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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
9 décembre 2010 (09.12.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/139888 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C10B 53/07 (2006.01) *C10G 1/10* (2006.01)
C10B 47/18 (2006.01) *C08L 21/00* (2006.01)
C09C 1/48 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/051055

(22) Date de dépôt international :
1 juin 2010 (01.06.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0953628 2 juin 2009 (02.06.2009) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **ALFYMA INDUSTRIE** [FR/FR]; 17 avenue Christian Doppler, F-77700 Bailly-Romainvilliers (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **BUDZYN, Stanislaw** [PL/PL]; 44, rue Moniuszki, PL-31-523 Cracovie (PL). **IWANICKI, Victor** [PL/PL]; 12/22, rue Czerwonych Makow, Varsovie (PL). **SUMARA, Andrzej** [PL/PL]; 11, Slutowo, PL-73-210 Recz (PL). **ZMUDA, Wieslaw** [PL/PL]; 18, rue Jaworskiego, PL-31-519 Cracovie (PL). **D'EMAL, Christian** [BE/FR]; 9, rue Carpeaux, F-75018 Paris (FR).

(74) Mandataires : **JACOBSON, Claude** et al.; Cabinet Lavoix, 2 Place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : RUBBER GRANULATE CONVERSION PROCESS FOR PRODUCING A SEMI-ACTIVE CARBONIZED SUBSTANCE AND A PLASTICIZER

(54) Titre : PROCÉDÉ DE TRANSFORMATION DE GRANULATS DE CAOUTCHOUC POUR PRODUIRE DU CARBONISAT SEMI-ACTIF ET DU PLASTIFIANT

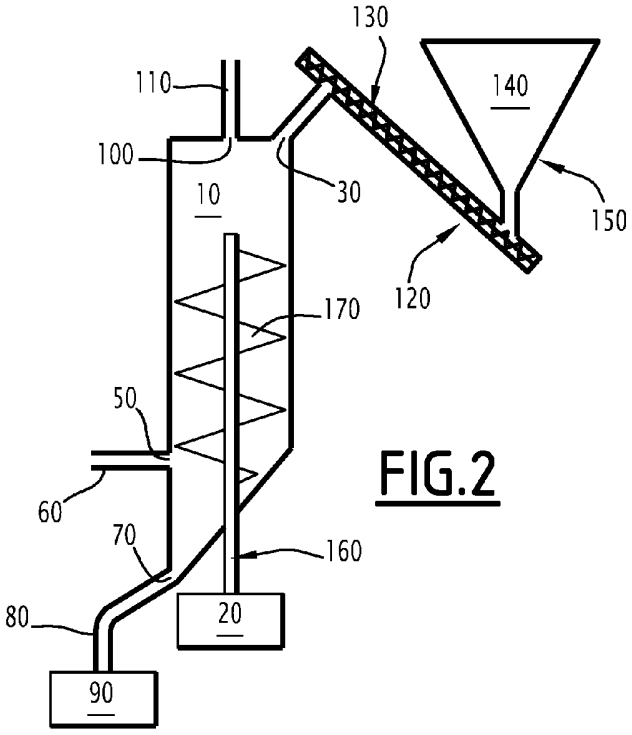

FIG.2

(57) Abstract : The present invention relates to a rubber granulate conversion process comprising steps consisting in: a) pyrolysing the rubber granulates at a temperature between 400 and 500°C in the presence of water, to obtain a carbonized substance and a gaseous phase; and b) recovering the carbonized substance obtained during the previous step. The invention also relates to the products resulting from the conversion process and to the use of said products.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de transformation de granulats de caoutchouc comprenant les étapes consistant à : a) réaliser une pyrolyse de granulats de caoutchouc à une température comprise entre 400 et 500°C en présence d'eau pour obtenir du carbonisât et une phase gazeuse, b) récupérer le carbonisât obtenu lors de l'étape précédente. L'invention concerne également les produits issus du procédé de transformation et leur utilisation.

WO 2010/139888 A1

NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))*

Procédé de transformation de granulats de caoutchouc pour produire du carbonisat semi-actif et du plastifiant

L'invention concerne un procédé de transformation de granulats de caoutchouc notamment issus du broyage de pneus usagés permettant la production de carbonisat et éventuellement de plastifiant, qui peuvent être utilisés dans les mélanges qui servent à fabriquer des pièces en caoutchouc.

L'industrie du caoutchouc génère des quantités importantes de déchets de production et d'utilisation. La forme finale et les paramètres d'exploitation des produits sont obtenus pendant le processus irréversible de vulcanisation. Pour cette raison, le recyclage des objets en caoutchouc nécessite des opérations coûteuses, exigeant beaucoup de temps et de travail.

Généralement, les matériaux recyclés possèdent des propriétés physiques et mécaniques inférieures et ne sont pas compétitifs par rapport aux matières premières du caoutchouc d'origine. Pour cette raison, les déchets de caoutchouc constituent un problème sérieux tant sur le plan économique qu'écologique.

L'échelle de ce problème peut être estimée sur la base de la production de l'industrie de caoutchouc qui est d'environ 35 millions de tonnes par an. Il y a plus de 150 ans, des essais de recyclage des déchets de caoutchouc ont été menés. Aujourd'hui, après de nombreuses années, l'élaboration de technologies adéquates de son élimination reste un problème important dans l'industrie du caoutchouc. Du point de vue de la protection de l'environnement, le recyclage des pneus est un enjeu important car ils représentent 60-70 % de la production de l'industrie du caoutchouc.

Les pneus usagés peuvent être brûlés (par exemple dans des cimenteries, usines de pâtes et de papiers, chaudières industrielles). Ils peuvent également être broyés mécaniquement pour obtenir des résidus de caoutchouc, textile et ferraille. Parmi eux, les résidus de caoutchouc , selon leur taille granulométrique porteront les noms de poudrette ou granulats, la poudrette ayant un diamètre moyen inférieur à 2 mm, et le granulat ayant un diamètre moyen de 2 à 10 mm. Les granulats de caoutchouc peuvent notamment être utilisés dans les revêtements sportifs, les isolants phoniques, etc. La poudrette peut être utilisée en revêtements routiers, bétons isolants, etc. Le granulat de caoutchouc a l'avantage de présenter une teneur élevée en caoutchouc (selon les spécifications, par exemple de 98%). Il est très avantageux d'utiliser du granulat de caoutchouc, dans la mesure où son prix de vente est peu élevé et qu'il a par ailleurs très peu de débouchés sur le marché.

La pyrolyse des pneus est l'une des méthodes développées pour traiter les pneus usagés. Les produits de pyrolyse sont d'une part des gaz à haute température (supérieure à 600°C), qui sont généralement brûlés pour récupérer l'énergie disponible, et d'autre part un résidu solide à forte teneur en carbone, qui est soit mis en décharge soit utilisé comme charbon.

Dans certains procédés récents, une partie des gaz de pyrolyse est condensée pour obtenir des huiles pyrolytiques qui peuvent servir de carburant ou être mélangées avec du gasoil. Toutefois, le résidu solide est souvent contaminé par des composés (textiles, ferrailles, sables, charges minérales du caoutchouc), ce qui réduit sa valeur et remet en cause la rentabilité du procédé.

La pyrolyse du caoutchouc est effectuée à des températures élevées, en général nettement supérieures à 500°C, comme dans US 4 588 477 ou BE 820012. La pyrolyse à pression réduite permet de réduire la température de pyrolyse, comme explicité par exemple dans US 2003/0079664 ou US 5 229 099. Toutefois, ces procédés de pyrolyse de caoutchouc ne permettent pas d'obtenir un résidu solide directement utilisable. En effet, le résidu solide obtenu présente les caractéristiques d'un charbon non actif, qui présente un pouvoir renforçant inexistant lorsqu'il est utilisé comme adjuvant dans les mélanges de caoutchouc.

Il existe des procédés de pyrolyse réalisés à partir de granulats de caoutchouc comme matière première. Ainsi, la demande internationale WO02/38658 décrit un procédé de transformation de granulats de pneus par pyrolyse dans une gamme de température de 400 à 950°C, de préférence de 500 à 750°C. Toutefois, même si le procédé décrit met en œuvre des granulats de caoutchouc, WO'658 ne précise pas que la pyrolyse est effectuée en présence d'eau. Ainsi, le résidu solide obtenu dans WO02/38658 n'est pas décrit comme étant directement valorisable dans l'industrie caoutchoutière.

Les inventeurs ont découvert de façon surprenante que lorsque la pyrolyse de granulats de caoutchouc est effectuée dans des conditions spécifiques, notamment à faible température et en présence d'eau, tous les produits issus de la pyrolyse sont directement valorisables, notamment dans l'industrie caoutchoutière.

A la connaissance des inventeurs, seule la demande internationale WO 2003/91359 mentionne la valorisation du résidu solide issu de la pyrolyse. Ce résidu solide peut être utilisé comme constituant inactif des mélanges pour la fabrication des pièces en caoutchouc. Toutefois, le procédé de pyrolyse met en œuvre des déchets de pneumatiques et aboutit dès lors à des produits peu intéressants en terme de valorisation,

car le résidu solide obtenu n'a pas une pureté suffisante pour être utilisé sans purification préalable dans l'industrie caoutchoutière.

Un des objectifs de la présente invention est de fournir un procédé de transformation de granulats de caoutchouc.

Selon un premier aspect, l'invention concerne un procédé de transformation de granulats de caoutchouc en un carbonisat comprenant les étapes suivantes :

a) réaliser une pyrolyse de granulats de caoutchouc à une température comprise entre 400 et 500°C en introduisant de l'eau liquide au cours de la pyrolyse ce par quoi du carbonisat et une phase gazeuse sont obtenus,
b) récupérer le carbonisat obtenu lors de l'étape a).

Le procédé permet avantageusement de transformer des granulats de caoutchouc en produits directement valorisables. Par « valorisable », on entend qu'aucune purification (autre que celles indiquées dans la présente demande, à savoir la séparation de la phase gazeuse) des produits obtenus par le procédé selon l'invention n'est nécessaire pour pouvoir les utiliser.

Le terme « pyrolyse », est utilisé dans sa signification la plus classique, à savoir la décomposition chimique des granulats de caoutchouc par action de la chaleur dans une atmosphère déficiente en oxygène. En pratique, on minimise l'introduction d'oxygène, d'air, ou de tout gaz contenant de l'oxygène lors de la pyrolyse. La pyrolyse n'est toutefois pas forcément effectuée en atmosphère inerte (sous azote, argon par exemple). Il suffit simplement de limiter ou d'empêcher un apport d'air lors de la pyrolyse, pour limiter l'apport d'oxygène.

Par « granulats de caoutchouc », on désigne généralement des fragments de caoutchouc ayant une taille de 2 mm à 10 mm, notamment de 3 mm à 9 mm, de préférence de 4 mm à 8 mm et une pureté en caoutchouc généralement supérieure à 95%, de préférence supérieure à 98%. En particulier, le granulat de caoutchouc mis en œuvre dans l'invention est exempt de particules de fer. En général, le granulat de caoutchouc provient du broyage de pneus, de bande transporteuse en caoutchouc ou de pièces en caoutchouc.

Le procédé selon l'invention est réalisé en introduisant de l'eau liquide au cours de la pyrolyse. Le procédé se distingue ainsi des procédés de l'état de la technique où le vecteur thermique lors de la pyrolyse est de la vapeur d'eau surchauffée. L'eau est introduite dans l'enceinte de pyrolyse sous forme liquide, à une température inférieure à 100°C. La température lors de la pyrolyse étant comprise entre 400 et 500°C, l'eau se transforme en vapeur d'eau lors de la pyrolyse, cette vapeur d'eau étant alors l'un des

composants de la phase gazeuse. La transformation de l'eau liquide en vapeur d'eau consomme de l'énergie thermique. Dans le cadre de l'invention, l'eau n'est pas introduite pour fournir la chaleur nécessaire à la pyrolyse.

Les inventeurs ont découvert de manière surprenante que l'introduction d'eau liquide lors de la pyrolyse permet d'obtenir des produits de pyrolyse (carbonisat, huile lourde) de meilleure qualité et directement valorisables. En particulier, le procédé permet d'obtenir un carbonisat ayant les propriétés requises, notamment présentant un pouvoir renforçant qui permet son utilisation comme adjuvant dans les mélanges de caoutchouc, notamment pour la préparation de mélanges maîtres pour l'industrie caoutchoutière.

Sans vouloir être lié par une théorie particulière, l'introduction d'eau liquide au cours de la pyrolyse permet :

- de refroidir le carbonisat dans la partie inférieure de l'enceinte de pyrolyse, ce qui participe probablement à l'obtention d'un carbonisat de bonne qualité (« quenchage » de la réaction),
- de réaliser la pyrolyse à une température inférieure à 500°C, ce qui participe probablement également à l'obtention d'un carbonisat de bonne qualité et permet que le procédé consomme moins d'énergie (avantage économique),
- l'amélioration de l'évacuation des gaz et des vapeurs de pyrolyse hors du milieu réactionnel. Plus précisément, l'eau injectée, généralement dans la partie inférieure de l'enceinte de pyrolyse, se vaporise instantanément et se mélange avec les gaz de pyrolyse, ce qui empêche la formation d'amas de granulats de caoutchouc « collés » dans la partie supérieure de l'enceinte de pyrolyse par création de turbulences.

De préférence, dans le procédé ci-dessus, le pourcentage massique d'eau par rapport au poids de granulats de caoutchouc dans l'étape a) varie de 5% à 20%, notamment de 7 à 17%, de préférence de 10 % à 15%.

La pyrolyse de l'étape a) est réalisée à une température de 400 à 500°C, notamment de 425°C à 495°C, de manière encore plus préférée de 450°C à 480°C.

Le procédé de transformation de granulats de caoutchouc selon l'invention est de préférence réalisé de façon continue.

Le procédé de transformation de granulats de caoutchouc selon l'invention, et notamment l'étape a), est de préférence réalisé à pression atmosphérique, à savoir sans mettre en œuvre de pression réduite ou de surpression.

Pour réaliser la pyrolyse de l'étape a), il n'est pas nécessaire d'ajouter des additifs tels qu'un catalyseur et/ou un solvant organique. Néanmoins, de tels modes ne sont pas exclus. En particulier, les granulats de caoutchouc peuvent comprendre des quantités

mineures de matériaux sous forme de traces (par exemple de contaminants), qui incidemment sont reconnus dans la technique comme des catalyseurs. Selon un mode de réalisation préféré, les seuls constituants introduits dans le milieu sont les granulats de caoutchouc et l'eau. Ce mode de réalisation conduit à un carbonisat particulièrement adapté à un usage notamment à titre de charge renforçante dans les mélanges de caoutchouc.

Dans un mode de réalisation, le procédé de transformation de granulats de caoutchouc précité est conduit selon un mode cyclique dans lequel tout ou partie de l'eau présente dans la phase gazeuse obtenue dans l'étape a) est récupérée et où l'eau récupérée est réutilisée dans l'étape a).

Ce mode de réalisation présente l'avantage de permettre de recycler l'eau. En pratique, l'eau est introduite sous forme liquide au cours de la pyrolyse. L'eau se vaporise et est des constituants de la phase gazeuse issue de la pyrolyse. L'eau est alors séparée des autres constituants de la phase gazeuse pour pouvoir être recyclée et réinjectée dans l'enceinte de pyrolyse.

Selon un second aspect, l'invention concerne également le carbonisat susceptible d'être obtenu selon le procédé de transformation de granulats de caoutchouc décrit ci-dessus.

Ce carbonisat présente des caractéristiques particulières et constitue un autre objet de l'invention. Ce carbonisat contient :

- du noir de carbone semi-actif,
- un ou plusieurs oxydes métalliques, comprenant du dioxyde de titane ou de l'oxyde de zinc, et
- du soufre.

Plus précisément, le carbonisat selon l'invention comprend, et généralement consiste en :

- du noir de carbone semi-actif formé lors de la pyrolyse,
- un ou plusieurs oxydes métalliques comprenant du dioxyde de titane ou de l'oxyde de zinc, qui sont utilisés comme catalyseurs de vulcanisation, et
- du soufre issu de la décomposition des ponts disulfure du caoutchouc.

Généralement, le carbonisat selon l'invention comprend :

- de 80 à 95%, typiquement environ 90%, de noir de carbone semi-actif,
- de 4 à 8%, typiquement environ 6%, de dioxyde de titane et/ou d'oxyde de zinc, et
- de 0,5 à 3%, typiquement de 1 à 2,8% de soufre,

Les pourcentages étant exprimés en pourcentages massiques par rapport au poids total du carbonisat.

Le carbonisat selon l'invention comporte généralement une teneur en cendres élevée, notamment de 8 à 16%, de préférence d'environ 12%. Par « cendres », on entend le résidu obtenu après incinération du carbonisat (ce qui conduit principalement à l'élimination du carbone et du soufre). Ces cendres sont typiquement constituées d'oxydes métalliques. Environ la moitié de ces cendres est constitué de dioxyde de titane et/ou d'oxyde de zinc.

Le noir de carbone est un matériau carboné amorphe, qui se présente sous forme de sphères et d'agrégats de ces sphères, les dimensions des sphères étant généralement de 10 à 250 nm.

Le noir de carbone présent au sein du carbonisat issu du procédé selon l'invention est un noir de carbone « semi-actif », au sens de la norme ASTM D1765-00, notamment compte tenu de sa surface spécifique. Par « carbonisat comprenant un noir de carbone semi-actif » ou « carbonisat semi-actif », on entend un carbonisat, qui, une fois introduit dans un mélange de caoutchouc avant vulcanisation, se comporte comme un noir de carbone semi-actif au sens de la norme ASTM D1765-00.

En général, le carbonisat selon l'invention a une surface spécifique comprise entre 25 et 40 m^2/g.

Le carbonisat selon l'invention est directement valorisable dans la filière, notamment à titre de charge renforçante pour la fabrication de mélanges de caoutchouc.

Le carbonisat selon l'invention comprend en outre du dioxyde de titane et/ou de l'oxyde de zinc. En effet, tout le dioxyde de titane et/ou l'oxyde de zinc qui se trouvait dans les granulats de caoutchouc de départ se retrouve dans le carbonisat issu de la réaction de pyrolyse. Le dioxyde de titane et/ou l'oxyde de zinc est (sont) le catalyseur de vulcanisation qui a été utilisé pour vulcaniser le caoutchouc constitutif des granulats. Comme l'oxyde ZnO et/ou TiO_2 sont des catalyseurs de vulcanisation communément utilisés lors de la préparation de mélanges de caoutchouc, lorsque le carbonisat selon l'invention est utilisé comme charge renforçante pour la fabrication de mélanges de caoutchouc, il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'oxyde de zinc et/ou du dioxyde de titane supplémentaire, ce qui est un avantage non seulement en terme de simplicité d'utilisation, mais en plus dans la mesure où ces composés sont coûteux.

Le carbonisat selon l'invention comprend en outre du soufre. Or, le soufre est utile pour la vulcanisation des pièces en caoutchouc. En effet, le soufre permet de réaliser la réticulation entre les chaînes macromoléculaires d'élastomères.

Le carbonisat selon l'invention est donc particulièrement adapté pour une utilisation à titre de charge renforçante pour la fabrication de mélanges de caoutchouc.

On entend par « charge renforçante » une charge qui, additionnée à un mélange, permet, après vulcanisation de ce mélange, d'obtenir un vulcanisat présentant une meilleure résistance mécanique et en particulier, une meilleure résistance à la rupture et une meilleure résistance à l'abrasion.

Dans un mode de réalisation du premier aspect, le procédé de transformation de granulats de caoutchouc en carbonisat est conduit en valorisant en outre la phase gazeuse produite lors de la pyrolyse. Dans ce mode de réalisation, le procédé comprend en outre les étapes suivantes :

c) séparer par distillation les composés de la phase gazeuse obtenue lors de l'étape a) qui ont une température d'ébullition supérieure à 300°C ce par quoi une composition liquide, dite huile lourde, est obtenue,

d) récupérer l'huile lourde obtenue lors de l'étape c).

Dans un mode de réalisation spécifique, qui est le plus souvent mis en œuvre (notamment pour des raisons pratiques), le procédé comprend les étapes de :

c) séparer par distillation les composés de la phase gazeuse obtenue lors de l'étape a) sous forme de trois fractions, à savoir
   - les composés qui ont une température d'ébullition supérieure à 300°C ce par quoi une première composition liquide, dite huile lourde, est obtenue,
   - les composés qui ont une température d'ébullition supérieure à la température ambiante et inférieure à 300°C, ce par quoi une deuxième composition liquide, dite huile légère, est obtenue,
   - les composés qui ont une température d'ébullition inférieure à la température ambiante, ce par quoi une composition gazeuse, dite gaz enrichi, est obtenue,
d) récupérer l'huile lourde obtenue lors de l'étape c),
e) éventuellement récupérer le gaz enrichi et l'huile légère obtenus lors de l'étape c).

Dans ces modes de réalisation sont avantageusement produits conjointement du carbonisat valorisable et de l'huile lourde valorisable.

Le « gaz enrichi » désigne un mélange dont les constituants ont une température d'ébullition inférieure à la température ambiante et qui est constitué principalement des composants suivants : méthane, butane, éthane, éthylène, propylène, hydrocarbures en

C_4 (notamment C_4H8, C_4H_{10}), dihydrogène, azote, dioxygène, monoxyde et dioxyde de carbone et eau dont les proportions varient selon les paramètres opératoires.

L'« huile légère » désigne la composition liquide issue de la phase gazeuse, dont les composants ont une température d'ébullition inférieure à environ 300°C.

L' « huile lourde » désigne la composition liquide issue de la phase gazeuse, dont les composants ont une température d'ébullition supérieure à environ 300°C.

Par « température ambiante », on désigne une température généralement comprise entre 5 et 35°C, notamment de 15 à 25°C.

Le procédé selon l'invention a l'avantage de fournir des produits qui sont directement valorisables, en particulier pour l'industrie caoutchoutière.

Le gaz enrichi et l'huile légère peuvent être récupérés. Ils peuvent éventuellement être brûlés pour fournir de l'énergie thermique, par exemple pour chauffer l'enceinte de pyrolyse utilisée pour réaliser la pyrolyse.

Selon un troisième aspect, l'invention concerne également l'huile lourde susceptible d'être obtenue selon le procédé précité.

L'huile lourde présente de préférence un point éclair élevé, typiquement supérieur à 210°C, par exemple entre 210 et 300 °C (selon la norme ISO 2592), et une ou plusieurs des caractéristiques préférentielles indiquées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1 : Propriétés typiques de l'huile lourde

Propriétés	Plages de valeurs
Densité à la température de 15 °C, kg/m^3	700-1100, de préférence 800-1000
Teneur en soufre, %	0,7-1,5, de préférence 0,9-1,1
Teneur en chlore, %	0,005-0,1, de préférence 0,01 à 0,06
Teneur en impuretés mécaniques, %	0,1-0.2, de préférence 0,13-0,15
Teneur en eau, %	2-15, de préférence 5-11
Teneur en émulsions, %	1-3, de préférence 2,0 à 2,5
Température d'inflammation, °C	30-50, de préférence 34-40
Viscosité cinématique à 40 °C, mm^2/s	7-13, de préférence 9-11
Indice d'acide, mg KOH/g	3-6, de préférence 4-5
Résidus d'incinération, %	0,01-0,05, de préférence 0,02-0,04
Résidus de carbonisation, %	1-3, de préférence 1,9-2,1

L'huile lourde obtenue par le procédé selon l'invention peut être utilisée à titre de plastifiant, notamment pour la fabrication de pièces en caoutchouc. A noter que l'huile lourde obtenue par le précédé correspond à un plastifiant à faible teneur en Hydrocarbure

Aromatique Polycyclique (HAP), qui est particulièrement adapté aux évolutions récentes de la législation en la matière.

Les plastifiants sont utilisés pour faciliter la mise en œuvre des mélanges d'élastomères durant leur fabrication en améliorant notamment la viscosité et les propriétés d'écoulement. Ils contribuent également aux propriétés mécaniques de l'élastomère après vulcanisation.

Selon un quatrième aspect, l'invention concerne également une composition comprenant :

- le carbonisat tel que défini ci-dessus,
- au moins un élastomère,
-éventuellement de l'huile lourde telle que définie ci-dessus.

L'invention concerne une composition comprenant :

- le carbonisat tel que défini ci-dessus,
- au moins un élastomère.

L'invention concerne une composition comprenant :

- le carbonisat tel que défini ci-dessus,
- au moins un élastomère,
- de l'huile lourde telle que définie ci-dessus.

Ces compositions sont utiles pour la fabrication de mélanges maîtres pour l'industrie du caoutchouc.

Par « mélange maître », on désigne un mélange qui peut être utilisé en tant que tel ou comme constituant de la formulation finale pour la fabrication de pièces en caoutchouc par vulcanisation.

Par « élastomère », on désigne tous les types de caoutchouc synthétiques et le caoutchouc naturel. Les élastomères utilisés sont de préférence le caoutchouc naturel issu de l'HEVEA et/ou le copolymère SBR de Styrène et de Butadiène.

Comme indiqué ci-dessus, le carbonisat selon l'invention comporte du soufre qui est, généralement, en quantité suffisante pour réaliser la vulcanisation du caoutchouc. A noter toutefois que, lors de la pyrolyse, une partie du soufre contenue au départ dans les granulats de caoutchouc est éliminée dans la phase gazeuse sous forme de différentes molécules organiques volatiles et que seule une partie plus ou moins importante du soufre se trouve dans le carbonisat. Dans la plupart des cas, le carbonisat comporte assez de soufre pour réaliser la vulcanisation. Dans les cas plus rares où la teneur en soufre obtenue est insuffisante, elle peut être complétée au besoin en ajoutant du soufre, notamment de qualité trituré ventilé, juste avant la vulcanisation.

Dans les mélanges maîtres employant le carbonisat selon l'invention, il est avantageux selon une technique connue en soi d'ajouter de l'acide stéarique, qui sert d'activateur de vulcanisation. On peut aussi rajouter du soufre et/ou de l'oxyde de zinc ou du dioxyde de titane.

Dans un mode de réalisation préféré, la composition de type mélange maître selon l'invention comprend :

- 50 à 150 parties en poids de carbonisat,
- 80 à 120 parties en poids d'au moins un élastomère, et
- éventuellement 25 à 75 parties en poids d'huile lourde.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition de type mélange maître selon l'invention comprend :

- 50 à 150 parties en poids de carbonisat,
- environ 100 parties en poids d'au moins un élastomère.

Dans un autre mode de réalisation particulièrement préféré, la composition de type mélange maître selon l'invention comprend :

- 50 à 150 parties en poids de carbonisat,
- environ 100 parties en poids d'au moins un élastomère, et
- 25 à 75 parties en poids d'huile lourde.

L'élastomère peut par exemple être de type SBR série 1500 ou série 1700.

L'invention concerne également l'utilisation du carbonisat précité, de l'huile lourde précitée ou de la composition précitée pour la préparation d'un mélange maître.

Selon un cinquième aspect, l'invention concerne également les installations adaptées à la transformation de granulats de caoutchouc selon les procédés définis ci-dessus.

L'invention concerne une installation pour la transformation de granulats de caoutchouc en carbonisat, comprenant une enceinte de pyrolyse munie de moyens de chauffage externe permettant de chauffer ladite enceinte à une température de 400 à 500°C, et comprenant :

- une première entrée munie de moyens d'introduction de granulats de caoutchouc,
- une deuxième entrée munie de moyens d'introduction d'eau à l'état liquide située en aval de ladite première entrée,
- une première sortie munie de moyens d'évacuation des produits solides de la pyrolyse associés à des moyens de récupération des produits solides de la pyrolyse, et
- une deuxième sortie munie de moyens d'évacuation de la phase gazeuse produite lors de la pyrolyse.

Par « enceinte de pyrolyse », on désigne le milieu clos dans lequel la pyrolyse est effectuée. L'enceinte de pyrolyse est de préférence verticale, de manière à ce que la deuxième entrée munie de moyens d'introduction d'eau à l'état liquide soit située plus bas que la première entrée munie de moyens d'introduction de granulats de caoutchouc. Ainsi, le granulat de caoutchouc se transforme notamment en carbonisat lors de la pyrolyse, et le carbonisat descend le long du réacteur jusqu'au niveau de la deuxième entrée de l'enceinte de pyrolyse où de l'eau liquide arrive et « quenche » la réaction de pyrolyse.

L'enceinte de pyrolyse est munie de moyens de chauffage externe. La chaleur ne provient pas des produits introduits dans l'enceinte (granulats de caoutchouc et eau).

L'enceinte de pyrolyse est chauffée par chauffage externe, qui permet d'atteindre la température de pyrolyse. L'enceinte de pyrolyse comporte généralement un arbre central, qui est généralement également chauffé. De préférence, l'arbre central est muni de pâles d'agitation.

Dans un mode de réalisation particulier, le chauffage du système de chauffage externe provient au moins en partie de la combustion du gaz enrichi et/ou de l'huile légère obtenus par le procédé selon l'invention.

Avantageusement, les moyens d'introduction des granulats de caoutchouc dont est munie la première entrée de l'enceinte de pyrolyse comprennent des moyens d'introduction d'eau conjointe à l'introduction des granulats de caoutchouc (les granulats de caoutchouc introduits sont « mouillés »). Par « introduction conjointe », on entend les granulats de caoutchouc sont introduits avec de l'eau. Typiquement, les moyens d'introduction de granulats de caoutchouc comprennent une partie tubulaire contenant une vis inclinée sans fin qui permet d'amener le mélange eau/granulats vers la première entrée.

L'enceinte de pyrolyse comprend une deuxième entrée munie de moyens d'introduction d'eau à l'état liquide. Généralement, la majorité de l'eau est introduite par cette deuxième entrée.

L'eau est donc introduite par deux entrées dans l'enceinte de pyrolyse: d'une part par la première entrée et conjointement avec les granulats de caoutchouc, qui sont introduits dans l'enceinte de pyrolyse en étant mouillés, d'autre part par la deuxième entrée dédiée à l'eau.

L'enceinte de pyrolyse est exempte de moyens spécifiques d'entrée et/ou de sortie de vapeur d'eau surchauffée. En effet, l'eau est introduite dans l'enceinte de pyrolyse sous forme liquide. Lors de la pyrolyse, l'eau qui se transforme en vapeur d'eau sous effet

de la chaleur est éliminée dans la phase gazeuse, et la vapeur d'eau est donc évacuée par les moyens d'évacuation de la phase gazeuse.

Dans un mode de réalisation, dans l'installation précitée, les moyens d'introduction de granulats de caoutchouc dont est munie la première entrée de l'enceinte de pyrolyse comprennent un dispositif de pré-mélange des granulats et d'eau permettant d'obtenir un pré-mélange d'eau et de granulats de caoutchouc sensiblement exempt d'air.

Dans un mode de réalisation particulier, dans l'installation précitée, les moyens d'introduction de granulats de caoutchouc dont est munie la première entrée de l'enceinte de pyrolyse comprennent un dispositif de pré-mélange des granulats et d'eau permettant d'obtenir un pré-mélange exempt d'air.

Le dispositif de pré-mélange peut notamment être un bac conique qui comporte des granulats de caoutchouc et de l'eau et dont l'extrémité inférieure est reliée à la vis inclinée sans fin qui alimente l'enceinte de pyrolyse en granulat et en eau, comme illustré sur la figure 2.

Ce dispositif permet avantageusement d'empêcher l'entrée d'air, et donc d'oxygène, dans l'enceinte de pyrolyse, ce qui permet d'effectuer la pyrolyse dans une atmosphère déficiente en oxygène.

Dans un autre mode de réalisation, l'installation précitée est adaptée pour la transformation de granulats de caoutchouc en carbonisat avec production conjointe d'huile lourde, et comprend en outre une colonne de distillation en communication fluide avec les moyens d'évacuation de la phase gazeuse, ladite colonne de distillation étant propre à séparer les composés de ladite phase gazeuse qui ont une température d'ébullition inférieure à 300°C et où ladite colonne de distillation comprend une sortie munie de moyens de récupération de ladite huile lourde.

Dans ce mode de réalisation, la phase gazeuse sortant de l'enceinte de pyrolyse est dirigée vers une colonne de distillation.

La colonne de distillation permet ainsi de séparer l'huile lourde des autres composants de la phase gazeuse.

Dans un mode de réalisation préféré, la colonne de distillation est propre à séparer :

- les composés de ladite phase gazeuse qui ont une température d'ébullition supérieure à 300°C ce par quoi une première composition liquide, dite huile lourde, est obtenue,
- les composés de ladite phase gazeuse qui ont une température d'ébullition supérieure à la température ambiante et inférieure à 300°C, ce par quoi une deuxième composition liquide, dite huile légère, est obtenue,

- les composés de ladite phase gazeuse qui ont une température d'ébullition inférieure à la température ambiante, ce par quoi une composition gazeuse, dite gaz enrichi, est obtenue, et

ladite colonne de distillation comprenant une première sortie munie de moyens de récupération de ladite huile lourde, une deuxième sortie munie de moyens de récupération de ladite huile légère, une troisième sortie munie de moyens de récupération dudit gaz enrichi.

Dans ce mode de réalisation, la colonne de distillation permet de séparer les constituants de la phase gazeuse et d'isoler trois phases : le gaz enrichi en tête de colonne, l'huile légère en milieu de colonne et l'huile lourde en bas de la colonne. Le gaz enrichi, l'huile légère et l'huile lourde peuvent être stockés avant utilisation dans des réservoirs de stockage.

Dans un mode de réalisation préféré, l'installation comporte un refroidisseur à eau en communication fluide avec le gaz enrichi, ledit refroidisseur à eau étant propre à séparer l'eau des autres constituants du gaz enrichi.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, l'installation comporte en outre des moyens de récupération de l'eau sous forme liquide et des moyens de ré-injection de l'eau récupérée dans l'enceinte de pyrolyse.

Ce mode de réalisation permet avantageusement de recycler l'eau. L'eau est donc introduite dans l'enceinte de pyrolyse, dans laquelle elle est transformée en vapeur. Cette vapeur s'échappe du réacteur avec la phase gazeuse. Après séparation de la phase gazeuse dans la colonne de distillation, la vapeur d'eau est l'un des constituants du gaz enrichi. Le refroidisseur à eau permet de condenser l'eau et de séparer l'eau des autres constituants du gaz enrichi. L'eau est alors renvoyée vers l'enceinte de pyrolyse par le recycleur d'eau.

Par « colonne de distillation », on entend une unité de séparation qui permet de séparer les composants contenus dans la phase gazeuse par distillation.

L'installation selon l'invention présente l'avantage d'être auto-suffisante en énergie, c'est-à-dire qu'elle permet de produire au moins autant d'énergie que l'énergie qui est nécessaire pour l'alimenter (notamment pour chauffer l'enceinte de pyrolyse).

Différentes caractéristiques et modes de réalisation intéressants de l''installation sont illustrés ci-après en référence aux figures ci-annexées, où :

les figures 1 et 2 sont des représentations d'une installation selon l'invention,

la figure 3 est une vue en coupe du dispositif mis en œuvre pour la réalisation des exemples ci-après.

Sur la figure 1 est représentée une installation comportant :

- une enceinte de pyrolyse 10, munie de moyens de chauffage externe 20, et qui comporte :
  - une première entrée 30 munie de moyens d'introduction de granulats de caoutchouc 40,
  - une deuxième entrée 50 munie de moyens d'introduction d'eau à l'état liquide 60 située en aval de ladite première entrée,
  - une première sortie 70 munie de moyens d'évacuation des produits solides de la pyrolyse 80 associés à des moyens de récupération des produits solides de la pyrolyse 90,
  - une deuxième sortie 100 munie de moyens d'évacuation de la phase gazeuse produite lors de la pyrolyse 110.

Les moyens de chauffage externe 20 permettent de chauffer l'enceinte 10 à une température de 400 à 500°C.

Les granulats mouillés sont introduits par la première entrée 30 de l'enceinte et l'eau est introduite par la deuxième entrée 50 de l'enceinte. La deuxième entrée 50 munie de moyens d'introduction d'eau est située en aval (plus bas que) la première entrée 30 munie de moyens d'introduction de granulats : Les granulats de caoutchouc subissent la réaction de pyrolyse et se transforment en carbonisat en se déplaçant vers le bas de l'enceinte. La réaction de pyrolyse est alors « quenchée » par l'arrivée d'eau liquide arrivant par la deuxième entrée.

La pyrolyse est réalisée dans l'enceinte de pyrolyse.

La phase gazeuse produite lors de la pyrolyse est évacuée de l'enceinte par la deuxième sortie 90, et les produits solides (carbonisat) sont évacués de l'enceinte par la première sortie 70, pour être finalement récupérés dans le moyen de récupération des produits solides de la pyrolyse 90, par exemple un réservoir de stockage de produits solides de la pyrolyse.

Sur la figure 2 est représentée une installation (en coupe) comprenant une enceinte de pyrolyse 10, munie de moyens de chauffage externe 20, qui comporte :

- une première entrée 30 munie de moyens d'introduction de granulats de caoutchouc 40 comprenant :
  - . une partie tubulaire 120 contenant une vis inclinée sans fin 130, et
  - . un dispositif de pré-mélange des granulats et d'eau 140, notamment un bac conique 150, et dont l'extrémité inférieure est reliée à la partie tubulaire 120,

- une deuxième entrée 50 munie de moyens d'introduction d'eau à l'état liquide 60 située en aval de ladite première entrée,
- une première sortie 70 munie de moyens d'évacuation des produits solides de la pyrolyse 80 associés à des moyens de récupération des produits solides de la pyrolyse 90,
- une deuxième sortie 100 munie de moyens d'évacuation de la phase gazeuse produite lors de la pyrolyse 110,
- un arbre central 160, muni de pâles d'agitation 170.

La partie tubulaire 120 contenant la vis inclinée sans fin 130 amène le mélange eau/granulats vers la première entrée 30.

Le dispositif de pré-mélange des granulats et d'eau 140 comporte des granulats de caoutchouc et de l'eau permet d'obtenir un pré-mélange d'eau et de granulats de caoutchouc sensiblement exempt d'air.

Sur la figure 3 est représentée une installation (en coupe) comprenant :

- un bac de stockage 180 relié à l'enceinte de pyrolyse 10,
- une enceinte de pyrolyse 10, munie de moyens de chauffage externe 20, et comprenant :
  . une première entrée 30 munie de moyens d'introduction de granulats de caoutchouc 40,
  . une deuxième entrée 50 munie de moyens d'introduction d'eau à l'état liquide 60 située en aval de ladite première entrée 30,
  . une première sortie 70 munie de moyens d'évacuation des produits solides de la pyrolyse 80 associés à des moyens de récupération des produits solides de la pyrolyse 90, et
  . une deuxième sortie 100 munie de moyens d'évacuation de la phase gazeuse produite lors de la pyrolyse 110,
- une colonne de distillation 190, en communication fluide avec les moyens d'évacuation de la phase gazeuse produite lors de la pyrolyse des granulats de caoutchouc 110 en deuxième sortie 100 de l'enceinte de pyrolyse, et

  ladite colonne de distillation 190 comprenant :
  . une première sortie 200 munie de moyens de récupération de ladite huile lourde 210, notamment un réservoir de stockage d'huile lourde,
  . une deuxième sortie 220 munie de moyens de récupération de ladite huile légère 230, notamment un réservoir de stockage des huiles légères,
  . une troisième sortie 240,

- des moyens de récupération de l'eau sous forme liquide, notamment :
  . un refroidisseur à eau 250 en communication fluide avec la tête de la colonne de distillation 190 par la troisième sortie 240, et muni de moyens de récupération du gaz enrichi 260, notamment un réservoir de stockage de gaz enrichi,
  . un recycleur d'eau 270, et
- des moyens de ré-injection de l'eau récupérée dans l'enceinte de pyrolyse 280.

Le bac de stockage 180 contient des granulats de caoutchouc et de l'eau.

Le refroidisseur à eau 250 refroidit le gaz enrichi provenant de la tête de la colonne de distillation 190.

La colonne de distillation 190 sépare les composés de la phase gazeuse issue de la pyrolyse en trois phases :

. les composés de ladite phase gazeuse qui ont une température d'ébullition supérieure à 300°C ce par quoi une première composition liquide, dite huile lourde, est obtenue, cette huile lourde étant évacuée de la colonne de distillation par la première sortie 200,

. les composés de ladite phase gazeuse qui ont une température d'ébullition supérieure à la température ambiante et inférieure à 300°C, ce par quoi une deuxième composition liquide, dite huile légère, est obtenue, cette huile légère étant évacuée de la colonne de distillation par la deuxième sortie 220,

. les composés de ladite phase gazeuse qui ont une température d'ébullition inférieure à la température ambiante, ce par quoi une composition gazeuse, dite gaz enrichi, est obtenue, ce gaz enrichi étant évacué de la colonne de distillation par la troisième sortie 240.

Le recycleur d'eau 270 recycle l'eau du gaz enrichi vers l'enceinte de pyrolyse 10.

EXEMPLES

EXEMPLE 1

2 kg/h de granulats de caoutchouc (granulats de 1,0 à 4,0 mm (% de textile : ≤ 1,5% - sable : 1% - métal ≤ 0,1%) - ABC RECYCLING®) et 0,25 litre d'eau/heure sont introduits dans une enceinte de pyrolyse chauffée à 495 °C. 0.8 kg de carbonisat sont récupérés par heure. La phase gazeuse formée lors de la pyrolyse est séparée en gaz enrichi (0,3 kg/h), en huile lourde (0,5 kg/h) et en huile légère (0,4 kg/h).

Le tableau 2 présente les caractéristiques du carbonisat semi-actif obtenu comparé aux caractéristiques de la suie N–330® caractérisée selon une norme ASTM qui lui confèrent la qualité d'un noir de carbone semi-actif.

Tableau 2. Comparaison de la suie N-330® et du carbonisat obtenu

ESSAIS DE LA SUIE	NORME	N-330®	Carbonisat semi-actif
Indice d'iode [g/kg]	ASTM D 1510	82,6	105,7
Absorption (dibutyl phtalate DBP), [cm^3/100g]	ASTM D 2414	101,7	-
Adsorption (Bromure de cétyltriméthyl ammonium CTAB), [m^2/g]	ASTM D 3765	81,7	84,7
Force de colorisation, [%]	ASTM D 3265	102,1	59,2
Perte de poids pendant séchage à 125 °C, [%]	ASTM D 1509	0,15	0,75
Teneur en cendre, [%]	ASTM D 1506	0,31	12,0
Teneur en soufre, [%]	ASTM D 1619	0,39	2,43

On constate que le carbonisat obtenu comporte des teneurs importantes en matière valorisable.

Le carbonisat selon l'invention présente une grande teneur en cendres : 12 %, dont presque la moitié est constituée d'oxyde de zinc (ZnO) (tableau 3). Le carbonisat selon l'invention contient également une quantité significative de soufre.

Tableau 3. Composition de la cendre obtenue par incinération du carbonisat selon l'invention

Composant	Teneur [%]
Na_2O	0,486602
Li_2O	0,001213
K_2O	0,175399
ZnO	**49,61224**
Fe_2O_3	1,34167
As_2O_3	0,00225
CrO_3	0,032389
CdO	0,000218
PbO	0,022657
CoO	0,182031
NiO	0,009114
CuO	0,088711
HgO	6,55 E -05
SiO_2	29,9
CaO	6,124958
MgO	4,129356
Al_2O_3	2,886896

Le tableau 4 regroupe les caractéristiques techniques de deux batchs d'huile lourde obtenues par le procédé selon l'invention.

Tableau 4 : Caractéristiques techniques de deux batchs d'huile lourde obtenues par le procédé selon l'invention

N°	Caractéristique	Essai 1	Essai 2
1.	Densité à la température de 15 °C, kg/m^3	917,2	920,5
2.	Teneur en soufre, %	1,36	1,73
3.	Viscosité cinématique à 40 °C, mm^2/s (mesurée par un viscosimètre à capillaire en verre)	63,8 (80°C)	29,6 (90°C)
4.	Température de solidification, °C	10	28

EXEMPLE 2

Le carbonisat obtenu dans l'exemple 1 a été utilisé comme charge renforçante pour la fabrication de mélanges de caoutchouc. Plus précisément, dans le mélange, 50% de suie N-330® classiquement utilisée par les caoutchoutiers comme charge renforçante ont été substitués par du carbonisat.

Le tableau 5 détaille, à titre de comparaison, la composition des mélanges 1 et 2, le mélange 1 (témoin) comprenant en outre comme charge renforçante 100% de suie N-330® et le mélange 2 comprenant en outre comme charge renforçante un mélange 50% de suie N-330® / 50% de carbonisat de l'exemple 1.

Tableau 5. Composition des mélanges 1 et 2

MATIÈRE PREMIÈRE	Mélange 1	Mélange 2
Caoutchouc synthétique (KER® N-29 de	53,1	53,1

Synthos Dwory®)		
Caoutchouc synthétique (KER® 8512 Synthos Dwory®)	7,7	7,7
Suie N-330® (Bydgoskie Zakłady Przemysłu Gumowego "STOMIL" S.A.)	**22,4**	**11,2**
Suie N-539® (Bydgoskie Zakłady Przemysłu Gumowego "STOMIL" S.A.)	4,4	4,4
Carbonisat obtenu dans l'exemple 1	**-**	**11,2**
Oxyde de zinc (blanc de zinc)	3,1	2,4
acide stéarique	0,8	0,8
Accélérateur TMTD (disulfure de tétraméthyl thiurame)	0,1	0,1
Accélérateur CBS (n-cyclohéxyl-2-benzothiazole sulfonamide)	1,3	1,3
Soufre trituré	0,7	0,7
Colophane	0,4	0,4
Huile Nytex® (plastifiant)	6	6
Kaolin	-	0,7

Le tableau 6 regroupe les propriétés physiques et mécaniques des mélanges de caoutchouc obtenus après vulcanisation.

Tableau 6. Résultats des essais physiques et mécaniques des mélanges 1 (témoin) et 2

Type d'essai	Mélange 1 (témoin)	Mélange 2
Dureté (+- 5) [°Sh] (mesurée par un testeur de dureté dynamique shore A ASTM D 2240)	70	67
Poids spécifique [tonnes/m^3] ou densité	1,10	1,11
Abrasivité [mm^3] (selon norme DIN 53 516 et	111	124

NFT 46 012 sous charge de 1 daN)		
Résistance au déchirement [kN/m] (éprouvettes angulaires entaillées (Norme NF T 46-007))	10,7	11,3
Résistance à la tension [MPa] (Selon norme NF T46002 (module 300%))	19,4	20,5
Allongement relatif (par rapport à la longueur initiale de l'éprouvette) ou déformation à la rupture [%]	547	700

Le mélange de caoutchouc comprenant 50% de suie N-330® et 50% de carbonisat comme charge renforçante a des propriétés similaires au mélange de caoutchouc obtenu à partir d'un mélange maître comprenant 100% de suie N-330®. La substitution de la totalité ou d'une partie de la suie N-330® par le carbonisat est très intéressante du point de vue économique, car la suie N-330® est un produit coûteux.

REVENDICATIONS

1.- Procédé de transformation de granulats de caoutchouc en un carbonisat comprenant les étapes suivantes :

a) réaliser une pyrolyse des granulats de caoutchouc à une température comprise entre 400 et 500°C en introduisant de l'eau liquide au cours de la pyrolyse ce par quoi du carbonisat et une phase gazeuse sont obtenus,

b) récupérer le carbonisat obtenu lors de l'étape a).

2.- Procédé selon la revendication 1, où l'étape a) est réalisée à pression atmosphérique.

3.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, comprenant en outre les étapes suivantes :

c) séparer par distillation les composés de la phase gazeuse obtenue lors de l'étape a) qui ont une température d'ébullition supérieure à 300°C ce par quoi une composition liquide, dite huile lourde, est obtenue,

d) récupérer l'huile lourde obtenue lors de l'étape c).

4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le pourcentage massique d'eau par rapport au poids de granulats de caoutchouc dans l'étape a) varie de 5 à 20%.

5.- Procédé de transformation de granulats de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, conduit selon un mode cyclique dans lequel tout ou partie de l'eau présente dans la phase gazeuse obtenue dans l'étape a) est récupérée et où l'eau récupérée est réutilisée dans l'étape a).

6.- Carbonisat susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

7.- Utilisation du carbonisat selon la revendication 6 à titre de charge renforçante pour la fabrication de mélanges de caoutchouc.

8.- Huile lourde susceptible d'être obtenue selon le procédé de l'une quelconque des revendications 3 à 5.

9.- Composition comprenant :

- du carbonisat selon la revendication 6,
- au moins un élastomère,
- éventuellement de l'huile lourde selon la revendication 8.

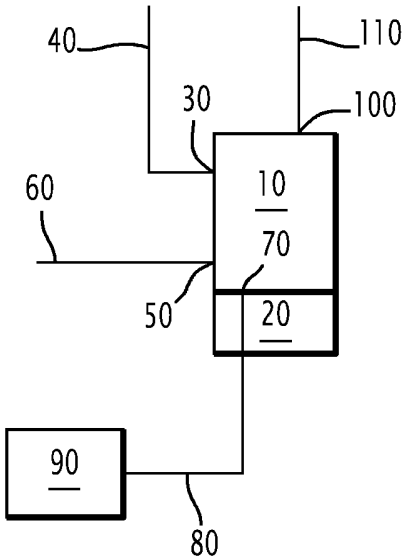

FIG.1

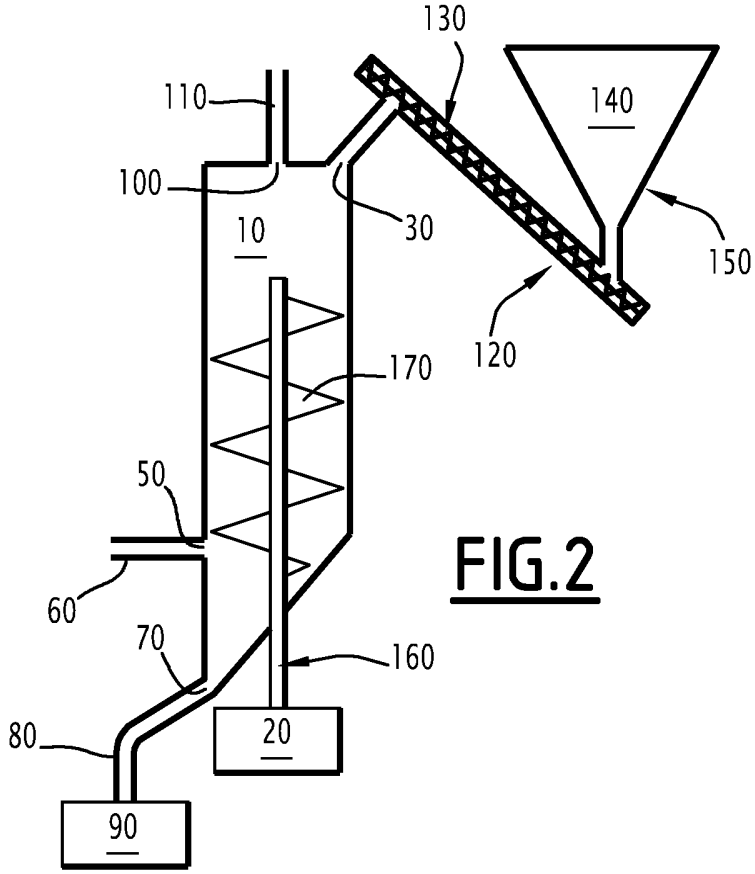

FIG.2

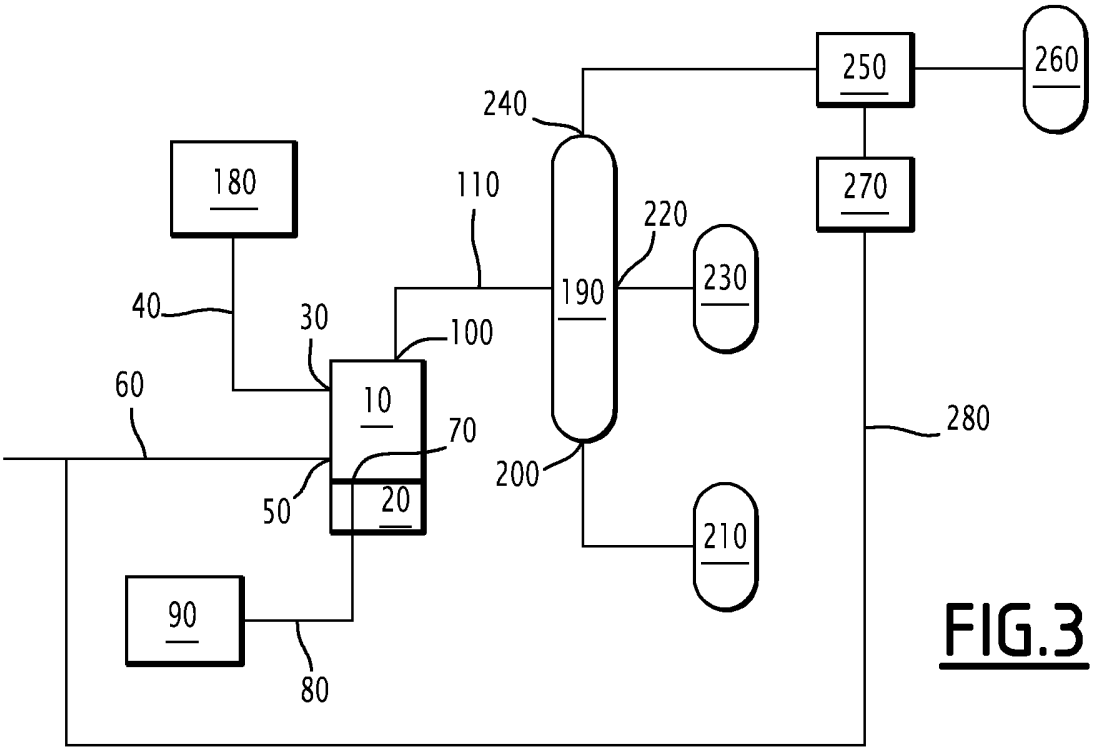

FIG.3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/051055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10B53/07 C10B47/18 C09C1/48 C10G1/10 C08L21/00
C08K3/04
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10B C09C C10G C08K

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

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

EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 229 099 A (ROY CHRISTIAN [CA]) 20 July 1993 (1993-07-20) cited in the application claims 1-4 tables 1,2,3,6 column 3, lines 4-18 column 4, lines 19-36 example 3	6-9
X	WO 02/38658 A2 (WEIDLEPLAN INDUSTRY GMBH [DE]; SCHULZ KLAUS PETER [DE] WEIDLEPLAN INDU) 16 May 2002 (2002-05-16) cited in the application tables 5,6 page 6, lines 1-16 figure 1	6-9
Y		1-5

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 October 2010	05/11/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Fax: (+31–70) 340–3016	Zuurdeeg, Boudewijn

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/051055

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 35 23 645 A1 (BBC BROWN BOVERI & CIE [DE]) 12 February 1987 (1987-02-12) figure 1 column 5, lines 21-40 column 7, lines 11-14	1-5
Y	FR 2 402 475 A1 (KOPPELMAN EDWARD [US]) 6 April 1979 (1979-04-06) figures 1,4	1-5
Y	FR 2 721 692 A1 (ENVIROTEC GROUP LTD [LB]) 29 December 1995 (1995-12-29) page 17, lines 9-14 figure 1 page 16, lines 19-26 page 15, lines 5-10	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2010/051055

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 5229099	A	20-07-1993	NONE			
WO 0238658	A2	16-05-2002	AU	1827502	A	21-05-2002
			DE	10055764	A1	23-05-2002
			EP	1334146	A2	13-08-2003
DE 3523645	A1	12-02-1987	NONE			
FR 2402475	A1	06-04-1979	AT	372104	B	12-09-1983
			AU	515318	B2	26-03-1981
			AU	3975178	A	20-03-1980
			BR	7805909	A	02-05-1979
			CA	1109821	A1	29-09-1981
			DD	138778	A5	21-11-1979
			DE	2839663	A1	22-03-1979
			ES	473280	A1	01-04-1979
			FI	782756	A	13-03-1979
			GB	2004988	A	11-04-1979
			JP	1270423	C	25-06-1985
			JP	54056602	A	07-05-1979
			JP	59044347	B	29-10-1984
			PL	209538	A1	16-07-1979
			SE	440790	B	19-08-1985
			SE	7809462	A	13-03-1979
			SU	1085509	A3	07-04-1984
			US	4126519	A	21-11-1978
			ZA	7804636	A	26-03-1980
FR 2721692	A1	29-12-1995	RU	2062284	C1	20-06-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2010/051055

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C10B53/07 C10B47/18 C09C1/48 C10G1/10 C08L21/00
C08K3/04

ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

C10B C09C C10G C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 229 099 A (ROY CHRISTIAN [CA]) 20 juillet 1993 (1993-07-20) cité dans la demande revendications 1-4 tableaux 1,2,3,6 colonne 3, ligne 4-18 colonne 4, ligne 19-36 exemple 3 -----	6-9
X	WO 02/38658 A2 (WEIDLEPLAN INDUSTRY GMBH [DE]; SCHULZ KLAUS PETER [DE] WEIDLEPLAN INDU) 16 mai 2002 (2002-05-16) cité dans la demande tableaux 5,6 page 6, ligne 1-16 figure 1 -----	6-9
Y		1-5

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
28 octobre 2010	05/11/2010
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Zuurdeeg, Boudewijn

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2010/051055

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	DE 35 23 645 A1 (BBC BROWN BOVERI & CIE [DE]) 12 février 1987 (1987-02-12) figure 1 colonne 5, ligne 21-40 colonne 7, ligne 11-14 -----	1-5
Y	FR 2 402 475 A1 (KOPPELMAN EDWARD [US]) 6 avril 1979 (1979-04-06) figures 1,4 -----	1-5
Y	FR 2 721 692 A1 (ENVIROTEC GROUP LTD [LB]) 29 décembre 1995 (1995-12-29) page 17, ligne 9-14 figure 1 page 16, ligne 19-26 page 15, ligne 5-10 -----	1-5

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2010/051055

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
US 5229099	A	20-07-1993	AUCUN			
WO 0238658	A2	16-05-2002	AU	1827502	A	21-05-2002
			DE	10055764	A1	23-05-2002
			EP	1334146	A2	13-08-2003
DE 3523645	A1	12-02-1987	AUCUN			
FR 2402475	A1	06-04-1979	AT	372104	B	12-09-1983
			AU	515318	B2	26-03-1981
			AU	3975178	A	20-03-1980
			BR	7805909	A	02-05-1979
			CA	1109821	A1	29-09-1981
			DD	138778	A5	21-11-1979
			DE	2839663	A1	22-03-1979
			ES	473280	A1	01-04-1979
			FI	782756	A	13-03-1979
			GB	2004988	A	11-04-1979
			JP	1270423	C	25-06-1985
			JP	54056602	A	07-05-1979
			JP	59044347	B	29-10-1984
			PL	209538	A1	16-07-1979
			SE	440790	B	19-08-1985
			SE	7809462	A	13-03-1979
			SU	1085509	A3	07-04-1984
			US	4126519	A	21-11-1978
			ZA	7804636	A	26-03-1980
FR 2721692	A1	29-12-1995	RU	2062284	C1	20-06-1996