

DESCRIPTION**TITRE : PROCEDE DE TRAITEMENT D'UNE COMPOSITION A BASE DE POLYAMIDES****Domaine de l'invention**

- 5 La présente invention concerne un procédé de traitement d'une composition à base de polyamides destinée à être recyclée. Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de traitement d'une composition, typiquement une poudre à base de polyamides non transformées lors de la fabrication d'un objet en impression 3D. L'invention concerne également l'utilisation de la
10 composition recyclée dans une transformation industrielle ultérieure.

Arrière-Plan Technique

- Les polyamides sont produits en grande quantité et largement utilisés dans les divers domaines de l'industrie chimique depuis de nombreuses années. Cependant, une partie, voire une grande quantité de polyamides utilisés dans les
15 procédés industriels de transformation ne sont pas transformés en produits finaux, et ils ne peuvent pas être réutilisés tels quels en tant que matière première d'un procédé de transformation ultérieur du fait de la modification de leurs propriétés physiques et/ou chimiques. Ceci crée un vrai problème de gaspillage que ce soit d'un point de vue économique ou environnemental.
- 20 Au sens de la présente invention, on entend par « procédé de transformation », tout type de transformation industrielle d'une composition à base de polyamides en produits finaux, par exemple, par extrusion, moulage, typiquement par injection, ou encore en impression 3D.
- Plus particulièrement, on observe couramment ce problème de gaspillage dans
25 le domaine de l'impression 3D utilisant une poudre à base de polyamide comme matière première de fabrication, comme par exemple, tout procédé de fabrication de pièces en volume par ajout ou agglomération de poudre, couche par couche. L'agglomération de poudres par fusion (ci-après « frittage ») est provoquée par un rayonnement, tel que par exemple un faisceau laser (*laser sintering*), un
30 rayonnement infra-rouge, un rayonnement UV, ou toute source de rayonnement électromagnétique permettant de faire fondre la poudre couche par couche pour fabriquer des objets tridimensionnels. On peut également citer les procédés de frittage sélectif utilisant un absorbeur, notamment les technologies connues sous les noms « *High Speed Sintering* » (HSS) et « *Multi-Jet Fusion* » (MJF). Dans

ces technologies, la fabrication d'objets en 3D est faite également couche par couche, utilisant une poudre à base de polyamide qui est fondue de manière maîtrisée pour chaque couche constituant l'objet 3D : un absorbeur est déposé sur la couche (au moyen par exemple d'une encre liquide dans le « procédé à jet
5 d'encre ») avant l'exposition de la couche à un rayonnement électromagnétique (par exemple infra-rouge) qui provoque la fusion des zones contenant ledit absorbeur.

Pour les procédés de frittage précités, tels que laser sintering, on privilégie l'utilisation d'une poudre à base de polyamide avec une masse moléculaire de la
10 poudre à l'état solide de préférence suffisamment faible, qui peut se traduire par une viscosité inhérente en solution généralement inférieure à 1,50, à la fois pour que la fusion des grains ne nécessite pas trop d'énergie et pour que la coalescence inter-grains soit suffisante lors du passage du rayonnement de façon à obtenir un objet le moins poreux possible, avec de bonnes propriétés
15 mécaniques.

La poudre à base de polyamide utilisée dans un procédé de frittage du type précité comprend généralement plus de 90%, voire plus de 95% de polyamide en masse de la poudre totale. Il a été observé qu'au cours du procédé de fabrication, une grande partie de la poudre n'est pas utilisée : par exemple en
20 laser sintering, environ 85% de la poudre n'est pas visée par le laser. La poudre environnante, c'est-à-dire non touchée par le rayonnement, reste plusieurs heures au-dessus de sa température de cristallisation T_c , ce qui peut entraîner une augmentation de la masse moléculaire et donc de la viscosité inhérente de la poudre à base de polyamide. Par suite, la coalescence entre grains de poudre
25 devient plus difficile pour une réutilisation ultérieure pour la construction 3D en employant cette poudre.

Par conséquent, la poudre de départ qui n'a pas été touchée par le rayonnement à la fin de l'impression peut souvent posséder une masse moléculaire plus élevée, à savoir, une viscosité inhérente supérieure à 1,50 et le plus souvent de
30 l'ordre de 1,70 à 2,0. Par conséquent, la poudre n'est plus apte à produire des pièces de résistance mécaniques suffisamment par une technologie d'impression 3D. Ces poudres doivent être écartées pour être remplacées tout au moins en partie par une charge de poudre dites « fraîche », qui n'ont pas subi des variations de température pendant l'impression.

35 Cette augmentation de viscosité inhérente d'une composition à base de polyamides non transformée peut également être observée dans d'autres

procédés de transformation des polyamides en machine, qui empêche leur réutilisation tels quels dans une autre application industrielle qui nécessite une composition à base de polyamides en matière première dont la viscosité inhérente doit être faible, à savoir généralement inférieure à 1,50. On peut citer à

5 ce titre, les procédés de transformation par extrusion de tubes ou de plaques, par extrusion-soufflage de gaines, par moulage par injection, ainsi que les procédés d'impression 3D précités.

Il existe donc un besoin continu pour pouvoir réutiliser ces compositions à base de polyamides ayant une viscosité inhérente élevée, notamment celles déjà

10 utilisées dans une fabrication mais n'ayant pas été transformées en produits finaux pendant le procédé de fabrication.

La présente invention a donc pour but de fournir une méthode pour traiter les compositions à base de polyamides ayant une viscosité inhérente élevée, généralement suite à un procédé de transformation, pour qu'elles puissent être

15 réutilisées en tant que matières premières dans des applications industrielles souhaitées.

Plus particulièrement, la présente invention a pour but de fournir une méthode pour traiter une poudre à base de polyamide non utilisée à l'issue d'un procédé d'impression 3D, de préférence, un procédé d'impression 3D par frittage, afin

20 d'être réutilisée en tant que matière première pour des transformations industrielles, par exemple, dans un procédé de moulage par injection, d'extrusion ou encore d'impression 3D.

Résumé de l'invention

Selon un premier aspect, la présente invention a pour objet un procédé de

25 traitement d'une composition (C1) à base de polyamides (PA) destinée à être recyclée, comprenant les étapes successives suivantes :

(i) une étape de fourniture d'un mélange comprenant la composition (C1) à base de polyamides (PA), un agent coupeur de chaîne de polyamides, et optionnellement une ou plusieurs charge(s) et/ou additif(s) ;

30 (ii) une étape de malaxage dudit mélange à l'état fondu, ce par quoi on obtient une composition (C2) ayant une viscosité inhérente ciblée;

(iii) une étape de récupération de la composition (C2).

Dans le cadre de la présente invention, la composition (C1) peut être tous types de compositions industrielles à base de polyamides, par exemple des poudres,

35 granulés, filaments, résines, fibres, films, tubes et/ou leurs mélanges.

Au sens de la présente invention, par « une composition à base de polyamides », on entend une composition à matrice en polyamide, qui comprend en général plus de 40% de polyamide en volume de la composition totale.

5 Selon un mode de réalisation particulièrement intéressant, la composition (C1) à base de polyamides destinée à être recyclée est une poudre à base de polyamides, de préférence, celle non transformée à l'issue d'un procédé d'impression 3D par frittage.

10 Lorsque la composition (C1) est une poudre à base de polyamides, elle comprend en général plus de 50%, voire plus de 60% de polyamide en masse de la composition totale.

15 Le polyamide (PA) de l'invention peut être choisi parmi un homopolyamide, un copolyamide, un copolymère à blocs polyamide et blocs polyéther, ou leurs mélanges. Il peut également s'agir d'un mélange d'un ou plusieurs polyamides et d'au moins un autre polymère. Les mélanges peuvent être obtenus par mélange à sec de poudres ou par broyage du mélange sous forme de granulés. Dans le dernier cas, le polyamide forme de préférence la matrice et le ou les autres polymères forment la phase dispersée.

Généralement, la composition (C1) de départ a une viscosité inhérente supérieure ou égale à 1,50, de préférence, supérieure ou égale à 1,60.

20 Avantageusement, la composition (C1) est une matière non transformée subsistant à l'issue d'un procédé de transformation.

La viscosité inhérente dite « ciblée » de la composition (C2) est inférieure ou égale à 1,50, de préférence, inférieure ou égale à 1,40, à 1,30, à 1,25, à 1,20, à 1,15, à 1,10, à 1,05, ou encore inférieure ou égale à 1,00.

25 La viscosité inhérente de la composition (C2) est typiquement supérieure ou égale à 0,80.

Par exemple, la viscosité inhérente de la composition (C2) peut être entre 0,80 et 1,50, de préférence entre 0,90 et 1,40, entre 0,90 et 1,30, entre 0,90 et 1,20 (bornes incluses).

30 La viscosité inhérente de la composition (C2) récupérée (ou dite « recyclée ») est typiquement diminuée d'au moins 10%, de préférence d'au moins 20%, par rapport à celle de la composition (C1) de départ.

Selon un mode de réalisation, la viscosité inhérente de la composition (C2) récupérée est diminuée de 0,30, de préférence de 0,50 par rapport à celle de la composition (C1) du départ.

La composition (C2) récupérée est typiquement sous forme de granulés.

- 5 L'agent coupeur de chaîne des polyamides de l'invention est un agent chimique qui peut réagir avec les polyamides présents dans la composition destinée à être recyclée et qui est capable de diminuer la viscosité inhérente de ladite composition.

Les inventeurs ont trouvé que l'emploi de l'agent coupeur de chaîne permet de
10 « couper » la chaîne de polyamides, permettant ainsi de réduire la viscosité inhérente du polyamide, ainsi que la viscosité inhérente de la composition à base des polyamides.

La présente invention propose ainsi d'utiliser un agent coupeur de chaîne particulier pour réduire la viscosité inhérente d'une composition à base de
15 polyamides pour récupérer une composition utilisable dans un procédé de transformation ultérieure.

Selon un mode de réalisation, l'agent coupeur de chaîne est choisi parmi l'eau, un acide carboxylique, un aminoacide et/ou leur mélange.

Selon un mode de réalisation, l'agent coupeur de chaîne est sous forme d'une
20 solide (e.g. poudre ou granulé), ou sous forme de liquide (e.g. fondue ou sous forme d'une solution aqueuse).

Selon un mode de réalisation, l'agent coupeur de chaîne est un acide carboxylique. L'acide carboxylique peut être choisi parmi les monoacides carboxyliques, les diacides carboxyliques, les sels métalliques de mono- ou de
25 di- acides carboxyliques. De préférence, l'acide carboxylique est choisi parmi les acide adipique, acide azélaïque, acide subérique, acide sébacique, acide dodécanedioïque, et/ou leur mélange.

Selon un mode de réalisation préférentiel, l'acide carboxylique est l'acide adipique.

30 Selon un mode de réalisation, on fournit à l'étape (i) de 0,1 à 2%, de préférence de 0,2 à 1,8%, par exemple de 0,2 à 1,0%, de 0,2 à 0,8%, en masse d'acide carboxylique, par rapport à la masse de la composition (C1).

L'acide carboxylique employé en tant que l'agent coupeur de chaîne est à différencier de ceux pouvant être présents dans la composition (C1) comme des résidus de monomères de polymérisation, qui se présentent sous forme de trace, généralement à moins de 0,1 % dans la composition.

- 5 Selon un mode de réalisation, l'agent coupeur de chaîne est un aminoacide. L'acide peut être choisi parmi les acides aminocaproïque, l'acide-7-heptanoïque, l'acide-11-undécanoïque, l'acide-12-dodécanoïque, et/ou leur mélange.

10 Ceci constitue un mode de réalisation particulièrement intéressant. En effet, de manière surprenante, il a été observé que l'emploi d'un aminoacide dans le procédé de l'invention, permet de réduire rapidement la viscosité inhérente de la composition à base de polyamides destinée à être recyclée (à savoir, généralement en moins de 10 minutes), permettant ainsi leur réutilisation en tant que matière première dans des procédés de transformation.

15 Il a également été observé que cette réduction de la viscosité inhérente est réversible, c'est-à-dire que la viscosité inhérente peut augmenter à nouveau lors de son utilisation ultérieure. Cette propriété est particulièrement appréciable pour une ré-application des polyamides en impression 3D, procédé qui nécessite une augmentation de la viscosité inhérente de la matière première lors de sa mise en
20 œuvre.

Selon un mode de réalisation, on choisit un aminoacide qui correspond à l'unité de monomère du polyamide (PA) dans la composition (C1) à recycler. Par exemple, on peut choisir un acide-11-undécanoïque dans le procédé de recyclage d'un polyamide 11. Ou bien par exemple, on peut choisir un acide-12-dodécanoïque dans un procédé de recyclage d'un polyamide 12.
25

Selon un mode de réalisation, l'acide est un acide-11-undécanoïque.

Selon un mode de réalisation, l'acide est un acide-12-dodécanoïque.

Selon un mode de réalisation on fournit à l'étape (i) de 0,1 à 10%, de préférence de 0,2 à 8%, par exemple de 1 à 7% en masse d'acide, par rapport à la
30 masse de la composition (C1).

L'acide employé en tant que l'agent coupeur de chaîne est à différencier de ceux pouvant être présents dans la composition (C1) comme des résidus de

monomères de polymérisation, qui se présentent sous forme de trace, généralement à moins de 0,1 % dans la composition.

Selon un mode de réalisation, l'agent coupeur de chaîne est de l'eau.

5 Selon un mode de réalisation, on fournit à l'étape (i) de 0,05 à 10%, de préférence de 0,1 à 8%, par exemple de 0,5 à 7% en masse d'eau, par rapport à la masse de la composition (C1).

10 La viscosité inhérente ciblée pour la composition récupérée à l'issue de procédé de transformation peut être aisément atteinte notamment en adaptant la quantité de l'agent coupeur de chaîne employé. Typiquement, si au cours du procédé, la viscosité inhérente finale atteinte est trop élevée, on peut augmenter la quantité de coupeur de chaîne par incréments de 10% (en valeur relative) sans changer la quantité de composition de départ, jusqu'à obtenir la viscosité inhérente ciblée. Dans le cas contraire, si la viscosité finale est trop faible, on peut réduire la quantité de coupeur de chaîne par incréments de 10% (en valeur relative) sans changer la quantité de composition de départ, jusqu'à obtenir la viscosité inhérente ciblée.

20 Selon un mode de réalisation, on peut introduire une ou plusieurs charges et/ou additifs à l'étape (i) du procédé de la présente invention. Ces charges et/ou additifs permettent d'améliorer les propriétés du polyamide selon son utilisation finale et/ou d'améliorer les propriétés mécaniques (par exemple, le module de Young, l'allongement à la rupture, la résistance à l'impact) ou encore les propriétés esthétiques comme la couleur.

25 Selon un mode, les charges et/ou les additifs peuvent être déjà présents dans la composition (C1) à base de polyamides (PA) destinée à être recyclée, ou encore, être ajoutés dans la composition (C2) après l'étape de récupération (iii).

Les conditions appliquées dans l'étape de malaxage (ii) sont choisies pour permettre un mélange intime des composés à l'état fondu.

30 Selon un mode de réalisation, on applique à l'étape de malaxage (ii) une température supérieure d'au moins 5°C, de préférence supérieure d'au moins 10°C par rapport à la température de fusion du polyamide (PA). Cette température doit généralement rester inférieure à 330°C de façon à éviter une dégradation thermique de la composition à base des polyamides selon l'invention.

Dans le cadre de la présente invention, la composition (C1) peut comprendre un ou plusieurs polyamides. Lorsque la composition (C1) comprend un polyamide, la température appliquée est supérieure d'au moins 5°C, de préférence supérieure d'au moins 10°C par rapport à la température de fusion du polyamide. Lorsque la composition (C1) comprend plusieurs polyamides, la température appliquée est supérieure d'au moins 5°C, de préférence supérieure d'au moins 10°C par rapport à la température de fusion la plus haute des polyamides.

Selon un mode de réalisation, la température appliquée à l'étape (ii) est supérieure à 200°C et inférieure à 330°C, de préférence, supérieure à 220°C et inférieure à 320°C, par exemple comprise entre 220°C et 310°C, ou par exemple comprise entre 230°C et 300°C.

L'étape de la récupération (iii) peut être réalisée avec les méthodes connues de l'homme du métier.

Typiquement, l'étape de la récupération consiste en une étape d'extrusion, une étape de refroidissement de la composition à l'état fondue à l'aide d'un liquide de refroidissement contenant de l'eau, une étape de coupe de la composition sous forme de granulés, et une étape de la séparation du liquide de refroidissement et la composition refroidie.

L'étape de coupe peut être réalisée lors de l'étape de refroidissement, ou après l'étape de refroidissement, et avant l'étape de séparation ou après l'étape de séparation.

Le procédé de l'invention peut être un procédé discontinu (« batch » en anglais).

Le procédé de l'invention peut être de préférence un procédé continu.

Pour récupérer une composition ayant une viscosité inhérente inférieure à 1,50, par exemple, inférieure à 1,40, le temps de séjour du mélange à l'étape (ii) est typiquement égal ou moins de 10 minutes, notamment moins de 5 minutes, ou moins de 3 minutes voire moins.

Le procédé de la présente invention permet ainsi de réaliser un recyclage d'une composition à base de polyamides de manière simple et très efficace : la composition destinée à être recyclée est traitée en moins de 10 minutes, voire en moins de 5 minutes, ou 3 minutes voire moins pour qu'on puisse récupérer une composition à base de polyamides réutilisable en tant que matière première.

La présente invention propose ainsi d'une solution simple et efficace pour recycler une composition à base de polyamides, notamment une telle composition sous forme de poudre comme celle non transformée à l'issue d'un procédé d'impression 3D utilisant une poudre (e.g. procédé d'impression 3D par
5 frittage).

Selon un autre aspect, la présente invention a pour objet une installation pour la mise en œuvre du procédé de l'invention. Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention est réalisé au moyen d'une extrudeuse dite réactive (avec chauffage externe), connue de l'homme de métier. De préférence, le procédé est
10 réalisé dans une extrudeuse comportant deux vis d'acheminement tournant de manière co-rotative.

Selon un autre aspect, la présente invention a pour objet une composition à base de polyamides recyclée, susceptible d'être obtenue par le procédé de l'invention, ayant généralement une viscosité inhérente inférieure ou égale à
15 1,50, de préférence inférieure ou égale à 1,40, à 1,30, à 1,25, à 1,20, à 1,15, à 1,10, à 1,05, ou encore inférieure ou égale à 1,00.

La composition recyclée à l'issue du procédé de transformation peut être sous forme des granulés, sous forme de poudre, filament, résine, fibre, films ou tube, de préférence sous forme de granulés.

20 Un des avantages de la présente invention est que la composition recyclée à l'issue du procédé selon l'invention peut être directement utilisable et/ou facilement transformée avec les technologies connues de l'homme de métier.

Selon un autre aspect, l'invention concerne l'utilisation de la composition à base de polyamides recyclée, de préférence sous forme de granulés, dans un
25 procédé de transformation.

Selon un autre aspect, l'invention concerne un procédé de transformation en employant une composition à base de polyamides recyclée, de préférence, sous forme de granulés, en tant que matière première.

L'invention concerne également un article manufacturé selon un procédé de
30 transformation en employant une composition à base de polyamides recyclée tel que défini ci-dessus.

A titre d'exemple, la composition récupérée à l'issue du procédé selon l'invention peut être utilisée dans les revêtements, les peintures, les compositions

anticorrosion, les additifs pour papier, les gels d'électrophorèse, les matériaux composites multicouches, l'industrie de l'emballage, les jouets, le textile, l'automobile et/ ou l'électronique.

La présente invention concerne également l'utilisation de la composition recyclée
5 à base de polyamides obtenue selon le procédé de l'invention dans un procédé d'impression 3D, de préférence un procédé d'impression 3D par frittage.

Selon un mode de réalisation, le procédé d'impression 3D est un procédé utilisant une poudre.

Alternativement, le procédé d'impression 3D peut être d'autres types de procédé
10 d'impression 3D autres que ceux utilisant une poudre. Par exemple, on peut citer les techniques telles que FDM (Fused Deposition Modeling), ou bien FFF (Fused Filament Fabrication), utilisant des filaments.

La présente invention concerne également un article manufacturé obtenu par les procédés d'impression 3D tels que cités ci-dessus.

15 Cet article manufacturé peut être choisi parmi les prototypes, modèles et pièces, notamment dans les domaines automobile, nautique, aéronautique, aérospatial, médical (prothèses, systèmes auditifs, tissus cellulaires...), le design, des boîtiers pour l'électronique, la téléphonie, la domotique, l'informatique, l'éclairage, le sport, l'outillage industriel.

20 L'invention va maintenant être décrite plus en détails.

Description détaillée

DEFINITION

« Viscosité inhérente »

La viscosité inhérente en solution de la composition à base de polyamides est de
25 préférence mesurée selon la norme ISO 307:2007 modifiée en ce que le solvant est le m-crésol plutôt que l'acide sulfurique, en ce que la concentration est de 0.5% en masse et en ce que la température est de 20 °C.

POLYAMIDES

La nomenclature utilisée pour définir les polyamides est décrite dans la norme
30 ISO 1874-1:1992 "Plastiques -- Matériaux polyamides (PA) pour moulage et

extrusion -- Partie 1: Désignation", notamment en page 3 (tableaux 1 et 2) et est bien connue de l'homme du métier.

La composition (C1) à base des polyamides destinée à être recyclée de la présente invention peut se présenter sous tous ses formes dans une quelconque
5 application industrielle, tel que, poudre, granulé, filament, résine, fibre, films, tube.

La composition (C1) a de préférence une viscosité inhérente supérieure ou égale à 1,50, de préférence, supérieure ou égale à 1,60.

Le polyamide peut être aliphatique, semi-aromatique et cycloaliphatique.

10 Le polyamide peut être choisi parmi un homopolyamide, un copolyamide, un copolymère à blocs polyamide et blocs polyéther, et leurs mélanges.

Il peut être aussi un mélange de polyamide et d'au moins un autre polymère, le polyamide formant la matrice et le ou les autres polymères formant la phase dispersée.

15 On entend par « polyamide » au sens de l'invention les produits de condensation :

- d'un ou plusieurs monomères aminoacides, tels les acides aminocaproïque, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque d'un ou plusieurs monomères lactames tels que caprolactame, oenantholactame et
20 lauryllactame;

- d'un ou plusieurs sels ou mélanges de monomères diamines telles l'hexaméthylènediamine, la décanediamine, la dodécaméthylènediamine, la métaxylylènediamine, le bis-p aminocyclohexylméthane et la triméthylhexaméthylène diamine avec des diacides tels que les acides
25 isophtalique, téréphtalique, adipique, azélaïque, subérique, sébacique, dodécanedioïque et tétradécanedioïque.

Le polyamide peut être un copolyamide. On peut citer les copolyamides résultant de la condensation d'au moins deux monomères différents, par exemple d'au moins deux acides alpha omega aminocarboxyliques différents ou de deux
30 lactames différents ou d'un lactame et d'un acide alpha oméga aminocarboxylique de nombre de carbone différents. On peut encore citer les copolyamides résultant de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un acide dicarboxylique. On peut encore citer les copolyamides résultant de la

condensation d'une diamine aliphatique avec un diacide carboxylique aliphatique et au moins un autre monomère choisi parmi les diamines aliphatiques différentes de la précédente et les diacides aliphatiques différents du précédent.

Le terme « monomère » dans la présente description des polyamides doit être pris au sens d'« unité répétitive ». Le cas où une unité répétitive du polyamide est constituée de l'association d'un diacide avec une diamine est particulier. On considère que c'est l'association d'une diamine et d'un diacide, c'est-à-dire le couple « diaminediacide », dit aussi « XY », en quantité équimolaire qui correspond au monomère. Ceci s'explique par le fait qu'individuellement, le diacide ou la diamine n'est qu'une unité structurale, qui ne suffit pas à elle seule à former un polymère.

A titre d'exemple de diamine X, on peut citer les diamines aliphatiques ayant de 6 à 12 atomes, la diamine X pouvant être aussi arylique et/ou cyclique saturée. A titre d'exemples on peut citer l'hexaméthylènediamine, la pipérazine, la tetraméthylène diamine, l'octaméthylène diamine, la décaméthylène diamine, la dodécaméthylène diamine, le 1,5 diaminohexane, le 2,2,4-triméthyl-1,6-diamino-hexane, les polyols diamine, l'isophorone diamine (IPD), le méthyl pentaméthylènediamine (MPMD), la bis(aminocyclohexyl) méthane (BACM), la bis(3-méthyl-4 aminocyclohexyl) méthane (BMACM), la métaxylyènediamine, le bis-p aminocyclohexylméthane et la triméthylhexaméthylène diamine.

A titre d'exemple de diacide (ou acide dicarboxylique) Y, on peut citer les acides ayant entre 4 et 18 atomes de carbone. On peut citer par exemple, l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide dodécanedioïque, l'acide tétradécanedioïque, l'acide isophtalique, l'acide butanedioïque, l'acide 1,4 cyclohexyldicarboxylique, l'acide téréphtalique, le sel de sodium ou de lithium de l'acide 5-sulfo-isophtalique, les acides gras dimérisés (ces acides gras dimérisés ont une teneur en dimère d'au moins 98% et sont de préférence hydrogénés).

Les monomères lactames ou aminoacides sont dits de type « Z » :

A titre d'exemple de lactames, on peut citer ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone sur le cycle principal et pouvant être substitués. On peut citer par exemple le β,β -diméthylpropiolactame, le α,α -diméthylpropiolactame, l'amylo lactame, le caprolactame, le capryllactame, l'oenantholactame, le 2-pyrrolidone et le lauryllactame.

A titre d'exemple d'acide aminé, on peut citer les acides aminés α - ω , tels que les acides aminocaproïque, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque, n-heptyl-11-aminoundécanoïque et amino-12-dodécanoïque.

Selon un mode de réalisation, le polyamide (PA) selon l'invention comprend au moins un polyamide ou un bloc polyamide choisi parmi les polyamides et copolyamides comprenant au moins un des monomères suivants : 46, 4T, 54, 59, 510, 512, 513, 514, 516, 518, 536, 6, 64, 66, 69, 610, 612, 613, 614, 616, 618, 636, 6T, 9, 104, 109, 1010, 1012, 1013, 1014, 1016, 1018, 1036, 10T, 11, 12, 124, 129, 1210, 1212, 1213, 1214, 1216, 1218, 1236, 12T, MXD6, MXD10, MXD12, MXD14, et leurs mélanges.

De préférence, les polyamides (PA) comprennent au moins un polyamide choisi parmi les polyamides et copolyamides comprenant au moins un des monomères XY ou Z suivants : 59, 510, 512, 514, 6, 69, 610, 612, 614, 109, 1010, 1012, 1014, 10T, 11, 12, 129, 1210, 1212, 1214, 12T, MXD6, MXD10, MXD12, MXD14, et leurs mélanges ; en particulier choisi parmi le PA 11, le PA 12, le PA 1010, le PA 6, le PA 612 et leurs mélanges.

A titre d'exemples de copolyamides, on peut citer des PA 6/12, PA 6/66, PA 6/12/66, PA 6/69/11/12, PA 6/66/11/12, PA 69/12, PA 11/10T.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant une partie du polyamide par un copolymère à blocs polyamide et blocs polyéther, c'est à dire en utilisant un mélange comprenant au moins un des polyamides précédents et au moins un copolymère à blocs polyamide et blocs polyéther.

Les copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers résultent de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

- 1) Séquences polyamides à bouts de chaînes diamines avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques.
- 2) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de séquences polyoxyalkylènes α - ω dihydroxylées aliphatiques appelées polyétherdiols.
- 3) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides. On utilise avantageusement ces copolymères.

Les séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation des aminoacides, de lactames ou de diacides carboxyliques et diamines en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne. Les aminoacides, les lactames, les diacides et les diamines sont ceux
5 décrits ci-dessus.

Le polyéther peut être par exemple un polytétraméthylène glycol (PTMG). Ce dernier est aussi appelé polytétrahydrofurane (PTHF).

La masse molaire en nombre des séquences polyamides est comprise entre 300 et 15000 et de préférence entre 600 et 5 000 g/mol. La masse molaire des
10 séquences polyéther est comprise entre 100 et 6 000 et de préférence entre 200 et 3 000 g/mol.

Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers sont généralement préparés par la réaction simultanée du polyéther et des précurseurs des blocs polyamides.

15 Par exemple, on peut faire réagir du polyétherdiol, un lactame (ou un alpha-omega amino acide) et un diacide limiteur de chaîne en présence d'un peu d'eau. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont repartis de façon statistique le long de la
20 chaîne polymère.

Les blocs polyétherdiols sont soit utilisés tels quels et copolycondensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, soit ils sont aminés pour être transformés en polyéther diamines et condensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques. Ils peuvent être aussi mélangés avec des précurseurs
25 de polyamide et un limiteur de chaîne pour faire les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des motifs répartis de façon statistique.

Le rapport de la quantité de copolymère à blocs polyamide et blocs polyéther sur la quantité de polyamide est avantageusement compris entre 1/99 et 15/85 en masse.

30 S'agissant du mélange de polyamide et d'au moins un autre polymère, il se présente sous forme d'un mélange à matrice polyamide et le (ou les) autre(s) polymère(s) forme(nt) la phase dispersée. A titre d'exemple de cet autre polymère on peut citer les polyoléfines, les polyesters, le polycarbonate, le PPO

(abréviation de polyphénylène oxide), le PPS (abréviation de polyphénylène sulfide), les élastomères.

Le polyamide, qu'il soit ou non en mélange avec au moins un autre polymère peut contenir des charges, des pigments, des antioxydants, et des anti UV.

- 5 Avantageusement, la composition (C1) à base de polyamides destinée à être recyclée est sous forme divisée telle que de la poudre ou des granules.

Selon un mode de réalisation, la composition (C1) à base de polyamides est une poudre à base de polyamide destinée à l'impression 3D, notamment dans un procédé de frittage. De préférence le polyamide étant de préférence issu de
10 polycondensation hydrolytique. La polycondensation hydrolytique est induite par l'eau à haute température. Par exemple, la polycondensation hydrolytique des lactames consiste à ouvrir le lactame par l'eau puis à chauffer sous pression pour polymériser. Eventuellement, un catalyseur tel que l'acide phosphorique peut également être employé dans le procédé hydrolytique.

15 **CHARGES ET ADDITIFS**

La composition (C1) destinée à être recyclée peut comprendre des charges. De préférence, ces charges sont sous forme de poudre ou de granulé. Ces charges peuvent être déjà présentes dans la composition (C1) avant le procédé de traitement selon l'invention ou être ajoutées lors du procédé de traitement selon
20 l'invention, pour apporter les propriétés mécaniques (par exemple module, allongement à la rupture, résistance à l'impact) à la composition récupérée à l'issue du procédé. On peut citer comme exemples de charges pulvérulentes, les charges minérales carbonatées, notamment le carbonate de calcium, le carbonate de magnésium, la dolomite, la calcite, le sulfate de baryum, le sulfate
25 de calcium, la dolomie, l'hydrate d'alumine, la wollastonite, la montmorillonite, la zéolite, la perlite, les nanocharges (charges de l'ordre du nanomètre) telles que les nano-argiles ou les nanotubes de carbone, des fibres de verre, des fibres de carbone.

La composition (C1) destinée à être recyclée peut aussi comprendre des
30 additifs. On peut citer comme exemples d'additifs, des agents d'écoulement (e.g. silice), des colorants, des pigments pour la coloration, du TiO₂, des pigments pour l'absorption infrarouge, des additifs anti-feu, les antioxydants, les stabilisants à la lumière, des anti UV, des plastifiants, des agents antichocs, les agents antistatiques, les agents ignifugeants, et leurs mélanges. De préférence,
35 ces additifs peuvent sous forme de poudre, ou de granulé.

PROCEDE

Comme installation pour réaliser le procédé de l'invention, on peut utiliser tout dispositif de mélangeage, de malaxage ou d'extrusion des matières plastiques à l'état fondu connu de l'homme du métier.

- 5 A titre d'exemples on peut citer les mélangeurs internes, les mélangeurs à cylindre, les extrudeuses monovis, bi-vis contra ou corotatives, les comalaxeurs continus, ou les réacteurs agités. Le dispositif de malaxage peut être l'un des outils cités ci-dessus ou leur association, comme par exemple un comalaxeur associé à une monovis de reprise, une bi-vis corotative associée à une pompe à
10 engrenage, un réacteur relié à une extrudeuse, etc. L'outil d'extrusion est en général configuré de manière à identifier une zone de fusion du polymère, une zone de mélange et réaction entre les espèces présentes et une zone de détente/dégazage pour éliminer les composés volatils. Ces différentes zones peuvent être matérialisées par la configuration de la vis de l'outil, l'utilisation de
15 zone de restriction ou l'accouplement d'outils entre eux. Le dispositif peut en outre être équipé d'un système de filtration, de préférence continu et d'un système de granulation à joncs ou sous eau adapté à la rhéologie du polyamide.

- A titre d'exemple, on peut citer l'extrudeuse WERNER 30 ou Coperion ZSK30. De manière alternative, on peut utiliser tout malaxeur adapté, tel qu'un malaxeur
20 Brabender ou Plastograph W50EHT, composé d'un moteur, d'une chambre de malaxage, de deux rotors tournant en sens inverse à des vitesses différentes pour assurer le malaxage du matériau à l'état fondu, d'un thermocouple, et d'une acquisition de données.

- De préférence, l'étape de malaxage (ii) du procédé selon l'invention est réalisée
25 dans une extrudeuse bimis corotative engrenante, qui présentent des nombreux avantages. Par exemple, l'extrudeuse bimis corotative engrenante permet de réaliser le procédé en continu et en temps de séjour faible. Par ailleurs, les produits sont moins soumis à la thermo-oxydation, et en particulier risquent moins de subir un jaunissement.

- 30 L'étape de la récupération (iii) consiste généralement en une étape d'extrusion, une étape de refroidissement de la composition à l'état fondue à l'aide d'un liquide de refroidissement contenant de l'eau, une étape de coupe de la composition sous forme de granulés, et une étape de la séparation du liquide de refroidissement et la composition refroidie.

L'étape d'extrusion peut être mise en œuvre d'une manière classique, notamment à travers une filière. La filière est généralement placée en sortie de réacteur contenant le mélange, ou en sortie d'une ligne de transfert alimentée par de la composition fondue à l'aide d'une pompe, ou en sortie d'un dispositif de malaxage pouvant générer une pression supérieure à la pression atmosphérique, généralement une extrudeuse. En sortie de filière, on obtient un matériau généralement sous la forme de joncs ou de rubans, ou directement sous forme de granulés dans le cas par exemple d'une coupe en tête noyée comme expliqué plus loin dans la description.

10 L'étape de refroidissement consiste à refroidir le matériau obtenu après extrusion, par contact avec un liquide de refroidissement contenant de l'eau. Il peut par exemple comprendre un alcool tel que l'éthanol, l'isopropanol, le butanol. De préférence, liquide de refroidissement ne comprend que de l'eau.

Les dispositifs de refroidissement convenables pour une telle étape sont connus de l'homme du métier, par exemple, un dispositif de pulvérisation d'eau situé à proximité du dispositif de la plaque de filière, un bain ou d'un courant d'eau situé à proximité ou au contact du dispositif de la plaque de filière dans lequel le matériau extrudé est introduit.

20 L'étape de coupe peut être réalisée dans les dispositifs convenable connus de l'homme du métier, par exemple un système de fraise avec des dents, un système comprenant des couteaux et un porte-couteaux. Le dispositif comprend généralement un moteur pour entraîner la fraise ou le porte-couteaux. Le dispositif de coupe est habituellement rotatif.

25 Selon un mode de réalisation, l'étape de coupe est réalisée après l'étape de refroidissement et l'étape de séparation du liquide de refroidissement. Dans ce cas le liquide de refroidissement, généralement de l'eau, est séparé des joncs ou des rubans de la composition, puis les joncs ou rubans sont coupés « à sec ». La séparation peut être réalisée par exemple par sortie des joncs ou rubans hors du bain par un dispositif d'entraînement. Le liquide de refroidissement peut être éliminé en utilisant la gravité, ou en aspirant le liquide à travers une grille ou tout autre dispositif ajouré sur lesquels circulent les joncs ou rubans. Ces dispositifs sont connus de l'homme du métier.

35 Selon un mode de réalisation, les étapes de coupe et de refroidissement démarrent simultanément. Selon ce mode de réalisation, les deux étapes sont avantageusement mises en œuvre à l'aide d'un dispositif de coupe disposé

immédiatement à la sortie de la filière. Un tel dispositif de granulation est connu de l'homme du métier. Il comprend au moins un dispositif de coupe qui fait face à la plaque filière à travers laquelle le polymère est extrudé, et un dispositif de refroidissement. Le dispositif de coupe comprend généralement des couteaux, un porte-couteaux, et un moteur pour entraîner le porte-couteaux. Le porte-couteaux est habituellement rotatif. Le dispositif de refroidissement peut consister en un dispositif de pulvérisation ou de circulation de liquide de refroidissement situé à proximité du dispositif de la plaque filière. C'est le cas des granulateurs à « coupe en tête » connus de l'homme du métier. Le dispositif de coupe et la plaque filière peuvent également être disposés dans une chambre remplie de liquide de refroidissement, il s'agit dans ce cas d'un granulateur à « coupe en tête noyée ». Dans cette chambre remplie de liquide de refroidissement, le liquide de refroidissement est généralement en circulation et il assure le refroidissement et le transport des granulés de compositions formées au niveau du dispositif de coupe vers un séparateur, où l'étape de séparation est mise en œuvre. La séparation peut être réalisée à l'aide d'une centrifugeuse qui sépare le liquide de refroidissement et les granulés, ou par exemple à l'aide d'un dispositif de cyclonage.

Le procédé de l'invention peut être suivi d'une étape de broyage pour obtenir la composition (C2) sous forme de granulés, d'écailles ou des poudres grossières.

Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend une étape de broyage où la composition (C2) est broyée pour obtenir une composition sous forme de granulés, d'écailles ou des poudres grossières.

L'étape de broyage peut être effectuée dans un broyeur à broches contrarotatives (pin mill), un broyeur à marteaux (hammer mill) ou dans un broyeur tourbillonnant (whirl mill).

Le procédé peut en outre comprendre une étape de tamisage. Le tamisage peut être effectué sur un tamis.

Alternativement, après broyage, le procédé peut comprendre une étape de sélection pour obtenir le profil granulométrique souhaité. Typiquement, les poudres peuvent être dispersées par une roue de sélection et transportées par un air de classification. La poussière entraînée dans l'air est amenée à travers une roue de support et évacuée par une première sortie. Le produit grossier est rejeté par une roue de classification et transporté à une deuxième sortie. Le sélecteur peut comporter plusieurs roues successives travaillant en parallèle.

- Selon un mode de réalisation particulier, la composition (C2) est broyée, tamisée et/ou sélectionnée pour obtenir une poudre de diamètre médian en volume (D50) compris dans la gamme de 5 à 200 μm , de préférence sous forme de poudre de D50 compris dans la gamme de 10 à 150 μm . Ces poudres peuvent être
- 5 utilisées en tant que matière première dans un procédé d'impression 3D utilisant des poudres (e.g. impression 3D par frittage).

L'invention sera davantage explicitée de manière non limitative à l'aide des Exemples qui suivent.

EXEMPLES

- 10 Pour chaque exemple, les matières premières listées dans le tableau 1, dont la poudre de PA11 de viscosité inhérente 1,94 séchée à un taux d'humidité de 0.05%, sont introduites sous balayage d'azote dans un micro-compoundeur Micro15 de marque DSM, préalablement chauffée à 260°C. La vitesse des vis est de 100 tr/min et l'extrudeuse est mise en mode recirculation pendant les 3
- 15 minutes correspondant à la durée de l'essai. Tout le long de l'essai, un suivi estimatif de la viscosité à l'état fondu de la matière peut être réalisé par la mesure de la Force Normale (FN). Cette force normale est autant que plus élevée que la viscosité inhérente et la viscosité à l'état fondu sont élevées. Des prélèvements sont effectués à intervalles choisis et leur viscosité inhérente est
- 20 évaluée (Tableau 1).

[Tableau 1]

Exemple	1	2	3	4	5	6	7
Poudre PA11	18g	17,91g	17,82g	17,1g	17,64g	17,1g	17,1g
Acide 11-amino undécanoïque	-	-	-	-	0,36g	0,9g	-
Acide adipique	-	-	-	-	-	-	0,09g
eau distillée	-	0,09 g	0,18g	0,9g	-	-	-

Résultat	Négatif - Les vis se bloquent (FN trop élevée)	Baisse de FN	Baisse de FN	Baisse de FN	Baisse de FN	Baisse de FN	Baisse de FN
Minimum de FN (min)	-	3	3	3	3	3	-
FN après 3 min (N)	-	1100	1000	1000	700	400	600
Viscosité inhérente après 3 min (au minimum de FN)	-	1.20	1.18	1.17	1.07	0.99	1.04

En l'absence de tout additif (exemple 1), il n'est pas possible de fondre la poudre PA11. Du fait de sa viscosité inhérente trop élevée, la Force nécessaire pour mettre les vis en mouvement est trop élevée et les vis se bloquent automatiquement pour éviter d'endommager la machine.

- 5 En ajoutant de l'eau à la poudre de PA11 (exemples 2 à 4), on observe que la fusion devient possible et que la Force Normale diminue. Ce phénomène s'accompagne d'une baisse de la viscosité inhérente. On atteint facilement au minimum un PA de viscosité inhérente inférieure à 1.20.

- 10 En ajoutant un acide carboxylique (exemples 5 et 6), on observe qu'une baisse de la Force Normale et de la viscosité inhérente. On atteint facilement au minimum un PA11 de viscosité inhérente inférieure à 1.1, et même à 1.0 si on ajuste la teneur en acide 11-amino undécanoïque.

- 15 En ajoutant un acide carboxylique (exemple 7), on observe qu'une baisse de la Force Normale et de la viscosité inhérente avec obtention aisée d'une viscosité inhérente inférieure à 1.10.

Ainsi, on peut atteindre aisément une viscosité inhérente inférieure à 1,50 en employant l'agent coupeur de chaîne.

Les tests ont été conduits dans les mêmes conditions pendant une durée de 10 minutes. Les résultats ont été mesurés (Tableau 2). On observe une baisse de viscosité au bout de 3 minutes comme observé dans le Tableau 1 et puis une remontée en viscosité dans les cas des exemples 2 à 6 et une baisse régulière pour l'exemple 7.

[Tableau 2]

Exemple	1	2	3	4	5	6	7
FN après 10 min (N)	-	2700	3200	3500	2000	1500	500
Viscosité inhérente après 10 min	-	1.72	1.85	1.95	1.55	1.35	1.01

Les exemples ci-dessus montrent qu'on peut atteindre aisément une viscosité inhérente souhaitée en adaptant l'agent coupeur de chaîne employé, sa quantité et en contrôlant le temps de réaction. Typiquement, si on souhaite une remontée de viscosité ultérieure, on peut choisir un agent coupeur de chaîne du type aminoacide.