

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 035 108**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **15 53343**

⑤① Int Cl⁸ : **C 08 F 136/08** (2017.01), C 08 J 3/05, C 08 C 1/02,
B 02 C 23/36

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ EXTRACTION DE POLYISOPRENE DE MASSE MOLAIRES ELEVÉE.

②② Date de dépôt : 15.04.15.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 21.10.16 Bulletin 16/42.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 05.05.17 Bulletin 17/18.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : ASSOCIATION POUR LES
TRANSFERTS DE TECHNOLOGIES DU MANS
Association loi de 1901 et CENTRE DE
COOPERATION INTERNATIONALE EN
RECHERCHE AGRONOMIQUE POUR LE
DEVELOPPEMENT (CIRAD) — FR.

⑦② Inventeur(s) : AMOR ALI, PALU SERGE, PIOCH
DANIEL, AUGUSTE, MARIE, PAUL et DORGET
MICHEL.

⑦③ Titulaire(s) : ASSOCIATION POUR LES
TRANSFERTS DE TECHNOLOGIES DU MANS
Association loi de 1901, CENTRE DE COOPERATION
INTERNATIONALE EN RECHERCHE
AGRONOMIQUE POUR LE DEVELOPPEMENT
(CIRAD).

⑦④ Mandataire(s) : LAVOIX.

FR 3 035 108 - B1



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 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.

10

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

15

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.

25

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

30

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 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

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

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

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

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

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 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 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 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 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 préférée, le broyage peut conduire à des particules de taille inférieure à 500 μm . De manière plus préférée, les particules ont une taille inférieure à 250 μm , voire inférieure à 150 μm .

De manière également préférée, au moins une étape du procédé selon l'invention 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.

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 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 isotridécylique à 15 OE, acide, base. Comme agent de concentration du polyisoprène, on préfère utiliser 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 un agent tensioactif non-ionique ou un agent tensioactif ionique, par exemple un agent tensioactif cationique ou un agent tensioactif zwitterionique. 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.

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 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*), 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, 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 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 30 à 60 % 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 μ 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 fonction du pH

10

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 du broyage. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2. Ils sont obtenus en

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
- 20 avec flexion ; ou
- 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 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 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 ; ou
- la coagulation du polyisoprène et la séparation du caoutchouc.
- 30 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3
- dont le broyage conduit à des particules de taille inférieure à 500 μm , de préférence inférieure à 250 μm , plus préférentiellement inférieure à 150 μm ; ou
- 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
- 35 polyisoprène, un agent de concentration du polyisoprène ;ou

- comprenant au moins deux étapes supplémentaires de broyage et de séparation ;
ou
- comprenant une étape préalable de prétraitement de la plante récoltée.

5 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 pour lequel

- la plante est le guayule (*Parthenium argentatum*) ; ou
- la plante entière est utilisée ; ou
- la plante est prétraitée préalablement ; ou
- seules les racines, les branches et les feuilles de la plante sont utilisées ; ou

10 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 pour lequel

- 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
- seules les racines de la plante sont utilisées ; ou
- seuls les fruits de la plante sont utilisés ; ou

15 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 pour lequel

- 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.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 pour lequel

20 20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 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 ; ou
- le polyisoprène extrait a une masse molaire moyenne en poids (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

25 25. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 pour lequel

- 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 ; ou

30 30. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 pour lequel

- la masse molaire 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 ; ou
- 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 ; ou

- la masse molaire moyenne en poids (M_w) du polyisoprène extrait est de 60 à 95 % de la valeur de la masse moléculaire moyenne du polyisoprène dans la plante avant extraction ; ou
- 5 ▪ 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 ; ou
- 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 ; ou
- 10 ▪ la dispersion de polyisoprène dans l'eau obtenue comprend de 5 à 65 % en masse de polyisoprène sec (DRC ou dry rubber content) ; ou
- la dispersion de polyisoprène dans l'eau obtenue comprend de 10 à 65 % en masse de polyisoprène sec (DRC ou dry rubber content) ; ou
- la dispersion de polyisoprène dans l'eau obtenue comprend de 15 à 65 % en masse de polyisoprène sec (DRC ou dry rubber content) ; ou
- 15 ▪ la dispersion de polyisoprène dans l'eau obtenue comprend de 25 à 65 % en masse de polyisoprène sec (DRC ou dry rubber content) ; ou
- la dispersion de polyisoprène dans l'eau obtenue comprend de 30 à 60 % en masse de polyisoprène sec (DRC ou dry rubber content) ; ou
- 20 ▪ la dispersion de polyisoprène dans l'eau obtenue comprend de 35 à 65 % en masse de polyisoprène sec (DRC ou dry rubber content) ; ou
- le 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 ; ou
- 25 ▪ le rendement d'extraction de polyisoprène de masse molaire moyenne en poids (M_w) supérieure à 800 000 g/mol est supérieur à 60 % en masse de polyisoprène de la plante après récolte ; ou
- le rendement d'extraction de polyisoprène de masse molaire moyenne en poids (M_w) supérieure à 800 000 g/mol est supérieur à 70 % en masse de polyisoprène de la plante après récolte.
- 30

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 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,
- 35 encore plus préférentiellement moins d'un jour ou moins de 6 h après récolte ; ou

- 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 ; ou
- 5 ▪ 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 ; ou
- le broyage est réalisé après trempage de la plante, après récolte, dans une solution aqueuse comprenant au moins un agent choisi parmi un agent
- 10 d'extraction du polyisoprène, un agent de stabilisation du polyisoprène, un agent de concentration du polyisoprène ; ou
- la séparation est une filtration, par exemple réalisée au moyen d'au moins un tamis, par exemple un tamis de 100 µm ; ou
- la concentration est réalisée par centrifugation mécanique ; ou
- 15 ▪ la concentration est réalisée par crémage ; ou
- la concentration est réalisée par centrifugation mécanique combinée à un crémage ou par centrifugation mécanique en présence d'au moins un agent de crémage.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 pour lequel le broyage est réalisé

- 20 ▪ 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 ; ou
- 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.

25

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 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
- 30 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.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 comprenant également

- 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.
- 5

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- Le demandeur a maintenu les revendications.
- Le demandeur a modifié les revendications.
- Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

US 2006/106183 A1 (CORNISH KATRINA [US] ET AL)
18 mai 2006 (2006-05-18)

US 2014/273142 A1 (HOEPRICH PAUL D [US])
18 septembre 2014 (2014-09-18)

AU 2012 202 924 A1 (YULEX CORP)
7 juin 2012 (2012-06-07)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT