

## CAOUTCHOUCS 2015

Les élastomères silicones sont traités dans la partie produits minéraux, au chapitre [silicium](#).

Les élastomères fluorés sont traités dans la partie matériaux, au chapitre [polytetrafluoréthylène \(PTFE\) et résines fluorocarbonées](#).

### **MATIERES PREMIERES :**

**Caoutchouc naturel :** il existe plus de 2000 espèces végétales laticifères mais le latex est quasi exclusivement extrait de l'hévéa (*hevea brasiliensis*), originaire de la forêt amazonienne. La durée de vie, en production, d'un hévéa est d'environ 40 ans, il commence à produire du latex dans sa 7<sup>ème</sup> année et au cours de sa vie donne de 60 à 100 kg de caoutchouc. Un hectare planté d'environ 550 arbres donne annuellement de 0,7 à 1,5 t de caoutchouc naturel. Le latex est une émulsion contenant de 60 à 80 % d'eau et de 20 à 40 % de caoutchouc naturel, constitué de cis-1,4 polyisoprène. Après récolte, il est traité à l'[ammoniac](#) afin de conserver son état colloïdal et sa forme liquide puis après séchage plus ou moins poussé, il est livré soit sous forme liquide, avec une teneur de 60 % de caoutchouc sec, soit sous forme solide, après traitement acide, en général à l' aide d'[acide formique](#), en feuilles compactées, fumées (RSS) ou séchées à l'air chaud, dans des balles de 113 kg ou en granulés compactés et spécifiés techniquement (TSR) dans des balles de 33 kg.

**Caoutchoucs synthétiques :** ils sont fabriqués à partir d'isobutylène, d'isoprène, de [styrène](#), de butadiène, d'acrylonitrile...

**Histoire du caoutchouc en Europe :** c'est en 1745 que Charles Marie de la Condamine rapporta d'un périple en Amazonie une masse brunâtre, collante, obtenue en incisant l'écorce d'un arbre que les indiens Tupi appelaient "cao-o-tchu" - le bois qui pleure - et que d'autres indiens appelaient "Hheve". Le caoutchouc naturel (le cis-polyisoprène) offre à l'homme des propriétés qu'il apprend à maîtriser et à améliorer :

- Nair et les propriétés de gommage (en anglais, caoutchouc = "rubber" de *to rub*, frotter).
- Macintosh et l'imperméabilisation.
- Goodyear et la vulcanisation.
- Dunlop et l'invention du pneu gonflable.

Devant la montée des prix du caoutchouc naturel, la société Bayer propose un prix destiné à récompenser la découverte d'un caoutchouc synthétique. En 1906 Fritz Hofmann remporte le concours Bayer en synthétisant du polyisoprène, à partir du p-crésol extrait du goudron de [houille](#) ; en 1910 il améliore la synthèse en utilisant à la place de celui-ci le 2-3 diméthylbutadiène, bon marché et abondant ; en 1911 une production pilote commence à Elberfeld en Allemagne ; on fabrique les premiers pneus en caoutchouc méthyl en 1912.

En 1910, deux anglais, Strange et Matthews, déposent un brevet pour la polymérisation du butadiène en présence de [sodium](#) métal, mais ce caoutchouc est de piètre qualité. En 1916, est découvert à Elberfeld le procédé "4 étapes" (acétylène, aldol, alcool benzylique, butadiène) pour la

fabrication du butadiène. Les recherches sur les adjuvants anti-vieillessement avancent de même durant ces années (pipéridine, amines aromatiques...).

Le 31 décembre 1924, Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. est dissoute et le 1<sup>er</sup> janvier 1925 est créée l'IG Farben (BASF, Bayer, Hoechst, AGFA, Weiler Ter Meer, C.F., Griesheim Elektron). En 1926 les études sur le caoutchouc reprennent après la cessation due à la chute des prix de 1919 et, en 1927, à Ludwigshaven et Leverkusen la méthode de polymérisation de Strange et Matthews est améliorée (emploi d'émulsifiants et de [savons](#)).

En 1928, la production de caoutchouc synthétique en émulsion aqueuse et l'utilisation du butadiène comme monomère font l'objet de brevets, de même qu'en 1929 la copolymérisation par Bock et Tschunkur du butadiène et du styrène qui livre ainsi le premier caoutchouc synthétique (SBR) comparable au naturel. La marque BUNA<sup>®</sup> est déposée (BUtadiène NAtrium). En 1930, le styrène est remplacé par l'acrylonitrile (premier caoutchouc nitrile BUNA<sup>®</sup> N). En 1937, la copolymérisation isobutène-isoprène est mise au point : le caoutchouc butyl voit le jour. Jusqu'au début des années 40, des progrès sont effectués dans la mise au point des antioxygènes, des catalyseurs...

L'Allemagne nazie développe sa production de SBR et édifie en 1944 le terrible complexe de Buna-Monowitz qui dépend du camp de concentration d'Auschwitz - ce complexe ne produira d'ailleurs jamais une once de caoutchouc. Dans les années 50, après le démantèlement de l'IG Farben en 12 firmes, la reprise de la production se fait lentement et en 1960 on met en évidence les propriétés du caoutchouc de polybutadiène à haute teneur en cis 1,4 polyisoprène.

Depuis les recherches n'ont pas cessé de découvrir de nouveaux types de caoutchouc, d'adjuvants, d'agents gonflants, d'agents d'adhérence...

**Les diverses familles d'élastomères** : les élastomères sont des polymères présentant des propriétés élastiques après réticulation. Il en existe plus de 200 types qui peuvent être regroupés en une quinzaine de familles dont voici les principales.

### **Élastomères non styréniques :**

Le caoutchouc naturel (NR : natural rubber) qui ne contient que du cis-1,4 polyisoprène.

Le polyisoprène synthétique (IR) est de composition proche de celle du caoutchouc naturel avec pour le plus employé (Ti-IR) 98,5 % de cis-1,4 polyisoprène, 1 % de trans-1,4 polyisoprène et 0,5 % de 3,4 polyisoprène.

Le caoutchouc butyl, est un copolymère d'isobutylène et d'isoprène (voir les formules ci-dessous). Sa dénomination est IIR (Isobutylene-Isoprene-Rubber). Un traitement complémentaire par du dibrome ou du dichlore donne des halobutyls (chlorobutyl ou bromobutyl).

Le PBR (PolyButadiène Rubber) ou BR est un polymère du 1,3 butadiène. C'est le deuxième élastomère le plus employé après le SBR.

Les NBR (Nitrile Butadiene Rubber) et HNBR (Nitrile Butadiene Rubber Hydrogéné).

Les terpolymères d'éthylène-propylène-diène (EPDM) et les copolymères éthylène-propylène (EPM).

Les caoutchoucs chloroprène (CR) ou polychloroprène sont obtenus par polymérisation radicalaire du chlorobutadiène.

### **Élastomères styréniques :**

Le SBR (Styrene Butadiene Rubber), les SBC (blocs copolymères styréniques) famille à laquelle appartiennent le SBS (Styrène-Butadiène-Styrène), le SIS (Styrène-Isoprène-Styrène), les SEBS (blocs éthylènes-butylène) et les SEP (blocs éthylène-propylène).

### **Résines styréniques :**

L'ABS (Acrylonitrile-Butadiène-Styrène) et le SAN (Styrène-Acrylonitrile).

### **Quelques formules :**

## **FABRICATION INDUSTRIELLE :**

**IR** : l'élaboration du polyisoprène le plus utilisé (Ti-IR) utilise un catalyseur Ziegler Natta,  $TiCl_3 / Al(C_2H_5)_2Cl$  ou  $TiCl_4 / Al(C_2H_5)_3$ . Avant polymérisation, le mélange solvant, catalyseur et monomère d'isoprène doit être exempt d'impuretés, d'humidité et d'air, poisons du catalyseur. Lorsque la polymérisation a atteint le niveau désiré, un désactivateur du catalyseur est introduit ainsi qu'un antioxydant puis le solvant est éliminé à l'aide de vapeur d'eau.

**Caoutchouc butyl (IIR)** : dans le procédé exploité, en France, à Notre Dame de Gravenchon (76) par [ExxonMobil Chemical](#), le solvant de copolymérisation entre l'isobutylène et l'isoprène est le chlorure de méthyle [CH<sub>3</sub>Cl](#) et la réaction est catalysée par une solution de  $AlCl_3$  dans ce même solvant. La polymérisation met en jeu 98 % d'isobutylène avec 2 % d'isoprène. La réaction est très exothermique et se fait à  $-100^\circ C$ . Après refroidissement, par détente de [propylène](#) et d'[éthylène](#), le solvant et les réactifs non consommés sont extraits par vaporisation et recyclés. Aux fines particules de caoutchouc qui ont précipité on rajoute de l'eau et des additifs nécessaires à la stabilisation de la suspension qui est ensuite purifiée, séchée et comprimée sous forme de balles de caoutchouc.

L'isoprène est importé de Bâton-Rouge (Louisiane, Etats-Unis) et l'isobutylène provient, par une conduite de 35 km, de la coupe C4 d'un [vapocraqueur](#) d'ExxonMobil.

Pour obtenir les halobutyls, avant halogénéation, le butyl est dissous dans un solvant, hexane ou pentane, le monomère qui n'a pas réagi est enlevé et le dibrome liquide ou de dichlore gazeux sont introduits dans le solvant. Pour chaque mole d'halogène qui réagit, il y a formation d'une mole d'acide bromhydrique ou chlorhydrique qui nécessite la neutralisation de la solution à l'aide de soude. Le solvant est ensuite éliminé par traitement à la vapeur d'eau chaude avec ajout de stéarate de calcium afin de prévenir l'agglomération de l'élastomère.

Le caoutchouc butyl peut aussi être obtenu par décomposition du [MTBE](#) (méthyl tertio-butyl éther).

**BR** : la polymérisation du 1,3 butadiène ( $CH_2=CH-CH=CH_2$ ) est réalisée, en général, en solution, à 20 % de monomère, le solvant étant l'hexane ou le cyclohexane. La réaction est catalysée par des complexes de métaux de transition (Nd, Ni ou Co) ou par le butyllithium.

**NBR** : la polymérisation entre l'acrylonitrile (de 15 à 51 %) et le butadiène est réalisée en émulsion dans l'eau avec un émulsifiant (savon) et divers autres produits. La température de polymérisation donnera des polymères plus ou moins linéaires. A froid, de 5 à 15 °C, les branchements seront réduits, à chaud, de 30 à 40 °C, les branchements seront plus importants. Les NBR, insaturés peuvent être hydrogénés pour donner des **HNBR**. Dans ce cas, le NBR est dissous dans un solvant, un catalyseur à base de métal précieux est ajouté puis un traitement avec du dihydrogène gazeux donne du NBR hautement saturé ou HNBR.

**SBR** : la copolymérisation du butadiène et du [styrène](#) peut s'effectuer soit en solution (**S-SBR**), soit en émulsion (**E-SBR**). Même si les procédés en solution présentent quelques avantages (meilleur contrôle des conditions opératoires, consommation d'énergie plus faible et plus grande pureté du caoutchouc), c'est le procédé en émulsion qui est le plus répandu. L'émulsifiant, un savon d'acide gras ou d'acide résinique, stabilise et homogénéise le milieu réactionnel. La copolymérisation est réalisée à froid (5°C) ou à chaud. Celle effectuée à froid est radicalaire et dure une dizaine d'heures. Exemple de composition, en masse, pour 75 kg de butadiène et 25 kg de styrène : eau : 180 kg, émulsifiant : 5 kg, dodécyl mercaptan : 200 g, hydroperoxyde de cumène : 170 g, EDTA : 60 g, sulfate de fer (II) : 17 g.

**SBC** : les SBC sont des copolymères dans lesquels les "blocs" sphéroïdes de polystyrène d'environ 30 nm de diamètre sont reliés entre eux par des tronçons élastomères constitués par les polydiènes choisis pour la copolymérisation, ce qui constitue deux phases distinctes dans le matériau. Modifiable à chaud, cette constitution lui procure ses propriétés élastiques. Pour la copolymérisation, on peut utiliser deux techniques : soit une polymérisation anionique de "diblocs" styrène-diène suivie d'un couplage par un agent bromé en "triblocs" styrène-diène-styrène, soit une polymérisation par un initiateur anionique difonctionnel qui mène directement aux triblocs désirés.

**ABS** : leur production industrielle et leur première commercialisation par la société Uniroyal, remontent à 1948. Les ABS sont des matériaux amorphes qui comportent deux phases ; une phase continue constitue la matrice (copolymère de styrène/acrylonitrile SAN) et une phase discontinue constituée de nodules de polybutadiènes greffés de copolymères SAN. Cette structure biphasique et la taille des zones de caoutchouc (0,1 à 1 µm) contribuent aux propriétés des ABS : résistance aux chocs, aspect de surface (brillance...) et résistance à la chaleur.

Il existe trois procédés de fabrication de l'ABS : la polymérisation en masse (Dow Chemical), la polymérisation masse-suspension (Monsanto) et le procédé le plus utilisé, la polymérisation par émulsion aqueuse. Celle-ci débute par la synthèse entre 40°C et 90°C d'un "latex d'élastomère" (polybutadiène ou copolymère butadiène-styrène ou copolymère butadiène-acrylonitrile). Celui-ci est ensuite greffé entre 50°C et 80°C en présence de styrène (ou d'alpha-méthylstyrène dans le cas de l'ABS dit "chaleur"), d'acrylonitrile et d'eau. Les tensioactifs utilisés sont des sels sodiques ou potassiques d'acides gras, des sulfonates ou des sulfates d'alcool polyoxyéthylénés, ou des tensioactifs non ioniques tels que des copolymères de l'[oxyde de propylène](#) et de l'[oxyde d'éthylène](#). Les catalyseurs utilisés sont des persulfates de sodium ou de potassium, des associations de type redox (par exemple un mélange d'hydroperoxyde organique et de glucose en présence de sels métalliques Fe<sup>2+</sup> ou Cu<sup>2+</sup>). Parallèlement on synthétise un latex de résine SAN en présence de styrène, d'acrylonitrile, d'eau, de tensioactif entre 50°C et 80°C. Le greffage du latex d'élastomère a pour but de le rendre "compatible" avec ce latex de résine.

Lors de ces synthèses, les monomères qui n'ont pas réagi sont recyclés. Les deux latex sont ensuite mélangés dans des proportions définies par les propriétés recherchées. Le latex d'ABS ainsi formé est alors mis à flocculer à l'aide de  $\text{CaCl}_2$ , d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , de  $\text{MgSO}_4$ , d'acide acétique, sulfurique ou chlorhydrique vers  $100^\circ\text{C}$ , puis est séché. Il est alors prêt à recevoir les charges adéquates à son utilisation. L'introduction de méthacrylate de méthyle conduit à des ABS transparents.

On peut ensuite réaliser des alliages d'ABS et d'autres polymères (PVC, polycarbonate, polyamide, ...) pour atteindre certaines propriétés (résistance aux chocs, tenue à la chaleur, résistance à l'abrasion, fluidification pour la réalisation de films...).

## **PRODUCTIONS :**

### **Caoutchouc naturel :**

Production, en 2015, en milliers de tonnes. Monde : 12 277.

Thaïlande	4 470	Inde	570
Indonésie	3 160	Guatemala, en 2014	370
Viet-Nam	1 020	Côte d'Ivoire, en 2014	312
Chine	790	Myanmar, en 2014	195
Malaisie	690	Brésil, en 2014	192

Source : IRSG et FAO pour 2014

La culture de l'hévéa occupe une surface de 12 millions d'hectares, à 90 % dans le Sud-Est asiatique.

Les exportations de la Thaïlande, ont été de 3,7 millions de t, en 2015. Dans ce pays, 95 % de la production est assurée par des exploitations familiales qui font ainsi vivre 10 % de la population du pays. La surface plantée était, en 2013, de 2,4 millions d'hectares.

Le groupe [Bridgestone](#) cultive 48 000 ha d'hévéas au Libéria et 24 000 ha en Indonésie, à Serbalawan, au Nord de Sumatra et Tanah Laut, au Sud de Kalimanta.

Le groupe [Michelin](#), possède au Brésil, une plantation d'hévéas, à Igrapiúna, dans l'état de Bahia, de 2 000 hectares et 2 usines de transformation (Igrapiúna avec 10 000 t/an et Sooretama, dans l'état d'Esperito Santo avec 20 000 t/an). En Afrique (Côte d'Ivoire, Ghana, Nigéria et Libéria), Michelin détient 23,64 % de la Société Internationale de Plantations d'Hévéas ([SIPH](#)), 2<sup>ème</sup> producteur africain. Par ailleurs, le groupe détient une participation minoritaire en Thaïlande avec 30 000 t/an et en Indonésie, au travers d'une joint venture, à 47 %, avec le groupe [Barito Pacific](#), et une production prévue de 80 000 t/an. Au total la production de caoutchouc sec est de 200 000 t/an. La SIPH exploite, en 2015, 57 177 hectares plantés d'hévéas avec une production de 72 770 t de caoutchouc avec de plus des achats auprès de planteurs indépendants ce qui donne une production totale de 191 500 t, à 70 % en Côte d'Ivoire, 16 % au Ghana, 11 % au Nigeria, 2 % au Liberia.

Les importations de l'Union européenne proviennent, en 2014, à 34 % d'Indonésie, 17 % de Thaïlande, 16 % de Malaisie, 14 % de Côte d'Ivoire, 6 % du Viet-Nam.

### **Caoutchoucs synthétiques :**

**Productions**, en 2015, en milliers de tonnes. Monde : 14 460, Union européenne : 3 640.

Etats-Unis	2 986	Russie	1 405
Chine	2 803	Allemagne	868
Japon	1 664	France	568

Source : Zeon

La production de l'Union européenne, est, en 2015, de 1,543 million de t de polyisoprène synthétique (IR) dont 860 866 t en Allemagne, 179 925 t en Italie, 158 106 t en Finlande, 93 519 t en France et de 2,097 millions de t d'autres caoutchoucs synthétiques dont 586 067 t en Allemagne, 501 915 t en France, 338 618 t en Italie, 166 816 t en République tchèque, 96 192 t en Espagne, 83 620 t au Royaume Uni.

La production de SAN est de 210 000 t dont 106 754 t en Allemagne, 41 213 t en Hongrie, 10 481 t en Italie et celle d'ABS, de 600 000 t dont 265 021 t en Allemagne, 116 830 t en Espagne, 108 469 t en Italie, 36 468 t aux Pays Bas, 13 070 t au Royaume Uni.

**Productions par type de caoutchouc synthétique** : en 2015, répartition selon les capacités de production sur un total de 19,864 millions de t.

E-SBR	24 %	EPDM	9 %
BR	25 %	IIR	8 %
SBC	13 %	IR	5 %
S-SBR	10 %	NBR	4 %

Source :57th AMG, IISRP

**Principaux producteurs** : en 2015, en milliers t de capacités annuelles de production de SBR, BR, SBC, NBR, CR, EPDM, IR et IIR.

<a href="#">Arlanxeo</a> (Pays Bas)	2 051	<a href="#">ExxonMobil</a> (Etats-Unis)	736
<a href="#">Sinopec</a> (Chine)	1 740	<a href="#">Goodyear</a> (Etats-Unis)	725
<a href="#">Kumho</a> (Corée du Sud)	1 301	<a href="#">Japan Synthetic Rubber</a>	695
<a href="#">Petrochina</a> (Chine)	1 276	<a href="#">Nizhnekamskneftekhim</a> (Russie)	692
<a href="#">Taiwan Synthetic Rubber Corp.</a>	739	<a href="#">Sibur</a> (Russie)	576

Source :57th AMG, IISRP

[Arlanxeo](#) (Pays Bas) est une joint venture 50/50 entre [Lanxess](#) (Allemagne) et [Saudi Aramco](#) (Arabie Saoudite) qui a été créée en avril 2016. Elle produit : plus de 1 million de t/an de SBR, 400 000 t/an de BR, 450 000 t/an de EPDM, 130 000 t/an de NBR et HNBR, plus de 60 000 t/an de CR.

- du caoutchouc butyl (IIR) à Sarnia, Ontario, au Canada avec 140 000 t/an, Zwijndrecht en Belgique avec 140 000 t/an et Singapour avec 100 000 t/an.

- du BR et du SBR, à Port Jérôme, en France, à Orange, Texas, aux Etats-Unis, à Dormagen, en Allemagne, à Cabo de Santo Agostinho, Triunfo et Duque de Caxias, au Brésil, à Singapour avec 140 000 t/an de Nd-BR.

- du NBR, en France, à La Wantzenau (67), ainsi que du NBR carboxylé et, en Chine, à Nantong avec 30 000 t/an, dans une joint venture avec TSRC.

- de l'EPDM à Geleen aux Pays Bas, à Changzhou, en Chine.

- du CR à Dormagen en Allemagne.

[Sinopec](#) (Chine) a vendu, en 2014, 1,205 million de t de caoutchoucs synthétiques avec 30 000 t/an de caoutchouc butyl (IIR), 460 000 t/an de SBR, 420 000 t/an de BR, 270 000 t/an de SBS.

[Kumho Petrochemical](#) (Corée du Sud) a produit, en 2015, 1,384 million de t de caoutchoucs synthétiques avec :

- du BR, avec 342 000 t/an, à Yeosu, en Corée du Sud,
- du NBR, avec 80 000 t/an et du HNBR, avec 10 000 t/an à Ulsan, en Corée du Sud,
- du SBR, avec 481 000 t/an à Ulsan,
- du SBS, avec 70 000 t/an à Yeosu,
- de l'ABS, avec 250 000 t/an à Ulsan.

[Petrochina](#) a produit, en 2015, 713 000 t de caoutchoucs synthétiques.

[Taiwan Synthetic Rubber Corp.](#) (TSRC), produit du SBR, du BR, du NBR, du SBS, du SIS, avec un total de 584 000 t/an.

- Produit du SBR, à Kaohsiung, à Taïwan, avec 130 000 t/an et à Nantong, en Chine, avec une joint venture entre TSRC, 65,44 %, [Marubeni](#) (Japon), 22,56 % et Nantong Petrochemical Corp., 12 % possédant une capacité de production de 180 000 t/an. En Inde, une joint venture entre TSRC, 30 %, Indian Oil Corp, 50 % et Marubeni (Japon), 20 % a démarré une capacité de 120 000 t/an de SBR.
- Produit du BR, à Kaohsiung, à Taïwan, avec 60 000 t/an, à Tambol, en Thaïlande, dans une joint venture entre TSRC, 13 %, [UBE Industries](#) (Japon), 74 % et [Marubeni](#) (Japon), 13 %, avec 72 000 t/an, à Nantong, en Chine, dans une joint venture entre TSRC, 55 %, [UBE Industries](#), 25 %, [Marubeni](#), 20 %, avec 72 000 t/an. Produit du NBR, à Nantong, Chine, avec une joint venture 50/50 avec Lanxess et 30 000 t/an.
- Produit du SBS et du SIS avec l'acquisition, en avril 2011, de la société Dexco qui possède aux Etats-Unis, à Plaquemine, en Louisiane, des capacités de production de 32 000 t/an de SIS et 30 000 t/an de SBS. A Nantong, en Chine, possède une ligne de production de SIS de 25 000 t/an et de SEBS de 70 000 t/an.

[ExxonMobil Chemical](#) (Etats-Unis) produit du caoutchouc butyl (IIR) aux Etats-Unis, à Bayton, Texas et Baton Rouge, Louisiane, en France, à Notre Dame de Gravenchon, au Royaume Uni, à Fawley, au Japon, en association 50/50 avec [JSR](#) (Japan Synthetic Rubber Corporation) dans Japan Butyl Co., à Kawasaki avec 98 000 t/an d'IIR et à Kashima avec 80 000 t/an de caoutchouc butyl halogéné, en Arabie Saoudite, en association avec Sabic, à Kemya et à Singapour, dans l'île de Jurang, avec une production prévue en 2017 de 140 000 t/an.

[Goodyear](#) (Etats-Unis), produit de l'IR, du SBR et divers autres caoutchoucs synthétiques aux Etats-Unis, au Texas, à Beaumont et Houston.

[Japan Synthetic Rubber](#) (JSR), produit au Japon, du SBR, à Yokkaichi avec 255 000 t/an, du BR, à Chiba avec 72 000 t/an, de l'IR à Kashima avec 41 000 t/an, de l'ABS, à Yokkaichi avec 280 000 t/an, ainsi que du S-SBR, en Thaïlande au travers d'une joint venture avec 51 % des parts, à Map Ta Phut et 50 000 t/an.

[Nizhnekamskneftekhim](#) (NKNH, Russie), société du groupe [TAIF](#), a produit, en 2015, à Nizhnekamsk, au Tatarstan, 642 000 t de caoutchoucs synthétiques. Principal producteur mondial de polyisoprène (IR) avec 43 % du marché mondial, produit également du caoutchouc butyl avec 16,2 % du marché mondial, du BR avec 5,6 % du marché mondial et de l'ABS.

[Sibur](#) (Russie), produit, en Russie, à Togliatti avec 82 000 t/an d'IR, 65 000 t/an d'IIR, 60 000 t/an de E-SBR, à Voronezh avec 121 000 t/an de BR, 106 800 t/an de SBR, 85 000 t/an de SBS, à Krasnoyarsk, avec 74,99 % d'une joint venture avec Sinopec, 42 500 t/an de NBR. En 2015, la production totale de caoutchoucs synthétiques a été de 409 000 t.

[Versalis](#), filiale du groupe italien ENI, produit du SBR en émulsion à Ravenna, en Italie, avec 120 000 t/an. Produit également du BR, NBR, SBS, SIS, SEBS, ABS et SAN.

[Zeon Corporation](#) (Japon) produit de l'IIR à Tokuyama, avec 65 000 t/an, des NBR et HNBR, au Japon à Tokuyama, Takaoka, Kawasaki avec 64 500 t/an, aux Etats-Unis à Louisville, Kentucky, Hattiesburg, Mississippi et Bayport, Texas avec 15 000 t/an, des ESBR et SSBR au Japon à Takuyama avec 135 000 t/an et à Singapour avec 70 000 t/an, de l'IR au Japon à Mizushima avec 40 000 t/an.

[Trinseo](#) (Allemagne), société issue, en 2010, du groupe [Dow Chemical](#), produit du SBR et du BR à Schkopau, en Allemagne et de l'ABS et du SAN.

[Cenway](#) (Chine) produit à Zhejiang Jiaying Port, 150 000 t/an de caoutchouc butyl (IIR).

[Michelin](#) produit du SBR et divers autres caoutchoucs synthétiques à Bassens (33), en France, avec 200 000 t/an et au travers de [ASRC](#), à Louisville, Kentucky, aux Etats-Unis, avec 34 000 t/an.

[Bridgestone](#) (Japon) produit des caoutchoucs synthétiques au Etats-Unis à Lake Charles, en Louisiane, à Orange, au Texas et en Chine à Huizhou (50 000 t/an de SBR).

[Styrolution](#) (Allemagne) société du groupe Ineos produit de l'ABS, SAN, SBC et divers copolymères styréniques (n°2 mondial avec environ 3 millions de t d'ABS/an), en Allemagne à Ludwigshafen et Cologne, en Belgique à Anvers, en Corée du Sud à Ulsan, en Thaïlande à Map Ta Phut, en Inde à Vadodara, au Mexique à Altamira. Dans l'Union européenne, la part de Styrolution dans la production d'ABS est de 70 à 80 %, à côté de Trinseo, 20 à 30 % et Versalis, 5 à 10 %. Pour la production de SAN, dans l'Union européenne, la part de Styrolution est de 30 à 40 %, à côté de Styron, 20 à 30 %, Versalis, 20 à 30 %.

[Dynasol](#) (Espagne) joint venture 50/50 du groupe espagnol [Repsol](#) avec le groupe mexicain [Kuo](#), produit 115 000 t/an de caoutchouc synthétique SBR dont 55 000 t au Mexique et 69 000 t/an de dérivés styréniques, SBS et SEBS, dans les usines de Santander, en Espagne, Altamira, au Mexique et Liaoning, en Chine, joint venture entre Dynasol et le groupe chinois Xing'an, avec 100 000 t/an de SBR et 30 000 t/an de NBR.

[Chi Mei](#) (Taïwan), produit du SBR, BR, HBR, ABS (2,1 millions de t/an) et SAN.

[Sabic](#) (Arabie Saoudite), produit du BR, de l'EPDM, de l'ABS et du SAN, à Al-Jubail en Arabie Saoudite.

#### **SITUATION FRANCAISE : en 2015.**

La production est de 93 519 t de caoutchouc IR, de 501 915 t d'autres caoutchoucs synthétiques et de 1 104 t d'ABS.

Exportations :

- Caoutchouc naturel : 34 193 t vers l'Espagne pour 57 %, l'Italie : 18 %, l'Allemagne : 14 %.

- IR : 45 t vers le Luxembourg pour 76 %, l'Italie : 11 %.
- IIR : données confidentielles.
- IIR halogénés : 4 502 t vers la Belgique pour 49 %, l'Allemagne pour 42 %.
- SBR : 168 194 t vers l'Espagne pour 18 %, la Pologne : 12 %, l'Allemagne : 9 %.
- SBS : 46 869 t vers les Pays Bas pour 32 %, les Etats-Unis : 27 %, l'Allemagne : 15 %.
- BR : 77 054 t vers l'Espagne pour 13 %, les Etats-Unis : 10 %, la Belgique : 10 %.
- NBR : données confidentielles.
- EPDM : données confidentielles.
- ABS : 6 869 t vers l'Italie pour 22 %, l'Allemagne : 18 %, la Belgique : 11 %, l'Espagne : 9 %.
- SAN : 484 t vers la Belgique pour 38 %, la Tunisie : 29 %, l'Italie : 13 %, l'Allemagne : 12 %.

#### Importations :

- Caoutchouc naturel : 166 116 t d'Indonésie à 51 %, de Thaïlande : 21 %, de Côte d'Ivoire : 12 %, de Malaisie : 10 %.
- IR : 5 345 t de Russie à 45 %, de Belgique : 16 %, des Etats-Unis : 13 %, d'Italie : 10 %.
- IIR : 3 354 t du Canada à 23 %, de Suisse : 15 %, des Etats-Unis : 11 %, de Belgique : 11 %.
- IIR halogénés : 20 140 t de Belgique à 80 %, du Royaume Uni : 7 %.
- SBR : 111 941 t d'Allemagne à 42 %, de Belgique : 13 %, des Etats-Unis : 10 %.
- SBS : 25 686 t d'Espagne à 21 %, de Corée du Sud : 17 %, des Pays Bas : 16 %, d'Italie : 13 %.
- BR : 45 212 t de Pologne à 21 %, d'Allemagne : 18 %, des Etats-Unis : 13 %.
- NBR : 5 275 t d'Italie à 18 %, des Etats-Unis : 13 %, de Russie : 12 %, de Corée du Sud : 12 %, d'Allemagne : 11 %, du Japon : 10 %.
- EPDM : 41 736 t des Pays Bas à 54 %, d'Allemagne : 18 %, de Belgique : 17 %.
- ABS : 36 244 t de Belgique à 16 %, de Corée du Sud : 14 %, d'Allemagne : 13 %, des Pays Bas : 11 %, d'Espagne : 9 %.
- SAN : 6 522 t des Pays Bas à 38 %, d'Allemagne : 33 %, de Belgique : 12 %.

La consommation a été de 382 000 t dont 130 000 t de caoutchouc naturel et 252 000 t de caoutchouc synthétique.

#### Producteurs de caoutchoucs synthétiques :

[ExxonMobil Chemical](#) produit du caoutchouc butyl (IIR) à Notre Dame de Gravenchon.

[Michelin](#) produit du SBR et du BR, 200 000 t/an, à Bassens (33).

[Arlanxeo](#) produit du NBR à La Wantzenau (67) et du BR et du SBR à Port Jérôme (76).

#### Industrie de transformation du caoutchouc :

La production de l'industrie de transformation du caoutchouc a été, de 717 000 t dont 366 000 t de pneumatiques (soit 58 millions de pneus à 60 % pour les véhicules de tourisme, 23 % les poids lourds, 16 % les véhicules agricoles et de génie civil) et 351 000 de caoutchoucs industriels.

Producteurs de pneumatiques, en nombre d'usines.

<a href="#">Michelin</a>	12	Bridgestone	1
Goodyear-Dunlop	4	Continental	1

Source : ETRMA

Les importations de pneus ont été de 70 millions d'unités, les exportations de 46 millions d'unités.

Producteurs de caoutchoucs industriels, d'après le chiffre d'affaires 2015, en millions d'euros.

<a href="#">Hutchinson</a>	1 400	<a href="#">Trelleborg Industries</a>	100
<a href="#">Cooper Standard France</a>	260	<a href="#">Freudenberg</a>	100
<a href="#">West Pharmaceutical</a>	130	<a href="#">Sealynx</a>	80
<a href="#">Aptar / Stelmi</a>	120	<a href="#">Contitech Anoflex</a>	70

Source : SNCP

## **UTILISATIONS :**

**Consommations** : la consommation mondiale a été, au total, en 2015, de 26,8 millions de t.

**Caoutchouc naturel** : en 2015, en milliers de t. Monde : 12 146. Répartition de la consommation en 2014 :

Chine	39 %	États-Unis	8 %
Union européenne	9 %	Inde	6 %
Inde	8 %		

Source : ETRMA

En 2015, la consommation chinoise est de 4,629 millions de t.

**Caoutchoucs synthétiques** : en 2015, en milliers de t. Monde : 14 565.

Chine	4 067	Allemagne	601
Etats-Unis	1 963	Russie	539
Japon	894	France	248

Source Zeon

Pays transformateurs de caoutchouc, en 2015. Monde : 26,7 millions de t, Union européenne : 3,6 millions de t. En milliers de t :

Chine	8 800	Japon	1 600
Etats-Unis	2 900	Inde	1 500

Source : IRSG

## **Utilisations diverses :**

**Formulation** : sauf pour le caoutchouc naturel destiné à l'élaboration de gants ou de préservatifs, pour être utilisés, les élastomères doivent être formulés à l'aide de nombreux ajouts, la proportion en poids, de polymère étant comprise entre 20 et 40 %. Les ajouts sont les suivants :

- charge, par exemple de noir de carbone qui joue également un rôle de pigment, de stabilisant, de renforcement des propriétés mécaniques,
- plastifiants,
- agents vulcanisants : soufre, peroxydes organiques,

- accélérateurs de vulcanisation,
- additifs divers pour faciliter la mise en œuvre, protéger du dioxygène, de l'ozone, de la chaleur, des rayonnements UV...

Exemple d'ajouts à 100 kg de SBR : 50 kg de noir de carbone comme renforcement, 15 kg d'huile comme plastifiant, 1,5 kg de soufre, 1,5 kg de sulfénamide, 500 g de thiurame, 500 g d'oxyde de zinc, 200 g d'acide stéarique, comme agents de vulcanisation, 200 g d'antioxygène, 200 g d'antiozone.

Exemple de composition d'un pneu type :

- Caoutchouc naturel : 24 %
- Caoutchouc synthétique : 22 %
- Noir de carbone et silice : 25 %
- Câbles textiles et métalliques : 18 %
- Produits chimiques : 11 %

### **Par types de caoutchouc :**

Caoutchouc butyl (IIR) : ils sont particulièrement imperméables à l'air et en conséquence, 80 % de la production va à la confection de chambres à air et de vessies de vulcanisation des pneumatiques. Le reste va à l'étanchéité, l'amortissement (automobile), la santé (bouchons pharmaceutiques) et l'alimentaire (chewing-gum). Les halobutyls, chloré ou bromé, possèdent les mêmes propriétés d'imperméabilité à l'air mais de plus ils sont facilement covulcanisables avec le caoutchouc naturel et les SBR qui constituent le corps des pneumatiques. Ainsi leur principale utilisation est dans les pneus "sans chambres" où ils assurent l'étanchéité.

BR : utilisé à plus de 70 % dans les pneumatiques, pour la bande de roulement et les flancs, à 25 % comme modificateur du polystyrène et des ABS où il entre à environ 7 %. Employé également, avec 20 000 t/an, dans le cœur des balles de golf.

NBR et HNBR : particulièrement résistants à la chaleur, aux huiles, à l'essence et aux produits chimiques, ils sont utilisés dans le transport de ces fluides (tuyaux...). L'hydrogénation accroît la résistance à la chaleur et à l'action de l'ozone.

SBR : 70 % des SBR va aux pneumatiques et le reste aux semelles, talons, matelas, articles de sport, tuyaux, tapis, courroies, joints, colles...

Latex styrène-butadiène carboxylés : 70 % vont au couchage du papier et 30 % aux liants pour envers de tapis.

SBC : ils sont souvent utilisés pour modifier les propriétés d'autres polymères.

ABS : 35 % de la production est consommée par l'industrie automobile (conurrencé par le PP), 17 % par l'électroménager, 8 % par les télécommunications et 6 % par l'électronique grand public.

Il y a en moyenne 9 à 10 kg d'ABS par automobile produite actuellement en Europe. On le trouve dans les tableaux de bord (aspect mat, résistance à la chaleur), dans les grilles de radiateur (résistance à la chaleur et aux chocs), éléments du système de chauffage, poignées de portes, les grilles de calandre éventuellement chromées, les rétroviseurs, les boîtiers de phares arrière...

On trouve de l'ABS dans les réfrigérateurs (pièces frontales), les machines à coudre, aspirateurs, robots de cuisine... On le trouve aussi dans des appareils tels que les tondeuses, les perceuses,

ponceuses, meuleuses (rigidité, tenue à la chaleur, couleur). Les boîtiers d'ordinateur, les claviers, les souris, les machines à calculer sont en ABS, en particulier pour les propriétés de résistance à la rayure et pour l'aspect.

Ses propriétés d'incassabilité et d'inaltérabilité en font un matériau de choix pour l'industrie du jouet de qualité. On le retrouve aussi dans l'industrie des accessoires de sport (skis, bateaux, casques de sport, feuilles extrudées pour planches à voiles...).

Il tend enfin à remplacer le [PVC](#) pour la fabrication des cartes à puces (moulage de la cavité facilité) et s'impose dans les domaines où l'aspect et l'esthétique sont importants (emballages des cosmétiques...).

### **Par types d'utilisation :**

#### Pneumatiques :

75 % de la production de caoutchouc naturel est destinée à la fabrication de pneumatiques. Par exemple, pour le groupe Michelin qui consomme 10 % de la production mondiale de caoutchouc naturel, soit environ 1 million de t/an, la surface plantée en hévéas correspond à 750 000 ha.

Les pneumatiques utilisent des caoutchoucs naturels et comme caoutchoucs synthétiques les BR, SBR et IIR.

Un pneumatique pour véhicule de tourisme contient environ 18 % de caoutchouc naturel soit 1,35 kg, pour un poids lourd, 40 % (22,5 kg), pour un engin agricole ou de travaux publics, 95 % (jusqu'à 1 t), pour un avion, 100 %.

Dans l'Union européenne, en 2014, la production de pneumatiques a été de 4,8 millions de t.

Producteurs, classés selon leur chiffre d'affaires 2015, dans le monde, en millions de \$, sur un total de 162 milliards de \$.

<a href="#">Bridgestone</a> (Japon)	24 400	<a href="#">Sumitomo</a> (Japon)	6 100
<a href="#">Michelin</a> (France)	22 100	<a href="#">Hancock</a> (Corée du Sud)	5 300
<a href="#">Goodyear</a> (Etats-Unis)	14 800	<a href="#">Yokohama</a> (Japon)	4 100
<a href="#">Continental</a> (Allemagne)	10 800	<a href="#">Maxxis</a> (Taïwan)	3 800
<a href="#">Pirelli</a> (Italie)	6 900	<a href="#">Zhongce</a> (Chine)	3 400

Source : SNCP

#### Récupération des pneumatiques en fin de vie :

En 2012, dans l'Union européenne, 3,4 millions de t de pneumatiques ont été en fin de vie. Après exportation, réutilisation ou rechapage, il reste 2,6 millions de t qui ont été à 96 % récupérés pour les matériaux contenus (1,34 million de t) ou pour l'énergie générée lors de leur combustion (1,26 million de t). Les matériaux qui ont été récupérés ont été réutilisés à 80 % dans la fabrication de matériaux en caoutchouc, 18 % dans le génie civil, le reste dans la protection de quai, la fabrication de tapis, dans les fonderies. Les pneumatiques brûlés l'ont été à 92 % dans des cimenteries (1 t de

pneumatiques fournit autant d'énergie qu'une tonne de charbon ou 750 kg de fuel).

A côté de la récupération annuelle, le stock historique est, dans l'Union européenne, estimé à 5,5 millions de t.

En France, la société [Aliapur](#), gère environ 75 % des pneus usagés. En 2015, elle a collecté 320 378 t de pneus destinées à 43,53 % à la production d'énergie, à 39,9 % à la récupération de matière, 16,57 % au rechapage ou au marché de l'occasion.

#### Caoutchoucs industriels :

Dans l'Union européenne, en 2014, la production de caoutchouc industriels a été de 2,63 millions de t. Les exportations de 373 000 t, les importations de 701 000 t. Productions des principaux pays de l'Union européenne, en milliers de t.

Allemagne	785	Italie	223
France	330	Espagne	172

Source : ETRMA

Producteurs mondiaux, classés selon leur chiffre d'affaires 2015, en millions de \$.

<a href="#">Continental</a> (Allemagne)	5,3	<a href="#">Sumitomo</a> (Japon)	3,1
<a href="#">Hutchinson</a> (France)	4,3	<a href="#">Bridgestone</a> (Japon)	3,1
<a href="#">Freudenberg</a> (Allemagne)	3,7	<a href="#">Gates</a> (Etats-Unis)	3,0
<a href="#">Cooper Standard Auto</a> (Etats-Unis)	3,3	<a href="#">NOK</a> (Japon)	2,9

Source : ETRMA