention, le coagulum destiné à alimenter la machine à vis sans fin dans l'étape a) du procédé conforme à l'invention est un coagulum qui contient alors un stabilisant de viscosité.

La quantité de stabilisant de viscosité ajouté au caoutchouc naturel selon la première variante ou la deuxième variante est ajustée par l'homme du métier pour obtenir la stabilisation souhaitée de la viscosité du caoutchouc naturel. Elle peut varier dans une large gamme selon la nature chimique du stabilisant de viscosité. Elle peut varier dans un domaine allant de 2.4 mmoles à 24 mmoles, plus préférentiellement de 6 mmoles à 24 mmoles, encore plus préférentiellement de 8 mmoles à 18 mmoles équivalent de dimédone ou équivalent de XNH_2 par kilogramme de caoutchouc naturel.

Le caoutchouc naturel, autre objet de l'invention, est un caoutchouc naturel de fond de tasse présentant un indice Lovibond inférieur à 5.5, préférentiellement inférieur ou égal à 5, plus préférentiellement inférieur ou égal à 4. De préférence, le caoutchouc naturel de fond

de tasse a un indice Lovibond supérieur à 3. En particulier, le caoutchouc naturel de fond de tasse a un indice Lovibond supérieur à 3 et inférieur ou égal à 5, préférentiellement inférieur ou égal à 4. Le caoutchouc naturel de fond de tasse conforme à l'invention peut être préparé selon le procédé conforme à l'invention dans lequel le coagulum humide de caoutchouc naturel provient d'un coagulum de fond de tasse. De préférence, le caoutchouc naturel selon l'invention présente un indice de rétention de plasticité supérieur à 70, avantageusement supérieur à 80, et une viscosité Mooney ML(1+4) à 100°C inférieure à 75, préférentiellement comprise entre 50 et 75, plus préférentiellement comprise entre 50 et 70.

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, le caoutchouc naturel de fond de tasse est dépourvu d'impuretés de taille supérieure à 0.5 mm. Un tel caoutchouc naturel peut être préparé par un mode de réalisation particulièrement préférentiel du procédé conforme à l'invention qui met en œuvre une étape de décontamination du coagulum humide en utilisant une extrudeuse et un moyen de filtration adapté et installé en sortie de l'extrudeuse comme décrit précédemment. Alternativement, la décontamination du coagulum humide peut se faire également de manière bien connue par des lavages du coagulum mis sous la forme de granulés, ces opérations de lavage réalisées dans des piscines d'eau étant réitérées plusieurs fois.

Selon un autre mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, le caoutchouc naturel de fond de tasse est un caoutchouc naturel stabilisé qui peut être préparé par un autre mode de réalisation particulièrement préférentiel du procédé conforme à l'invention qui met en œuvre un ajout d'un stabilisant de viscosité au coagulum comme décrit précédemment.

Avantageusement, le caoutchouc naturel de fond de tasse est dépourvu d'impuretés de taille supérieure à 0.5 mm et est un caoutchouc naturel stabilisé.

En résumé, l'invention est mise en œuvre avantageusement selon l'un quelconque des modes de réalisation suivants 1 à 45 :

Mode 1 : Procédé de préparation d'un caoutchouc naturel de fond de tasse qui comprend l'extrusion d'un mélange d'un coagulum de caoutchouc naturel de fond de tasse et d'un agent de blanchiment du caoutchouc naturel dans une machine à vis sans fin équipée d'un fourreau, dans lequel tourne la vis, et d'une filière à trous en bout de vis, procédé dans lequel :

- le mélange formé du coagulum et de l'agent de blanchiment est comprimé à une température supérieure ou égale à 110°C et inférieure ou égale à 210°C dans le fourreau,
- une détente éclair adiabatique à une pression différentielle supérieure ou égale à 30 bars est réalisée en sortie de filière.

Mode 2 : Procédé selon le mode 1 dans lequel l'agent de blanchiment est un sel de bisulfite, un sel de métabisulfite ou leur mélange.

Mode 3 : Procédé selon le mode 2 dans lequel le sel de bisulfite est un bisulfite d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux.

Mode 4 : Procédé selon le mode 2 dans lequel le sel de métabisulfite est un métabisulfite d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux.

- 5 Mode 5 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 2 dans lequel l'agent de blanchiment est le métabisulfite de sodium, le métabisulfite de potassium ou le métabisulfite de magnésium ou encore un mélange d'au moins deux d'entre eux.

- 10 Mode 6 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 5 dans lequel l'agent de blanchiment est utilisé à un taux allant de 0.5 à 20 grammes de l'agent de blanchiment par kilogramme de caoutchouc naturel sec.

Mode 7 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 6 dans lequel l'agent de blanchiment est utilisé à un taux allant de 2 à 10 grammes de l'agent de blanchiment par kilogramme de caoutchouc naturel sec.

- 15 Mode 8 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 7 dans lequel l'étape a) est précédée d'une étape de trempage d'un coagulum humide de caoutchouc naturel dans une solution aqueuse de l'agent de blanchiment ou d'une étape d'arrosage d'un coagulum humide de caoutchouc naturel par une solution aqueuse de l'agent de blanchiment pour préparer le mélange formé du coagulum et de l'agent de blanchiment.

- 20 Mode 9 : Procédé selon le mode 8 dans lequel le coagulum humide de caoutchouc naturel est arrosé avec une solution aqueuse de l'agent de blanchiment à raison de 1 à 3 litres de solution par kilogramme de caoutchouc naturel sec, la solution ayant une concentration allant de 5 à 200 grammes.

- 25 Mode 10 : Procédé selon le mode 8 ou 9 dans lequel le coagulum humide de caoutchouc naturel est arrosé avec une solution aqueuse de l'agent de blanchiment à raison de 1 à 3 litres de solution par kilogramme de caoutchouc naturel sec, la solution ayant une concentration allant de 20 à 100 grammes de l'agent de blanchiment par litre de solution.

- 30 Mode 11 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 7 dans lequel la machine à vis sans fin est alimentée avec un coagulum humide de caoutchouc naturel et l'agent de blanchiment est injecté dans le coagulum dans le fourreau par l'intermédiaire d'un dispositif d'injection qui équipe le fourreau et qui comprend un ou plusieurs orifices débouchant dans le fourreau.

Mode 12 : Procédé selon le mode 11 dans lequel l'agent de blanchiment est injecté sous la forme d'une solution aqueuse.

- 35 Mode 13 : Procédé selon l'un quelconque des modes 8 à 12 dans lequel le coagulum humide de caoutchouc naturel contient plus de 5% en masse d'eau.

Mode 14 : Procédé selon l'un quelconque des modes 8 à 13 dans lequel le coagulum humide de caoutchouc naturel contient entre 5 et 40% en masse d'eau.

Mode 15 : Procédé selon l'un quelconque des modes 8 à 14 dans lequel le coagulum humide de caoutchouc naturel contient entre 10 et 30% en masse d'eau.

- 5 Mode 16 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 15 dans lequel, la machine à vis sans fin comportant une zone d'alimentation, le ou les points d'injection sont localisés dans une zone de compression en aval de la zone d'alimentation de l'extrudeuse.

- 10 Mode 17 : Procédé selon le mode 16 dans lequel le ou les points d'injection sont situés à l'extrémité radialement intérieure de doigts qui sont portés par le fourreau et qui s'étendent radialement vers l'intérieur du fourreau relativement à l'axe de rotation de la vis.

Mode 18 : Procédé selon l'un quelconque des modes 16 à 17 dans lequel la pression au point d'injection est supérieure à 0 bar relatif.

- 15 Mode 19 : Procédé selon l'un quelconque des modes 16 à 18 dans lequel la pression au point d'injection est supérieure à la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de celle du point d'injection.

Mode 20 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 19 dans lequel le mélange formé du coagulum et de l'agent de blanchiment est comprimé à l'étape a) à une température allant de 120°C à 150°C.

- 20 Mode 21 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 20 dans lequel la pression différentielle à l'étape b) est d'au plus 100 bars.

Mode 22 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 21 dans lequel la pression différentielle à l'étape b) est comprise entre 30 et 80 bars.

Mode 23 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 22 dans lequel la pression différentielle à l'étape b) est comprise entre 30 et 70 bars.

- 25 Mode 24 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 23 dans lequel le caoutchouc naturel récupéré en sortie de filière est séché par un séchage complémentaire.

Mode 25 : Procédé selon le mode 24 dans lequel le séchage complémentaire est un séchage par convection.

- 30 Mode 26 : Procédé selon le mode 24 ou 25 dans lequel le séchage complémentaire est un séchage par convection sous air à une température allant de 90°C à 180°C.

Mode 27 : Procédé selon l'un quelconque des modes 24 à 26 dans lequel le séchage complémentaire est un séchage par convection sous air à une température allant de 110°C à 130°C.

Mode 28 : Procédé selon l'un quelconque des modes 24 à 27 dans lequel le séchage complémentaire est un séchage par convection au moyen d'un lit fluidisé.

Mode 29 : Procédé selon l'un quelconque des modes 24 à 28 dans lequel le séchage complémentaire est un séchage par convection au moyen d'un tamis vibrant à air chaud.

- 5 Mode 30 : Procédé selon l'un quelconque des modes 24 à 29 dans lequel, avant le séchage complémentaire, le caoutchouc naturel récupéré en sortie de filière est découpé par un moyen apte à découper le caoutchouc naturel et disposé en aval de la filière, de préférence un granulateur.

- 10 Mode 31 : Procédé selon l'un quelconque des modes 1 à 30, lequel procédé comprend une étape au cours de laquelle est ajouté un stabilisant de viscosité avant l'étape a) ou avant l'étape b).

Mode 32 : Procédé selon le mode 31 dans lequel le stabilisant de viscosité est l'hydroxylamine, ses sels, les hydroxyalkylamines, leurs sels, le semicarbazide, la dimédone, les composés ayant une fonction triazole et les composés ayant une fonction hydrazide.

- 15 Mode 33 : Procédé selon l'un quelconque des modes 31 à 32 dans lequel le stabilisant de viscosité est un composé dérivé de l'ammoniac choisi parmi les composés de formule XNH_2 et leurs sels, où X est un groupe choisi parmi les groupes hydroxyle et hydroxyalkyle en C_1-C_4 ou un mélange de ces composés.

- 20 Mode 34 : Procédé selon l'un quelconque des modes 31 à 33 dans lequel le stabilisant de viscosité est ajouté à un taux allant de 2.4 mmoles à 24 mmoles, préférentiellement de 6 mmoles à 24 mmoles, plus préférentiellement de 8 mmoles à 18 mmoles équivalent de dimédone ou équivalent de XNH_2 par kilogramme de caoutchouc naturel.

Mode 35 : Procédé selon l'un quelconque des modes 31 à 34, dans lequel le coagulum est un coagulum décontaminé par une étape de filtration.

- 25 Mode 36 : Caoutchouc naturel de fond de tasse présentant un indice Lovibond inférieur à 5.5.

Mode 37 : Caoutchouc naturel de fond de tasse selon le mode 36 présentant un indice Lovibond inférieur ou égal à 5.

- 30 Mode 38 : Caoutchouc naturel de fond de tasse selon le mode 36 présentant un indice Lovibond inférieur ou égal à 4.

Mode 39 : Caoutchouc naturel de fond de tasse selon l'un quelconque des modes 36 à 38 présentant un indice de rétention de plasticité supérieur à 70 et une viscosité Mooney $ML(1+4)$ à 100°C inférieure à 75.

Mode 40 : Caoutchouc naturel de fond de tasse selon le mode 39 présentant une viscosité Mooney ML(1+4) à 100°C comprise entre 50 et 75.

Mode 41 : Caoutchouc naturel de fond de tasse selon le mode 39 présentant une viscosité Mooney ML(1+4) à 100°C comprise entre 50 et 70.

- 5 Mode 42 : Caoutchouc naturel de fond de tasse selon l'un quelconque des modes 39 à 41 présentant un indice de rétention de plasticité supérieur à 80.

Mode 43 : Caoutchouc naturel de fond de tasse selon l'un quelconque des modes 36 à 42, lequel caoutchouc naturel est stabilisé.

- 10 Mode 44 : Caoutchouc naturel de fond de tasse selon l'un quelconque des modes 36 à 43, lequel caoutchouc naturel est dépourvu d'impuretés de taille supérieure à 0.5 mm.

Mode 45 : Caoutchouc naturel de fond de tasse selon l'un quelconque des modes 36 à 44, lequel caoutchouc naturel a un indice Lovibond supérieur à 3.

- 15 Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

Exemples

Taux d'humidité des caoutchoucs naturels :

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

- 30 Indice Lovibond :

L'indice dans l'échelle Lovibond est mesuré selon la méthode décrite par le document intitulé « RRIM TEST METHODS FOR STANDARD MALAYSIAN RUBBERS », *SMR Bull. No.7 Rubb. Res. Inst. Malaysia*, Edition révisée 1992 par Yu Tong, publiée et imprimée par the Rubber Research Institute of Malaysia, Partie B .10.

Viscosité Mooney :

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

Indice de rétention de plasticité :

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

Préparation d'un caoutchouc naturel NR1 selon un procédé non conforme à l'invention :

- On alimente une extrudeuse d'un coagulum de fond de tasse sous la forme de granulés ayant une teneur en eau de 25.8%. L'extrudeuse est une extrudeuse monovis, elle est équipée d'une filière à trous en bout de vis et d'un granulateur disposé en sortie de filière.
- 15 L'extrudeuse comporte une double enveloppe, son fourreau présente dans la zone d'alimentation des moyens d'évacuation d'eau (rainures, fentes, trous). La vitesse de la vis est de 150 tours/min, la pression est de 43 bars, la température du coagulum est de 132°C, la température et la pression étant mesurées par des capteurs positionnés au plus près de la filière, entre la filière et l'extrémité de la vis la plus proche de la filière. Sorti d'extrudeuse, le
- 20 coagulum sous la forme de granulés est séché sur un tamis vibrant à air chaud à une température de 110°C pendant environ 5 minutes. On récupère le caoutchouc naturel NR1.

Préparation d'un caoutchouc naturel NR2 selon un procédé non conforme à l'invention :

- Le même coagulum de départ que celui utilisé pour alimenter l'extrudeuse dans le procédé de fabrication de NR1, également sous la forme de granulés, a été séché selon un procédé
- 25 traditionnel classiquement utilisé pour la fabrication du grade TSR20, c'est-à-dire un séchage dans un tunnel sous air chaud à une température allant de 108°C à 125°C pendant 4h30 minutes. On récupère le caoutchouc naturel NR2.

Préparation d'un caoutchouc naturel NR3 selon un procédé non conforme à l'invention :

- On alimente une extrudeuse d'un coagulum de fond de tasse sous la forme de granulés ayant une teneur en eau de 15,3%. Le coagulum est un coagulum mûré 45 jours, c'est-à-dire un coagulum de fond de tasse qui a subi une maturation pendant 45 jours, la maturation étant un phénomène bien connu de l'homme du métier du caoutchouc naturel. Typiquement, le latex après s'être écoulé de l'hévéa dans la tasse coagule et est abandonné à lui-même pendant le temps de maturation.
- 30 L'extrudeuse est une extrudeuse monovis, elle est équipée d'une filière à trous en bout de vis et d'un granulateur disposé en sortie de filière. L'extrudeuse comporte une double enveloppe, son fourreau présente dans la zone d'alimentation des moyens d'évacuation d'eau. La vitesse de la vis est de 150 tour/min, la pression est de 51 bars, la température du coagulum est de 132°C, la température et la pression étant mesurées par des capteurs

positionnés au plus près de la filière, entre la filière et l'extrémité de la vis la plus proche de la filière. A la sortie de l'extrudeuse, on récupère le caoutchouc naturel sous la forme de granulés qui sont ensuite séchés sur un tamis vibrant à air chaud à une température de 110°C pendant environ 5 minutes.

- 5 Préparation d'un caoutchouc naturel NR4 selon un procédé non conforme à l'invention :
Le même coagulum de départ que celui utilisé pour alimenter l'extrudeuse dans le procédé de fabrication de NR3, également sous la forme de granulés, a été séché selon un procédé traditionnel classiquement utilisé pour la fabrication du grade TSR20, c'est-à-dire un séchage dans un tunnel sous air chaud à une température allant de 108°C à 125°C pendant 4h30
10 minutes. On récupère le caoutchouc naturel NR4.

Préparation d'un caoutchouc naturel NR5 selon un mode de réalisation du procédé conforme à l'invention :

- Le caoutchouc naturel NR5 est préparé selon un procédé qui se différencie du procédé de fabrication de NR1 en ce que le métabisulfite de sodium est ajouté au coagulum humide
15 avant son introduction dans l'extrudeuse selon les conditions suivantes. 20 kg de coagulum de caoutchouc naturel ayant une teneur en eau de 25.8% et étant sous la forme de granulés sont arrosés trois fois de suite par 10 litres d'une solution aqueuse de métabisulfite de sodium concentrée à 100 g/L. La teneur en impuretés dans le caoutchouc naturel NR5 est de 0.04%. La teneur en impuretés dans un caoutchouc naturel est bien connue dans le domaine
20 du caoutchouc naturel sous l'appellation « dirt content » qui fait référence à une méthode du Rubber Research Institute of Malaysia destinée aux caoutchoucs standards de Malaisie. Selon ce standard, la valeur de « dirt content » exprime le pourcentage d'impuretés dans le caoutchouc naturel qui ont une taille supérieure à 44 µm.

Préparation d'un caoutchouc naturel NR6 selon un mode de réalisation du procédé conforme à l'invention :

- Le caoutchouc naturel NR6 est préparé selon un procédé qui se différencie du procédé de fabrication de NR3 en ce que le métabisulfite de sodium est ajouté au coagulum humide avant son introduction dans l'extrudeuse selon les conditions suivantes. 20 kg de coagulum de caoutchouc naturel mûré 45 jours ayant une teneur en eau de 15,3% et étant sous la
30 forme de granulés sont arrosés trois fois de suite par 10 litres d'une solution aqueuse de métabisulfite de sodium concentrée à 100 g/L.

Préparation d'un caoutchouc naturel NR7 selon un mode de réalisation du procédé conforme à l'invention :

- Le caoutchouc naturel NR7 est préparé selon un procédé qui se différencie du procédé de fabrication de NR1 en ce que le métabisulfite de sodium et le sulfate d'hydroxylamine sont ajoutés au coagulum humide avant son introduction dans l'extrudeuse selon les conditions
35 suivantes. 20 kg de coagulum de caoutchouc naturel ayant une teneur en eau de 25.8% et étant sous la forme de granulés sont arrosés trois fois de suite par 10 litres d'une solution

aqueuse de métabisulfite de sodium et de sulfate d'hydroxylamine de concentration respective de 100 g/L et 15 g/L.

Préparation d'un caoutchouc naturel NR8 selon un mode de réalisation du procédé conforme à l'invention :

- 5 Le caoutchouc naturel NR8 est préparé selon un procédé qui se différencie du procédé de fabrication de NR3 en ce que le métabisulfite de sodium est ajouté au coagulum humide avant son introduction dans l'extrudeuse selon les conditions suivantes. 20 kg de coagulum de caoutchouc naturel mûré 45 jours ayant une teneur en eau de 15,3% et étant sous la forme de granulés sont arrosés trois fois de suite par 10 litres d'une solution aqueuse de métabisulfite de sodium et de sulfate d'hydroxylamine de concentration respective de 100 g/L et 15 g/L.

Préparation d'un caoutchouc naturel NR9 selon un mode de réalisation du procédé conforme à l'invention :

- 15 Le caoutchouc naturel NR9 est préparé selon un procédé qui se différencie du procédé de fabrication de NR1 en ce que le métabisulfite de sodium est injecté en continu dans l'extrudeuse selon le mode opératoire suivant et en ce que le séchage du caoutchouc naturel par convection est réalisé à 120°C. L'extrudeuse est également équipée de trous pour injecter le métabisulfite de sodium. Un doigt selon l'invention est utilisé pour l'injection du métabisulfite de sodium et d'autres doigts sont installés entre le point d'injection et la filière pour favoriser le mélangeage entre le métabisulfite de sodium et le caoutchouc naturel. La vitesse de la vis est de 150 tours/min, la pression au point d'injection de la solution de métabisulfite de sodium est de 14,5 bars, la température du coagulum au point d'injection est de 82°C. On procède en continu à l'injection d'une solution aqueuse de métabisulfite de sodium préparée à 500 grammes de métabisulfite de sodium par litre de solution dans l'extrudeuse au point d'injection. Une quantité massique de métabisulfite de sodium par rapport au caoutchouc naturel sec, à raison de 1 partie en poids de métabisulfite de sodium pour 100 parties en poids de caoutchouc naturel sec, est injectée en continu dans l'extrudeuse. A la sortie de l'extrudeuse, on récupère le caoutchouc naturel sous la forme de granulés qui sont ensuite séchés sur un tamis vibrant à air chaud à une température de 120°C pendant environ 5 minutes. Le même coagulum de départ que celui utilisé pour alimenter l'extrudeuse dans le procédé de fabrication de NR1 a été utilisé sous la forme de granulés.

Préparation d'un caoutchouc naturel NR10 selon un mode de réalisation du procédé conforme à l'invention :

- 35 Le caoutchouc naturel NR10 est préparé selon un procédé qui se différencie du procédé de fabrication de NR3 en ce que le métabisulfite de sodium est injecté en continu dans l'extrudeuse selon le mode opératoire suivant et en ce que le séchage du caoutchouc naturel par convection est réalisé à 120°C. L'extrudeuse est également équipée de trous pour injecter le métabisulfite de sodium. Un doigt selon l'invention est utilisé pour l'injection du

métabisulfite de sodium et d'autres doigts sont installés entre le point d'injection et la filière pour favoriser le mélangeage entre le métabisulfite de sodium et le caoutchouc naturel. La vitesse de la vis est de 150 tours/min, la pression au point d'injection de la solution de métabisulfite de sodium est de 1,2 bars, la température du coagulum au point d'injection est de 91°C. On procède en continu à l'injection d'une solution aqueuse de métabisulfite de sodium préparé à 500 grammes de métabisulfite de sodium par litre de solution dans l'extrudeuse au point d'injection. Une quantité massique de métabisulfite de sodium par rapport au caoutchouc naturel sec, à raison de 1 partie en poids de métabisulfite de sodium pour 100 parties en poids de caoutchouc naturel sec, est injectée en continu dans l'extrudeuse. A la sortie de l'extrudeuse, on récupère le caoutchouc naturel sous la forme de granulés qui sont ensuite séchés sur un tamis vibrant à air chaud à une température de 120°C pendant environ 5 minutes. Comme pour la fabrication de NR3, le coagulum est un coagulum mûré 45 jours ayant une teneur en eau de 15,3% et étant sous la forme de granulés.

15 Préparation d'un caoutchouc naturel NR11 selon un mode de réalisation du procédé conforme à l'invention :

Le caoutchouc naturel NR11 est préparé selon un procédé qui se différencie du procédé de fabrication de NR1 en ce que le métabisulfite de sodium est injecté en continu dans l'extrudeuse selon le mode opératoire suivant et en ce que le séchage du caoutchouc naturel par convection est réalisé à 120°C. L'extrudeuse est également équipée de trous pour injecter le métabisulfite de sodium. Un doigt selon l'invention est utilisé pour l'injection du métabisulfite de sodium et d'autres doigts sont installés entre le point d'injection et la filière pour favoriser le mélangeage entre le métabisulfite de sodium et le caoutchouc naturel. La vitesse de la vis est de 150 tours/min, la pression au point d'injection de la solution de métabisulfite de sodium est de 18,6 bars, la température du coagulum au point d'injection est de 82°C. On procède en continu à l'injection d'une solution aqueuse de métabisulfite de sodium préparé à 500 grammes de métabisulfite de sodium par litre de solution dans l'extrudeuse au point d'injection. Une quantité massique de métabisulfite de sodium par rapport au caoutchouc naturel sec, à raison de 1 partie en poids de métabisulfite de sodium pour 100 parties en poids de caoutchouc naturel sec, est injectée en continu dans l'extrudeuse. A la sortie de l'extrudeuse, on récupère le caoutchouc naturel sous la forme de granulés qui sont ensuite séchés sur un tamis vibrant à air chaud à une température de 120°C pendant environ 5 minutes. Le même coagulum de départ que celui utilisé pour alimenter l'extrudeuse dans le procédé de fabrication de NR1 a été utilisé sous la forme de granulés.

35 Préparation d'un caoutchouc naturel NR12 selon un mode de réalisation du procédé conforme à l'invention :

Le caoutchouc naturel NR12 est préparé selon un procédé qui se différencie du procédé de fabrication de NR3 en ce que le métabisulfite de sodium est injecté en continu dans l'extrudeuse selon le mode opératoire suivant et en ce que le séchage du caoutchouc naturel

par convection est réalisé à 120°C. L'extrudeuse est également équipée de trous pour injecter le métabisulfite de sodium. Un doigt selon l'invention est utilisé pour l'injection du métabisulfite de sodium et d'autres doigts sont installés entre le point d'injection et la filière pour favoriser le mélangeage entre le métabisulfite de sodium et le caoutchouc naturel. La

5 vitesse de la vis est de 150 tours/min, la pression au point d'injection de la solution de métabisulfite de sodium est de 4,5 bars, la température du coagulum au point d'injection est de 92°C. On procède en continu à l'injection d'une solution aqueuse de métabisulfite de sodium préparé à 500 grammes de métabisulfite de sodium par litre de solution dans

10 l'extrudeuse au point d'injection. Une quantité massique de métabisulfite de sodium par rapport au caoutchouc naturel sec, à raison de 1 partie en poids de métabisulfite de sodium pour 100 parties en poids de caoutchouc naturel sec, est injectée en continu dans l'extrudeuse. A la sortie de l'extrudeuse, on récupère le caoutchouc naturel sous la forme de

granulés qui sont ensuite séchés sur un tamis vibrant à air chaud à une température de 120°C pendant environ 5 minutes. Comme pour la fabrication de NR3, le coagulum est un

15 coagulum mûré 45 jours ayant une teneur en eau de 15,3% et étant sous la forme de granulés.

Préparation d'un caoutchouc naturel NR13 selon un procédé non conforme à l'invention :

Le caoutchouc naturel NR13 est préparé selon un procédé qui se différencie du procédé de fabrication de NR2 en ce que le métabisulfite de sodium, est ajouté au coagulum humide

20 avant son introduction dans le séchoir selon les conditions suivantes. 20 kg de coagulum de caoutchouc naturel ayant une teneur en eau de 25.8% et étant sous la forme de granulés sont arrosés trois fois de suite par 10 litres d'une solution aqueuse de métabisulfite de sodium concentrée à 50 g/L.

Préparation d'un caoutchouc naturel NR14 selon un procédé non conforme à l'invention :

Le caoutchouc naturel NR14 est préparé selon un procédé qui se différencie du procédé de fabrication de NR2 en ce que le métabisulfite de sodium et le sulfate d'hydroxylamine, sont

25 ajoutés au coagulum humide avant son introduction dans le séchoir selon les conditions suivantes. 20 kg de coagulum de caoutchouc naturel ayant une teneur en eau de 25.8% et étant sous la forme de granulés sont arrosés trois fois de suite par 10 litres d'une solution

30 aqueuse de métabisulfite de sodium et de sulfate d'hydroxylamine de concentration respective de 50 g/L et 15 g/L.

Préparation d'un caoutchouc naturel NR15 selon un procédé non conforme à l'invention :

Le caoutchouc naturel NR15 est préparé selon un procédé qui se différencie du procédé de fabrication de NR4 en ce que le métabisulfite de sodium est ajouté au coagulum humide

35 avant son introduction dans le séchoir selon les conditions suivantes. 20 kg de coagulum de caoutchouc naturel mûré 45 jours et mis sous la forme de granulés et ayant une teneur en eau de 15.3% sont arrosés trois fois de suite par 10 litres d'une solution aqueuse de métabisulfite de sodium concentrée à 50 g/L : le mélange de coagulum humide et d'agent blanchiment qui alimente l'extrudeuse a alors une teneur en eau de 25.8%.

Préparation d'un caoutchouc naturel NR16 selon un procédé non conforme à l'invention :

- Le caoutchouc naturel NR16 est préparé selon un procédé qui se différencie du procédé de fabrication de NR4 en ce que le métabisulfite de sodium et le sulfate d'hydroxylamine sont ajoutés au coagulum humide avant son introduction dans le séchoir selon les conditions
- 5 suivantes. 20 kg de coagulum de caoutchouc naturel mûré 45 jours mis sous la forme de granules sont arrosés trois fois de suite par 10 litres d'une solution aqueuse de métabisulfite de sodium et de sulfate d'hydroxylamine respectivement à 50 g/L et à 15 g/L : le mélange de coagulum humide et d'agent blanchiment qui alimente l'extrudeuse a alors une teneur en eau de 25.8%.

Caoutchouc naturel	Procédé	Teneur en eau dans le coagulum humide (%)	Indice Lovibond	ML	PRI
NR1	Non conforme	25,8	6	48	83
NR2	Non conforme (TSR20)	25,8	9	67	77
NR3	Non conforme	15,3	7	59	95
NR4	Non conforme	15,3	8	84	71
NR5	Conforme	25,8	3,5	51	100
NR6	Conforme	15,3	4,5	66	106
NR7	Conforme	25,8	3,5	51	94
NR8	Conforme	15,3	6	61	95
NR9	Conforme	25,8	3,5	52	101
NR10	Conforme	15,3	4	72	96
NR11	Conforme	25,8	3,5	55	97
NR12	Conforme	15,3	5	65	92
NR13	Non conforme	25,8	8	67	81
NR14	Non conforme	25,8	9	66	81

NR15	Non conforme	15,3	9	78	63
NR16	Non conforme	15,3	8	81	76
NR17	Conforme	25,8	3,5	50	90

Tableau 1

5

Préparation d'un caoutchouc naturel NR17 selon un mode de réalisation du procédé conforme à l'invention :

Le caoutchouc naturel NR17 est préparé selon un procédé qui se différencie du procédé de fabrication de NR1 en ce que le métabisulfite de sodium est ajouté au coagulum humide avant son introduction dans l'extrudeuse selon les conditions suivantes. 20 kg de coagulum de caoutchouc naturel ayant une teneur en eau de 25.8% et étant sous la forme de granulés sont arrosés trois fois de suite par 10 litres d'une solution aqueuse de métabisulfite de sodium concentrée à 50 g/L.

Tous les caoutchoucs naturels récupérés après séchage sont secs : leur taux d'humidité est inférieur à 0.8%.

L'indice Lovibond a été mesuré pour chacun des caoutchoucs naturels NR1 à NR17. Les résultats figurent dans le tableau 1.

Les résultats montrent que les caoutchoucs naturels obtenus par le procédé conforme à l'invention ont un indice Lovibond très inférieur à celui du caoutchouc naturel de grade TSR20. Ces résultats sont même obtenus en présence d'une maturation du caoutchouc naturel ou en présence d'une stabilisation du caoutchouc naturel. Le procédé conforme à l'invention permet aussi l'obtention de caoutchoucs naturels de fond de tasse ayant un indice Lovibond aussi faible, voire plus faible que celui du caoutchouc naturel de latex TSR 5L pour lequel est spécifié un indice Lovibond de 6. Le caoutchouc naturel conforme à l'invention peut donc être utilisé dans des compositions de caoutchouc, notamment pour pneumatique, et se substituer avantageusement aux caoutchoucs naturels de grade TSR 5L et TSR 3L, par exemple dans des applications où une faible teinte du caoutchouc naturel est recherchée.

Revendications

1. Procédé de préparation d'un caoutchouc naturel de fond de tasse qui comprend l'extrusion d'un mélange d'un coagulum de caoutchouc naturel de fond de tasse et d'un agent de blanchiment du caoutchouc naturel dans une machine à vis sans fin équipée
5 d'un fourreau, dans lequel tourne la vis, et d'une filière à trous en bout de vis, procédé dans lequel :
 - a) le mélange formé du coagulum et de l'agent de blanchiment est comprimé à une température supérieure ou égale à 110°C et inférieure ou égale à 210°C dans le fourreau,
 - b) une détente éclair adiabatique à une pression différentielle supérieure ou égale à 30
10 bars est réalisée en sortie de filière.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'agent de blanchiment est un sel de bisulfite, un sel de métabisulfite ou leur mélange, le sel de bisulfite étant préférentiellement un bisulfite d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux, le sel de métabisulfite étant préférentiellement un métabisulfite d'un métal alcalin ou d'un métal
15 alcalino-terreux.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel l'agent de blanchiment est utilisé à un taux allant de 0.5 à 20 grammes de l'agent de blanchiment par kilogramme de caoutchouc naturel sec, préférentiellement de 2 à 10 grammes de l'agent de blanchiment par kilogramme de caoutchouc naturel sec.
- 20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel l'étape a) est précédée d'une étape de trempage d'un coagulum humide de caoutchouc naturel de fond de tasse dans une solution aqueuse de l'agent de blanchiment ou d'une étape d'arrosage d'un coagulum humide de caoutchouc naturel de fond de tasse par une solution aqueuse de l'agent de blanchiment pour préparer le mélange formé du
25 coagulum et de l'agent de blanchiment.
5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel le coagulum humide de caoutchouc naturel de fond de tasse est arrosé avec une solution aqueuse de l'agent de blanchiment à raison de 1 à 3 litres de solution par kilogramme de caoutchouc naturel sec, la solution ayant une concentration allant de 5 à 200 grammes, préférentiellement de 20 à 100 grammes
30 de l'agent de blanchiment par litre de solution.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel la machine à vis sans fin est alimentée avec un coagulum humide de caoutchouc naturel de fond de tasse et l'agent de blanchiment est injecté dans le coagulum dans le fourreau par l'intermédiaire d'un dispositif d'injection qui équipe le fourreau et qui comprend un ou
35 plusieurs orifices débouchant dans le fourreau.
7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel l'agent de blanchiment est injecté sous la forme d'une solution aqueuse.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7 dans lequel le coagulum humide de caoutchouc naturel de fond de tasse contient plus de 5% en masse d'eau, notamment entre 5% et 40% en masse d'eau, préférentiellement entre 8% et 30% en
40 masse d'eau, plus préférentiellement entre 10% et 30% en masse d'eau.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel le caoutchouc naturel récupéré en sortie de filière est séché par un séchage complémentaire, de préférence par convection, de manière préférentielle au moyen d'un lit fluidisé, de manière plus préférentielle au moyen d'un tamis vibrant à air chaud.
- 5 10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel le séchage complémentaire est un séchage par convection sous air à une température allant de 90°C à 180°C, de préférence de 110°C à 130°C.
11. Procédé selon la revendication 9 ou 10 dans lequel, avant le séchage complémentaire, le caoutchouc naturel récupéré en sortie de filière est découpé par un moyen apte à
10 découper le caoutchouc naturel et disposé en aval de la filière, de préférence un granulateur.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, lequel procédé comprend une étape au cours de laquelle est ajouté un stabilisant de viscosité avant l'étape a) ou avant l'étape b).
- 15 13. Caoutchouc naturel de fond de tasse présentant un indice Lovibond inférieur à 5.5, préférentiellement inférieur ou égal à 5, plus préférentiellement inférieur ou égal à 4.
14. Caoutchouc naturel de fond de tasse selon la revendication 13 présentant un indice de rétention de plasticité supérieur à 70 et une viscosité Mooney ML(1+4) à 100°C inférieure à 75, préférentiellement comprise entre 50 et 75.