

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2016/166251 A1**

(43) Date de la publication internationale  
20 octobre 2016 (20.10.2016)

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :  
*C08C 4/00* (2006.01) *C08L 1/06* (2006.01)  
*B01D 11/00* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2016/058285
- (22) Date de dépôt international :  
14 avril 2016 (14.04.2016)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
15 53343 15 avril 2015 (15.04.2015) FR
- (71) Déposants : ASSOCIATION POUR LES TRANSFERTS DE TECHNOLOGIES DU MANS [FR/FR]; 20 rue Thalès de Milet, Technopole Université, 72000 Le Mans (FR). CENTRE DE COOPÉRATION INTERNATIONALE EN RECHERCHE AGRONOMIQUE POUR LE DÉVELOPPEMENT (CIRAD) [FR/FR]; 42, rue Scheffer, 75116 Paris (FR).
- (72) Inventeurs : AMOR, Ali; 56 avenue Henri Barbusse, 94460 Valenton (FR). PALU, Serge; La Truffière, 47120 Pardaillan (FR). PIOCH, Daniel, Auguste, Marie, Paul; 120 Impasse du Ruisseau des Nouau, 34730 Prades-le-Lez (FR). DORGET, Michel; 13 bd Général de Négrier, 72000 Le Mans (FR).
- (74) Mandataires : BLOT, Philippe et al.; Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, 75009 Paris (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : EXTRACTION OF POLYISOPRENE WITH HIGH MOLAR MASS

(54) Titre : EXTRACTION DE POLYISOPRENE DE MASSE MOLAIRES ÉLEVÉE

(57) Abstract : The invention relates to a method for extracting high-quality polyisoprene by grinding plants, by rotary shearing using a device comprising at least one rotor and at least one stator, into particles with a size of less than 1 mm, or grinding at a pH higher than 3 and lower than 8. Said method is implemented in aqueous phase and makes it possible to prepare a dispersion of polyisoprene in water having a mean molar mass by weight ( $M_w$ ) of more than 800,000 g/mol. The polyisoprene is extracted from plants and in particular from guayule (*Parthenium argentatum*). This method is particularly respectful with the environment.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé d'extraction de polyisoprène de haute qualité par broyage par cisaillement rotatif au moyen d'un dispositif comprenant au moins un rotor et au moins un stator, de plantes en particules de taille inférieure à 1 mm ou le broyage à un pH supérieur à 3 et inférieur à 8. Ce procédé est mis en œuvre en phase aqueuse et il permet de préparer une dispersion de polyisoprène dans l'eau dont la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) est supérieure à 800 000 g/mol. Le polyisoprène est extrait de plantes et en particulier de guayule (*Parthenium argentatum*). Il s'agit d'un procédé particulièrement respectueux de l'environnement.



WO 2016/166251 A1

## EXTRACTION DE POLYISOPRENE DE MASSE MOLAIRE ÉLEVÉE

### DESCRIPTION

L'invention concerne un procédé d'extraction de polyisoprène de haute qualité par  
5 broyage par cisaillement rotatif au moyen d'un dispositif comprenant au moins un rotor et  
au moins un stator, de plantes en particules de taille inférieure à 1 mm ou le broyage à un  
pH supérieur à 3 et inférieur à 8. Ce procédé est mis en œuvre en phase aqueuse et il  
permet de préparer une dispersion de polyisoprène dans l'eau dont la masse molaire  
moyenne en poids ( $M_w$ ) est supérieure à 800 000 g/mol. Le polyisoprène est extrait de  
10 plantes et en particulier de guayule (*Parthenium argentatum*). Il s'agit d'un procédé  
particulièrement respectueux de l'environnement.

Le polyisoprène d'origine naturelle est un matériau utile pour la fabrication d'objets pour  
lesquels ses propriétés mécaniques sont recherchées.

15 En particulier, le polyisoprène provenant de plantes différentes de l'hévéa est de plus en  
plus recherché, en particulier pour remédier aux problèmes d'allergies que rencontrent  
des utilisateurs d'objets fabriqués à partir de polyisoprène issu d'hévéa.

Le polyisoprène extrait de plantes différentes de l'hévéa, en particulier de guayule, est  
particulièrement avantageux pour préparer des gants, par exemples des gants médicaux  
20 ou chirurgicaux, ou pour préparer des préservatifs. Après coagulation du latex de guayule,  
le polyisoprène obtenu peut également être utilisé pour produire des objets en  
caoutchouc, notamment pour produire des pneumatiques.

On connaît des procédés d'extraction de polyisoprène à partir de plantes. De manière  
25 générale, ces procédés mettent en œuvre des solvants organiques.

Pour des raisons de santé et pour des raisons environnementales, l'utilisation de solvants  
organiques doit être limitée ou bien évitée.

La production de polyisoprène par extraction en phase aqueuse est également  
particulièrement avantageuse d'un point de vue économique.

30 On connaît des procédés d'extraction de polyisoprène en phase aqueuse. Toutefois, ces  
procédés connus ne permettent pas d'aboutir à du polyisoprène de haute qualité, en  
particulier à du polyisoprène dont la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) peut atteindre  
2 500 000 g/mol. La demande de brevet US-2012/0063969 décrit un procédé au cours  
duquel des plants de guayule sont broyés par compression intense. La qualité du  
35 polyisoprène extrait peut alors être dégradée. La quantité de polyisoprène extrait à partir

d'une quantité particulière de plantes, et dont la qualité et la masse molaire ( $M_w$ ) sont satisfaisantes, est alors réduite.

Par ailleurs, les procédés d'extraction de polyisoprène connus ne permettent pas toujours d'aboutir à du polyisoprène sous la forme d'une dispersion dans l'eau ou sous la forme de latex.

Les procédés d'extraction en phase aqueuse connus sont généralement mis en œuvre dans des gammes de pH particulières et réduites, généralement strictement supérieures à 7 et en particulier supérieures à 9, 10 ou 11. De tels pH requièrent généralement la présence d'une substance basique pouvant conduire à des problèmes de sécurité ou pouvant entraîner la détérioration du matériel utilisé. Des pollutions environnementales sont également à craindre.

Ainsi, il existe un besoin de disposer de procédés performants d'extraction de polyisoprène de haute qualité. En particulier, il existe un besoin de disposer de procédés d'extraction de polyisoprène de plantes au cours desquels la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) du polyisoprène extrait est proche ou identique à la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) du polyisoprène au sein de la plante avant extraction ou à l'état naturel.

Des rendements de 50 ou 70 %, de 80 à 90 % ou de 100 %, sont particulièrement intéressants lors de l'extraction de polyisoprène dont la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) est maintenue proche ou identique de la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) au sein de la plante ou à l'état naturel. L'invention fournit un procédé d'extraction de polyisoprène qui permet d'apporter une solution à tout ou partie des problèmes des procédés d'extraction de polyisoprène de l'état de la technique.

Ainsi, l'invention fournit un procédé d'extraction de polyisoprène de masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) supérieure à 800 000 g/mol, sous la forme d'une dispersion dans l'eau, comprenant

- le broyage par cisaillement rotatif au moyen d'un dispositif comprenant au moins un rotor et au moins un stator ou le broyage à un pH supérieur à 3 et inférieur à 8, d'au moins une plante, une partie de plante ou un dérivé de plante choisis parmi guayule (*Parthenium argentatum*), épurge (*Euphorbia lathyris*), arganier (*Argania spinosa*), mariola (*Parthenium incanum*), bigelovie puante (*Chrysothamnus pinifolius*), belle asclépiade (*Asclepias speciosa*), cacalia (*Cacalia atripikifolia*), liane à caoutchouc (*Cryptostegia grandiflora*), pissenlit kazakhe (*Taraxacum koksaghyz*), scorsonère (*Scorzonera sp.*), basilic sauvage (*Pycnanthemum*

*incanum*), canada germandrée (*Teucrium canadense*) et *Campanula americana*, dans un volume d'eau ou d'une solution aqueuse allant de 1 à 15 L/kg de plante, en particules de taille inférieure à 1 mm ;

- la séparation des résidus solides.

5

Le procédé selon l'invention permet l'extraction de polyisoprène au cours duquel le polyisoprène extrait a une masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) supérieure à 800 000 g/mol. La masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) est mesurée par la combinaison de la chromatographie d'exclusion stérique (SEC ou *size exclusion chromatography*) et le couplage de plusieurs détecteurs. De manière préférée, le procédé

10 selon l'invention permet l'extraction de polyisoprène au cours duquel le polyisoprène extrait a une masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) supérieure à 1 000 000 g/mol ou supérieure à 2 000 000 g/mol ou supérieure à 2 500 000 g/mol.

Selon l'invention, le polyisoprène extrait peut avoir une masse molaire moyenne en poids

15 ( $M_w$ ) allant de 800 000 à 3 000 000 g/mol ou de 800 000 à 2 500 000 g/mol ou de 800 000 à 2 000 000 g/mol.

De manière particulièrement préférée, le polyisoprène extrait a une masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) allant de 1 000 000 à 3 000 000 g/mol ou de 1 000 000 à 2 500 000 g/mol ou de 1 000 000 à 2 000 000 g/mol.

20 De manière également particulièrement préférée, le polyisoprène extrait a une masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) allant de 1 500 000 à 3 000 000 g/mol ou de 1 500 000 à 2 500 000 g/mol ou de 2 000 000 à 2 500 000 g/mol ou de 2 000 000 à 3 000 000 g/mol.

De manière également préférée, grâce au procédé selon l'invention, la masse molaire

25 moyenne en poids ( $M_w$ ) du polyisoprène extrait est de 50 à 100 % de la valeur de la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) du polyisoprène dans la plante avant extraction.

De manière également préférée, la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) du polyisoprène extrait est de 55 à 100 % de la valeur de la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) du polyisoprène dans la plante avant extraction. De manière également

30 préférée, la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) du polyisoprène extrait est de 60 à 95 % de la valeur de la masse moléculaire du polyisoprène dans la plante avant extraction. De manière également préférée, la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) du polyisoprène extrait est de 80 à 90 % de la valeur de la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) du polyisoprène dans la plante avant extraction.

Ainsi, le procédé selon l'invention permet de limiter ou d'éviter la dégradation du polyisoprène et donc de limiter la baisse de la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) du polyisoprène extrait par rapport à la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) du polyisoprène au sein de la plante avant son extraction.

5 En sélectionnant une fraction particulière de masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) du polyisoprène extrait selon le procédé de l'invention, il est possible d'obtenir du polyisoprène dont la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) de la fraction sélectionnée est supérieure à 100 % de la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) du polyisoprène au sein de la plante.

10

De manière également préférée, grâce au procédé selon l'invention, l'indice de polydispersité du polyisoprène extrait est inférieur à 3, de préférence inférieur à 2 ou inférieur à 1,6. Grâce au procédé selon l'invention, l'indice de polydispersité du polyisoprène extrait peut également aller de 1,6 à 3 ou de 1,6 à 2 ou encore de 1,8 à 3 ou

15 de 1,8 à 3.

15

Le procédé selon l'invention comprend une étape essentielle de broyage qui peut être un broyage par cisaillement rotatif au moyen d'un dispositif comprenant au moins un rotor et au moins un stator. Le broyage mis en œuvre selon l'invention peut également être un

20 broyage à un pH supérieur à 3 et inférieur à 8.

20

Le procédé selon l'invention étant réalisé en phase aqueuse, il se différencie de procédés d'extraction connus réalisés au moyen de solvants organiques. Dans de tels cas, le polyisoprène est dissout dans le solvant organique lors de son extraction de la plante. La

25 phase aqueuse, et en particulier l'eau mise en œuvre lors du procédé selon l'invention, sert de support à la dispersion de polyisoprène. Elle ne permet pas de dissoudre le polyisoprène.

25

De manière préférée, le broyage est réalisé dans un volume d'eau ou de solution aqueuse allant de 3 à 7 L/kg ou de 4 à 5 L/kg de plante. De manière également préférée, le

30 broyage est réalisé dans un volume allant de 3 à 7 L/kg de plante ou de 4 à 5 L/kg de plante d'une solution aqueuse comprenant un agent antioxydant, par exemple le sulfite de sodium ou le bisulfite de sodium.

30

Lors du broyage par cisaillement rotatif au moyen d'un dispositif comprenant au moins un

35 rotor et au moins un stator, le procédé selon l'invention met avantageusement en œuvre

35

un broyeur comprenant un rotor et un stator, par exemple un broyeur de type Sylverson, notamment un broyeur Sylverson L4RT, ou encore un broyeur de type Fryma Koruma, notamment un broyeur Fryma Koruma MZ 50/A ou un broyeur Fryma Koruma ML. D'autres types de broyeur comprenant un rotor et un stator permettant le cisaillement, et  
5 de préférence le cisaillement rotatif, peuvent convenir. Ainsi, la composante mécanique du broyage selon l'invention nécessite un cisaillement de la plante à traiter. Lors de la mise en œuvre du procédé selon l'invention, la composante de cisaillement doit être majoritaire. Lors de la mise en œuvre de ce cisaillement, la plante est cisailée, coupée, découpée ou hachée sans subir de déformation ou d'écrasement excessifs. Une  
10 composante de flexion peut également intervenir mais elle ne doit pas induire de tels déformation ou écrasement excessifs.

Pour le procédé selon l'invention, lors du broyage à un pH supérieur à 3 et inférieur à 8, le broyage peut être réalisé par cisaillement simple ou par cisaillement avec flexion.

De manière préférée, lors du broyage par cisaillement rotatif au moyen d'un dispositif  
15 comprenant au moins un rotor et au moins un stator, le broyage est réalisé et à un pH supérieur à 3 et inférieur à 11. De manière particulièrement préférée, le broyage est réalisé par cisaillement rotatif au moyen d'un dispositif comprenant au moins un rotor et au moins un stator et à un pH supérieur à 3 et inférieur à 8. Un pH supérieur à 3 et inférieur à 7,8 peut convenir, de même qu'un pH supérieur à 3 et inférieur à 7,5 ou encore  
20 un pH supérieur à 3 et inférieur à 7, un pH supérieur à 4 et inférieur à 7,8, un pH supérieur à 4 et inférieur à 7,5 ou un pH supérieur à 4 et inférieur à 7.

Le procédé selon l'invention comprend le broyage d'au moins une plante, une partie de plante ou un dérivé de plante en particules de taille inférieure à 1 mm. De manière  
25 préférée, le broyage peut conduire à des particules de taille inférieure à 500  $\mu\text{m}$ . De manière plus préférée, les particules ont une taille inférieure à 250  $\mu\text{m}$ , voire inférieure à 150  $\mu\text{m}$ .

De manière également préférée, au moins une étape du procédé selon l'invention est  
30 réalisée en présence d'au moins un agent choisi parmi un agent d'extraction du polyisoprène, un agent de stabilisation du polyisoprène, un agent de concentration du polyisoprène.

Comme agent d'extraction du polyisoprène ou comme agent de stabilisation du polyisoprène, on préfère utiliser un agent tensioactif, un agent antioxydant ou un agent de  
35 contrôle du pH.

Comme agents de stabilisation du polyisoprène, on peut notamment citer sulfite de sodium, bisulfite de sodium, dérivé phénolique, dodécylsulfate de sodium (SDS), bromure de triméthyl tetradécylammonium (TTAB), acide aminé N-alkylé, alcool isotridécyclique à 15 OE, acide, base. Comme agent de concentration du polyisoprène, on préfère utiliser

5 un agent de crémage, par exemple un alginat d'ammonium ou une carboxyméthyl-cellulose. L'agent de crémage mis en œuvre peut être utilisé en une faible concentration dans le milieu, par exemple une concentration allant de 0,05 à 0,1 % en poids.

De manière également préférée, le broyage peut être réalisé en présence d'au moins un agent tensioactif. De nombreux types d'agents tensioactifs peuvent convenir, notamment

10 un agent tensioactif non-ionique ou un agent tensioactif ionique, par exemple un agent tensioactif cationique ou un agent tensioactif zwiterionique. Comme exemples d'agents tensioactifs, on peut citer dodécylsulfate de sodium (SDS), bromure de triméthyl tetradécylammonium (TTAB), ester de sorbitol polyéthylène, acide aminé N-alkylé.

15 Pour le procédé selon l'invention, les étapes de broyage et de séparation peuvent être répétées au moins une fois. Le procédé selon l'invention comprend alors au moins ces deux étapes supplémentaires de broyage et de séparation.

Le procédé selon l'invention peut également comprendre une étape préalable de

20 prétraitement de la plante récoltée.

De manière préférée, le procédé selon l'invention permet d'extraire du polyisoprène d'au moins une plante, une partie de plante ou un dérivé de plante de plante choisis parmi guayule (*Parthenium argentatum*), épurge (*Euphorbia lathyris*), arganier (*Argania spinosa*), mariola (*Parthenium incanum*), bigelovie puante (*Chrysothamnus pinifolius*),

25 belle asclépiade (*Asclepias speciosa*), cacalia (*Cacalia atripikifolia*), liane à caoutchouc (*Cryptostegia grandiflora*), pissenlit kazakhe (*Taraxacum koksaghyz*), scorsonère (*Scorzonera sp.*), basilic sauvage (*Pycnanthemum incanum*), canada germandrée (*Teucrium canadense*) et *Campanula americana*. De manière particulièrement préférée,

30 le procédé selon l'invention est mis en œuvre pour extraire du polyisoprène à partir de guayule (*Parthenium argentatum*).

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre pour extraire du polyisoprène d'une plante, d'une partie de plante ou d'un dérivé de plante qui peuvent éventuellement être

35 prétraités préalablement. De manière avantageuse, le procédé selon l'invention peut être

mis en œuvre sur la plante entière, sur les racines ou sur les branches et feuilles de la plante. De manière préférée, le procédé selon l'invention est mis en œuvre sur les seules branches et feuilles de la plante ou sur les seules feuilles ou encore sur les seules racines de la plante. Le procédé selon l'invention peut également être mis en œuvre uniquement  
5 sur la biomasse ligneuse de la plante ou sur le bois ou sur l'écorce de la plante. La biomasse ligneuse de la plante est généralement issue des branches de la plante desquelles l'écorce a été supprimée. Le procédé selon l'invention peut également être mis en œuvre uniquement sur les fruits de la plante.

- 10 De manière préférée pour le procédé selon l'invention, le broyage est réalisé à une température inférieure à 60 °C et plus préférentiellement à une température inférieure à 50 °C ou inférieure à 40 °C.

Avant le broyage, le procédé selon l'invention peut comprendre le découpage préalable  
15 de la plante, en morceaux de taille allant de 0,5 à 100 mm ou 60 mm, de préférence allant de 0,5 à 50 mm ou de 1 à 30 mm. Le découpage préalable de la plante en morceaux est réalisé en milieu humide, en solution aqueuse ou dans l'eau. De manière préférée, Le découpage préalable de la plante en morceaux est réalisé moins de 6 h après récolte de la plante. De manière plus préférée, le découpage préalable est réalisé en milieu humide,  
20 en solution aqueuse ou dans l'eau, et les morceaux de plante découpés ont une taille allant de 0,5 à 50 mm, de préférence de 1 à 30 mm, et ils sont stockés, en milieu humide, en solution aqueuse ou dans l'eau.

Pour le procédé selon l'invention, le broyage peut être réalisé plus ou moins rapidement  
25 après la récolte de la plante, en particulier la récolte du guayule. La plante récoltée peut par exemple être stockée avant la mise en œuvre du procédé selon l'invention. Les conditions du stockage peuvent être adaptées, en particulier selon la durée avant broyage ou encore selon la température de stockage. De manière avantageuse, le broyage est réalisé moins de 6 mois après récolte ou moins de 2 mois après récolte. De manière  
30 préférée, le broyage est réalisé moins d'une semaine après récolte, plus préférentiellement moins d'un jour après récolte et encore plus préférentiellement moins de 6 h après récolte.

Pour le procédé selon l'invention, le broyage peut également être réalisé après trempage  
de la plante après récolte. De manière avantageuse, le trempage de la plante récoltée  
35 peut être réalisé dans une solution aqueuse comprenant au moins un agent choisi parmi



un agent d'extraction du polyisoprène, un agent de stabilisation du polyisoprène, un agent de concentration du polyisoprène.

5 Le procédé selon l'invention permet d'extraire du polyisoprène de la plante sous la forme d'une dispersion de polyisoprène dans l'eau. De manière préférée, la dispersion de polyisoprène dans l'eau obtenue comprend de 5 à 65 % en masse de polyisoprène sec (DRC ou *dry rubber content* ou teneur en caoutchouc sec) ou de 10 à 65 % en masse de polyisoprène sec. De manière plus préférée, la dispersion de polyisoprène dans l'eau obtenue comprend de 15 à 65 % ou de 25 à 65 % en masse de polyisoprène sec. De  
10 manière encore plus préférée, la dispersion de polyisoprène dans l'eau obtenue comprend de de 30 à 65% ou de 35 à 65 % en masse de polyisoprène sec.

Le procédé selon l'invention permet d'extraire du polyisoprène de la plante de manière particulièrement efficace. De manière avantageuse pour le procédé selon l'invention, le  
15 rendement d'extraction de polyisoprène de masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) supérieure à 800 000 g/mol est supérieur à 50 % en masse de polyisoprène de la plante après récolte. De manière préférée, le rendement d'extraction de polyisoprène de masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) supérieure à 800 000 g/mol est supérieur à 60 % ou supérieur à 70 % en masse de polyisoprène de la plante après récolte.

20

Le procédé selon l'invention comprend le broyage de la plante puis la séparation des résidus solides. La séparation des résidus solides peut être réalisée par filtration, par exemple réalisée au moyen d'au moins un tamis. Un tamis de 100  $\mu\text{m}$  peut convenir.

25 Le procédé selon l'invention comprend le broyage de la plante puis la séparation des résidus solides. Il peut également comprendre la concentration de la dispersion de polyisoprène dans l'eau. La concentration est effectuée par élimination de l'eau. Cette élimination de l'eau peut aller de 30 à 99,9 % du volume d'eau ou être une élimination quasi-totale. De manière avantageuse, la concentration peut être réalisée par  
30 centrifugation mécanique. Elle peut également être réalisée par centrifugation mécanique combinée à un crémage. Elle peut encore être réalisée par centrifugation mécanique en présence d'au moins un agent de crémage.

Outre la concentration de la dispersion de polyisoprène dans l'eau (latex), le procédé selon l'invention peut également comprendre la stabilisation du polyisoprène sous la  
35 forme d'une telle dispersion dans l'eau.

Outre le broyage de la plante puis la séparation des résidus solides, le procédé selon l'invention peut également comprendre la coagulation du polyisoprène et la séparation du caoutchouc. De manière avantageuse, la coagulation du polyisoprène est réalisée par un traitement acide. De manière préférée, la coagulation du polyisoprène est réalisée en présence d'au moins un agent antioxydant.

Les différents aspects et les propriétés avantageuses de l'invention peuvent être illustrés par les exemples qui suivent. Ces exemples ne constituent pas de limitation de la portée de cette invention.

Exemple 1 : extraction de polyisoprène de plants de guayule (*Parthenium argentatum*) au moyen de différents broyeurs

Des plants de guayule ont été récoltés afin d'en extraire du polyisoprène selon le procédé de l'invention. La récolte a été réalisée par fauchage des plants de guayule deux ans après plantation. Après récolte, les feuilles et les inflorescences des plants de guayule ont été séparées. La biomasse ainsi préparée a été traitée selon le procédé de l'invention. Des mesures de la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) et du taux d'extraction ont été réalisées sur le polyisoprène extrait. Des mesures comparatives par rapport à ces mêmes variables ont été effectuées pour le polyisoprène présent au sein de la plante avant extraction selon le procédé de l'invention.

Le taux d'extraction du polyisoprène (% en poids) est le rapport de la masse du polyisoprène extrait puis séché et coagulé avec un acide, récupéré après deux étapes d'extraction successives, à la masse de polyisoprène présent dans l'échantillon de biomasse utilisé pour l'essai d'extraction, multiplié par 100. Chaque essai d'extraction et chaque valeur mesurée sont la moyenne de trois essais, avec un écart-type inférieur à 10 % en valeur relative.

Plusieurs échantillons de biomasse ont été traités. Des échantillons ont été préparés à partir de 100 g de biomasse de guayule mélangés à 500 mL d'une phase aqueuse. D'autres échantillons ont été préparés à partir de 10 kg de biomasse de guayule mélangés à 40 L d'une phase aqueuse.

Les différents échantillons sont traités par broyage puis séparation des résidus solides par filtration. Un broyeur A équipé d'un rotor et d'un stator (broyeur Silverson L4RT) et un broyeur B équipé de couteaux (broyeur Fryma Koruma MZ ou ML) ont été utilisés. Les

particules obtenues après broyage ont une taille inférieure à 150 µm. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1.

essai	broyeur	masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) du polyisoprène extrait (g/mol)	taux d'extraction du polyisoprène (%)
1	A	2 700 000	72
2	B	2 600 000	70
3	B	2 800 000	87

Tableau 1

- 5 Le procédé selon l'invention permet donc d'extraire du polyisoprène dont la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) est bien supérieure à 1 000 000 g/mol ou 1 500 000 g/mol et même supérieure à 2 000 000 g/mol.

Exemple 2 : extraction de polyisoprène de plants de guayule (*Parthenium argentatum*) en

10 fonction du pH

La biomasse préparée selon l'exemple 1 est utilisée pour évaluer l'influence du pH lors de l'extraction du polyisoprène au moyen du broyeur A. La variation de pH de 3 à 10 est obtenue en ajoutant de l'acide chlorhydrique ou de l'ammoniaque à la phase aqueuse lors

- 15 fonction du pH initial de la phase aqueuse utilisée pour l'extraction.

pH	masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) du polyisoprène extrait (g/mol)	taux d'extraction du polyisoprène (%)
3	1 900 000	25
4	2 300 000	64
5	2 100 000	73
6	2 400 000	72
7	2 500 000	70
8	2 500 000	72
11	2 200 000	67

Tableau 2

Le procédé selon l'invention permet d'extraire du polyisoprène de masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) élevée, y compris à pH neutre ou acide, permettant ainsi de

20 s'affranchir de l'addition d'une base.

Exemple 3 : extraction de polyisoprène de plants de guayule (*Parthenium argentatum*) en présence d'un agent tensioactif

La biomasse préparée selon l'exemple 1 est utilisée pour évaluer l'influence d'un agent tensioactif non-ionique (ester de polyéthylène sorbitol - produit Tween 80) présent en faible concentration (0,01 % en poids) dans la phase aqueuse lors du broyage. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.

essai	masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) du polyisoprène extrait (g/mol)	taux d'extraction du polyisoprène (%)
sans agent tensio-actif	2 000 000	60
avec agent tensio-actif	2 000 000	74

Tableau 3

On constate que la masse molaire moyenne du polyisoprène est identique à celle mesurée en l'absence d'agent tensioactif ajouté. Toutefois, le taux d'extraction du polyisoprène obtenu en présence de l'agent tensioactif non-ionique en faible concentration est bien supérieur. La présence de l'agent tensioactif permet donc d'accroître les performances du procédé d'extraction selon l'invention sans exercer d'effet négatif sur la qualité du polyisoprène extrait.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'extraction de polyisoprène de masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) supérieure à 800 000 g/mol, sous la forme d'une dispersion dans l'eau, comprenant
- 5       ▪ le broyage par cisaillement rotatif au moyen d'un dispositif comprenant au moins un rotor et au moins un stator ou le broyage à un pH supérieur à 3 et inférieur à 8, d'au moins une plante, une partie de plante ou un dérivé de plante choisis parmi guayule (*Parthenium argentatum*), épurge (*Euphorbia lathyris*), arganier (*Argania spinosa*), mariola (*Parthenium incanum*), bigelovie puante (*Chrysothamnus pinifolius*), belle asclépiade (*Asclepias speciosa*), cacalia (*Cacalia atripikifolia*),
- 10       liane à caoutchouc (*Cryptostegia grandiflora*), pissenlit kazakhe (*Taraxacum koksaghyz*), scorsonère (*Scorzonera sp.*), basilic sauvage (*Pycnanthemum incanum*), canada germandrée (*Teucrium canadense*) et *Campanula americana*, dans un volume d'eau ou d'une solution aqueuse allant de 1 à 15 L/kg de plante,
- 15       en particules de taille inférieure à 1 mm ;
- la séparation des résidus solides.
2. Procédé selon la revendication 1 pour lequel le broyage est réalisé à un pH supérieur à 3 et inférieur à 8 et par cisaillement simple ou par cisaillement avec flexion.
- 20
3. Procédé selon la revendication 1 pour lequel le broyage est réalisé à un pH supérieur à 3 et inférieur à 11 ou à un pH supérieur à 3 et inférieur à 8 et par cisaillement rotatif au moyen d'un dispositif comprenant au moins un rotor et au moins un stator.
- 25
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 comprenant ultérieurement la concentration de la dispersion de polyisoprène dans l'eau (latex) et la stabilisation du polyisoprène sous la forme d'une dispersion dans l'eau.
- 30
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 comprenant ultérieurement la coagulation du polyisoprène et la séparation du caoutchouc.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dont le broyage conduit à des particules de taille inférieure à 500  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 250  $\mu\text{m}$ , plus préférentiellement inférieure à 150  $\mu\text{m}$ .

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dont au moins une étape est réalisée en présence d'au moins un agent choisi parmi un agent d'extraction du polyisoprène, un agent de stabilisation du polyisoprène, un agent de concentration du polyisoprène.

5

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 comprenant au moins deux étapes supplémentaires de broyage et de séparation.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 comprenant une étape préalable de prétraitement de la plante récoltée.

10

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour lequel

- la plante est le guayule (*Parthenium argentatum*) ; ou
- la plante entière est utilisée ; ou
- 15 ▪ la plante est prétraitée préalablement ; ou
- seules les racines, les branches et les feuilles de la plante sont utilisées ; ou
- seules les branches et les feuilles de la plante sont utilisées ; ou
- seules les branches de la plante sont utilisées ; ou
- seules les feuilles de la plante sont utilisées ; ou
- 20 ▪ seules les racines de la plante sont utilisées ; ou
- seuls les fruits de la plante sont utilisés ; ou
- seule la biomasse ligneuse de la plante est utilisée ; ou
- seul le bois de la plante est utilisé ; ou
- seule l'écorce de la plante est utilisée.

25

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour lequel le polyisoprène extrait a une masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) supérieure à 1 000 000 g/mol ou supérieure à 2 000 000 g/mol ou supérieure à 2 500 000 g/mol ; de préférence allant de 800 000 à 3 000 000 g/mol ou de 800 000 à 2 500 000 g/mol ou de 800 000 à 30 2 000 000 g/mol ou de 1 000 000 à 3 000 000 g/mol ou de 1 000 000 à 2 500 000 g/mol ou de 1 000 000 à 2 000 000 g/mol ou de 1 500 000 à 3 000 000 g/mol ou de 1 500 000 à 2 500 000 g/mol ou de 2 000 000 à 2 500 000 g/mol ou de 2 000 000 à 3 000 000 g/mol.

30

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour lequel la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) du polyisoprène extrait est de 50 à 100 %, de préférence

35

de 55 à 100%, de préférence de 60 à 95%, et encore plus préférentiellement de 80 à 90% de la valeur de la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) du polyisoprène dans la plante avant extraction.

- 5 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 pour lequel l'indice de polydispersité du polyisoprène extrait est inférieur à 3, de préférence inférieur à 2 ou inférieur à 1,6 ou l'indice de polydispersité du polyisoprène extrait va de 1,6 à 3 ou de 1,6 à 2 ou encore de 1,8 à 3 ou de 1,8 à 3.
- 10 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 pour lequel la dispersion de polyisoprène dans l'eau obtenue comprend de 5 à 65 %, de préférence de 10 à 65%, de préférence de 15 à 65%, de préférence de 25 à 65 %, de préférence de 30 à 65%, encore plus préférentiellement de 35 à 65% en masse de polyisoprène sec (DRC ou dry rubber content).
- 15 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 pour lequel le rendement d'extraction de polyisoprène de masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) supérieure à 800 000 g/mol est supérieur à 50 %, de préférence supérieur à 60%, encore plus préférentiellement supérieur à 70% en masse de polyisoprène de la plante après récolte.
- 20 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 pour lequel le broyage est réalisé moins de 6 mois après récolte, de préférence moins de 2 mois après récolte, plus préférentiellement moins d'une semaine après récolte, encore plus préférentiellement moins d'un jour ou moins de 6 h après récolte.
- 25 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 pour lequel le broyage est réalisé à un pH supérieur à 3 et inférieur à 7,8 ou à un pH supérieur à 3 et inférieur à 7,5 ou à un pH supérieur à 3 et inférieur à 7 ou à un pH supérieur à 4 et inférieur à 7,8 ou à un pH supérieur à 4 et inférieur à 7,5 ou à un pH supérieur à 4 et inférieur à 7.
- 30 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 pour lequel le broyage est réalisé à une température inférieure à 60 °C, de préférence inférieure à 50 °C, plus préférentiellement à une température inférieure à 40 °C.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 pour lequel le broyage est réalisé après trempage de la plante, après récolte, dans une solution aqueuse comprenant au moins un agent choisi parmi un agent d'extraction du polyisoprène, un agent de stabilisation du polyisoprène, un agent de concentration du polyisoprène.

5

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 pour lequel la séparation est une filtration, par exemple réalisée au moyen d'au moins un tamis, par exemple un tamis de 100 µm.

10

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 pour lequel la concentration est réalisée par centrifugation mécanique de préférence par crémage encore plus préférentiellement par centrifugation mécanique combinée à un crémage ou par centrifugation mécanique en présence d'au moins un agent de crémage.

15

22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 21 pour lequel le broyage est réalisé dans un volume d'eau ou de solution aqueuse allant de 3 à 7 L/kg ou de 4 à 5 L/kg de plante.

23. Procédé selon l'une des revendications 1 à 22 pour lequel le broyage est réalisé dans un volume d'une solution aqueuse comprenant un agent antioxydant, par exemple le sulfite de sodium ou le bisulfite de sodium, allant de 3 à 7 L/kg ou de 4 à 5 L/kg de plante.

20

24. Procédé selon l'une des revendications 1 à 23 pour lequel le broyage est réalisé en présence d'au moins un agent tensioactif choisi parmi

- un agent tensioactif anionique, par exemple le dodécylsulfate de sodium (SDS) ;
- un agent tensioactif cationique, par exemple le bromure de triméthyl tetradécylammonium (TTAB) ;
- un agent tensioactif non-ionique, par exemple un ester de sorbitol polyéthylène ;
- un agent tensioactif zwitterionique par exemple un acide aminé N-alkylé.

25

25. Procédé selon l'une des revendications 1 à 24 comprenant également

30

- le découpage préalable, en milieu humide, en solution aqueuse ou dans l'eau, de la plante, en morceaux de taille allant de 0,5 à 100 mm ou 60 mm, de préférence allant de 0,5 à 50 mm ou de 1 à 30 mm ; ou
- le découpage préalable, en milieu humide, en solution aqueuse ou dans l'eau, de la plante en morceaux de taille allant de 0,5 à 50 mm, de préférence de 1 à



30 mm, puis le stockage, en milieu humide, en solution aqueuse ou dans l'eau, des morceaux de plante.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2016/058285

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C08C4/00 B01D11/00 C08L1/06  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C08C B01D C08L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2007/276112 A1 (BURANOV ANVAR U [CA]) 29 November 2007 (2007-11-29) the whole document	1-25
A	----- WO 2013/192217 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]; HUANG YINGYI [US]) 27 December 2013 (2013-12-27) the whole document	1-25
A	----- WO 2013/192182 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]; HUANG YINGYI [US]) 27 December 2013 (2013-12-27) the whole document	1-25

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search <b>1 July 2016</b>	Date of mailing of the international search report <b>26/07/2016</b>
---------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <b>Trauner, H</b>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2016/058285
---------------------------------------------------

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007276112	A1	29-11-2007	NONE
WO 2013192217	A1	27-12-2013	AU 2013277286 A1 22-01-2015
			CA 2876956 A1 27-12-2013
			CN 104411728 A 11-03-2015
			EP 2861627 A1 22-04-2015
			US 2015136882 A1 21-05-2015
			WO 2013192217 A1 27-12-2013
WO 2013192182	A1	27-12-2013	AU 2013277335 A1 22-01-2015
			CN 104395350 A 04-03-2015
			EP 2861628 A1 22-04-2015
			US 2015190848 A1 09-07-2015
			WO 2013192182 A1 27-12-2013

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/058285

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C08C4/00 B01D11/00 C08L1/06 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08C B01D C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2007/276112 A1 (BURANOV ANVAR U [CA]) 29 novembre 2007 (2007-11-29) le document en entier -----	1-25
A	WO 2013/192217 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]; HUANG YINGYI [US]) 27 décembre 2013 (2013-12-27) le document en entier -----	1-25
A	WO 2013/192182 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]; HUANG YINGYI [US]) 27 décembre 2013 (2013-12-27) le document en entier -----	1-25
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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 <p style="text-align: center;">1 juillet 2016</p>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <p style="text-align: center;">26/07/2016</p>
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 <p style="text-align: center;">Trauner, H</p>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/058285

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007276112	A1	29-11-2007	AUCUN	
-----				
WO 2013192217	A1	27-12-2013	AU 2013277286 A1	22-01-2015
			CA 2876956 A1	27-12-2013
			CN 104411728 A	11-03-2015
			EP 2861627 A1	22-04-2015
			US 2015136882 A1	21-05-2015
			WO 2013192217 A1	27-12-2013
-----				
WO 2013192182	A1	27-12-2013	AU 2013277335 A1	22-01-2015
			CN 104395350 A	04-03-2015
			EP 2861628 A1	22-04-2015
			US 2015190848 A1	09-07-2015
			WO 2013192182 A1	27-12-2013
-----				