

Description**Titre : Procédé de recyclage d'une composition de polyamide usagée****Domaine de l'invention**

- 5 La présente invention se rapporte à un procédé de recyclage d'une composition de polyamide usagée en une poudre de polyamide présentant un écart augmenté entre la température de fusion et la température de cristallisation ($T_{f1} - T_c$) de la poudre de polyamide.
- 10 Un grand écart entre la T_{f1} et la T_c d'une poudre à base de polyamide est utile dans de nombreux usages, et notamment dans la technologie d'agglomération de poudre par fusion ou frittage provoqué par un rayonnement tel que par exemple un faisceau laser (laser sintering), un rayonnement infrarouge ou un rayonnement UV ou toute source de rayonnement électromagnétique
- 15 permettant de faire fondre la poudre pour fabriquer des objets.

La présente invention concerne également les poudres de polyamide obtenues selon ce procédé.

- 20 Elle concerne enfin l'utilisation de cette poudre et les articles fabriqués à partir de cette dernière.

Technique antérieure

- La technologie d'agglomération de poudres de polyamide sous un faisceau laser sert à fabriquer des objets en trois dimensions tels que des prototypes et des modèles, dans divers domaines.
- 25

- On dépose une fine couche de poudre de polyamide sur une plaque horizontale maintenue dans une enceinte chauffée à une température située
- 30 entre la température de cristallisation T_c et la température de fusion T_{f1} de la poudre de polyamide. Le laser agglomère des particules de poudre en différents points de la couche de poudre selon une géométrie correspondant à l'objet, par exemple à l'aide d'un ordinateur ayant en mémoire la forme de l'objet et restituant cette dernière sous forme de tranches. Les zones de
- 35 poudre exposées au laser se solidifient dès que leur température descend en dessous de la température de cristallisation T_c . Ensuite, on abaisse la plaque horizontale d'une distance correspondant à l'épaisseur d'une couche de poudre puis on dépose une nouvelle couche de poudre et le laser agglomère

des particules de poudre selon une géométrie correspondant à cette nouvelle tranche de l'objet et ainsi de suite. La procédure est répétée jusqu'à ce que l'on ait fabriqué tout l'objet. On obtient à l'intérieur de l'enceinte un objet entouré de poudre non agglomérée. Ensuite on refroidit doucement l'ensemble.

Après complet refroidissement, on sépare l'objet de la poudre qui peut être réutilisée pour une autre opération.

Immédiatement après l'action du faisceau laser, la température de la zone exposée est supérieure à la température de cristallisation (T_c) de la poudre. Mais lorsque la température descend trop rapidement en dessous de cette température, par exemple par l'apport d'une nouvelle couche de poudre plus froide, cela entraîne des déformations de la pièce en cours d'impression (phénomène de « curling »). De même, lorsque la température de la poudre en machine s'approche trop de la température de fusion (T_f) de la poudre, cela entraîne une prise en masse autour des pièces (phénomène de « caking » en anglais), qui se manifeste par la formation de mottes de poudre affectant la qualité de l'impression.

Pour éviter ces phénomènes, il est donc important de disposer de poudres présentant une température T_c éloignée le plus possible de la T_f de la poudre. L'écart $T_f - T_c$ de la poudre détermine la fenêtre de température de travail du dispositif qui sert à agglomérer les particules de poudre par fusion provoquée par un rayonnement. Cette fenêtre de travail est définie par sa limite supérieure de température et sa limite inférieure de température. La limite supérieure de la fenêtre de travail correspond à la température à laquelle se fait l'agglomération ou le « caking ». La limite inférieure de la fenêtre de travail correspond à la température à laquelle se forme une distorsion ou déformation ou « curling ». Il est souhaitable que cette fenêtre de travail soit supérieure à la variation de température au sein des machines d'impression 3D, qui est généralement de l'ordre de $\pm 3^\circ\text{C}$.

Par ailleurs, une enthalpie de fusion (ΔH_f) élevée est avantageuse afin d'optimiser la définition géométrique des pièces fabriquées. En effet, si cette dernière est trop faible, l'énergie apportée par le laser risque de fritter, par conduction thermique, les particules de poudre avoisinant la pièce en construction, ce qui limite la précision géométrique de la pièce obtenue.

Il est clair que tout ce qui vient d'être expliqué pour l'agglomération de poudres de polyamide sous faisceau laser est valable quel que soit le rayonnement électromagnétique qui provoque la fusion, que le procédé de fusion soit
5 sélectif ou non sélectif.

Le document US 5,932,687 divulgue un procédé pour préparer une poudre de polyamide précipité ayant une distribution de particules étroite et une faible porosité. Ce procédé comprend une première étape de refroidissement du
10 polyamide préalablement dissout dans un solvant alcool jusqu'à une température T_1 (supérieure à la température de précipitation du polyamide dans le solvant) de manière à obtenir une germination du polyamide, suivie d'une seconde étape de refroidissement de manière à obtenir une sursaturation du milieu et ainsi la précipitation du polyamide à une température
15 T_2 . La suspension obtenue est directement refroidie et séchée pour récupérer la poudre de polyamide.

Le document US 2008/0166496 divulgue une poudre de polyamide 11 pouvant être utilisée dans un procédé d'agglomération de poudres, notamment pour
20 préparer des objets en trois dimensions. Ces poudres sont préparées selon un procédé comprenant une étape de refroidissement du polyamide préalablement dissout dans l'éthanol jusqu'à une température à laquelle le polyamide précipite. La génération de chaleur induite par la précipitation maintient le milieu à cette température pendant 25 minutes puis la température
25 diminue légèrement et un isotherme de 35 minutes est réalisé. Dès la fin de ce palier, le mélange est refroidi pour isoler la poudre de polyamide précipité.

Toutefois, les inventeurs ont pu observer que les procédés de l'état de la technique permettaient d'obtenir des poudres de polyamide dont l'analyse par
30 calorimétrie différentielle à balayage, en 1^{ère} chauffe montre la présence de deux pics de température, associés à deux points de fusion relativement proches mais distincts, révélant la présence d'au moins deux phases cristallines distinctes. Or, pour les raisons évoquées précédemment, cette hétérogénéité des caractéristiques thermiques de la poudre réduit la fenêtre
35 de travail et est dès lors susceptible de nuire à la qualité des objets fabriqués selon le procédé d'agglomération de poudre par fusion à l'aide d'un rayonnement électromagnétique, notamment à leur définition.

Ces procédés concernent la préparation de poudres de polyamide vierge.

Comme évoqué, la technologie décrite produit une quantité importante de poudre non agglomérée mais altérée du fait d'avoir subi une température
5 proche de la T_{f1} pendant une durée substantielle. Il est intéressant de recycler ces poudres de manière à limiter la consommation en énergie et en ressources. Des procédés de recyclage de polyamides contenus dans des compositions usagées, notamment issues de déchets de l'impression 3D, ont été décrits.

10

Ainsi, le document CN110483986 décrit un procédé de recyclage de poudre résiduelle de polyamide 12 après frittage laser sélectif. Ce procédé implique la solubilisation de la poudre à recycler dans une solution acide puis la neutralisation et l'atomisation de cette solution pour obtenir une poudre de
15 polyamide recyclée. Ce procédé, spécifique au traitement des déchets en impression 3D, implique donc un traitement en milieu acide, très agressif vis-à-vis du polyamide. En outre, il ne permet pas de séparer le polyamide des autres produits présents dans la composition, et ne permet pas de contrôler des caractéristiques physico-chimiques de la poudre de polyamide recyclé,
20 notamment sa viscosité, sa granulométrie ou ses caractéristiques thermiques. En outre, il requiert un équipement spécifique et la gestion des flux de solution acide le rend particulièrement lourd à mettre en œuvre.

Le document CN109810284 décrit un procédé pour dissoudre des déchets de
25 polyamide 12 issus de l'impression 3D, au moyen d'un système de solvant composite comprenant un mélange d'acide chlorhydrique, formique et acétique. Une étape de séparation solide/liquide est réalisée à chaud avant de faire précipiter le polyamide par ajout d'eau en tant que non-solvant. Toutefois, ce procédé de dissolution/précipitation en milieu acide est très agressif vis-à-
30 vis du polyamide et ne permet pas non plus le contrôle des caractéristiques physico-chimiques de la poudre recyclée. Par ailleurs, la gestion des flux de solution acide rend ce procédé également lourd à mettre en œuvre.

Il existe donc un réel besoin de disposer d'un procédé de recyclage de
35 compositions de polyamide usagées en une poudre de polyamide recyclé notamment utile pour les technologies d'agglomération de poudre par fusion provoquée par un rayonnement électromagnétique, permettant de pallier ces inconvénients.

Résumé de l'invention

Les inventeurs ont maintenant mis au point un procédé de dissolution/précipitation permettant à la fois de recycler des compositions de polyamide usagée et d'augmenter efficacement la différence $T_{f1} - T_c$ des polyamides recyclés, en obtenant un endotherme de fusion monomodal.

Plus particulièrement, il a été découvert qu'en introduisant, à l'issue de la phase de précipitation du polyamide, un palier de température d'une durée suffisante, il était possible de convertir une poudre de polyamide précipité caractérisée par un endotherme de fusion non monomodal et plus d'une température de fusion (T_{f1}), (T_{f1}^{max}) étant la température de fusion la plus élevée, en une poudre de polyamide caractérisée par un endotherme de fusion monomodal, et une unique température de fusion (T_{f1}) égale à (T_{f1}^{max}) et ainsi d'augmenter l'écart de température ($T_{f1} - T_c$). Les inventeurs ont notamment pu mettre en évidence que ce palier de température permettait d'opérer un perfectionnement cristallin, et ainsi d'obtenir une seule phase cristalline.

Les poudres de polyamide obtenues sont ainsi particulièrement avantageuses pour une utilisation dans un procédé d'agglomération de poudre par fusion à l'aide d'un rayonnement électromagnétique, notamment en ce qu'elles permettent d'élargir la fenêtre de travail et donc d'améliorer la qualité et/ou la définition des objets fabriqués à partir de ces poudres.

Selon encore d'autres avantages, le procédé de recyclage selon l'invention, est facile à mettre en œuvre et ne requiert pas l'utilisation de conditions acides. Il permet en outre de contrôler la granulométrie de la poudre, notamment son facteur span, et de séparer, au moins partiellement, le polyamide des autres composés présents dans la composition usagée tels que les additifs et les charges. Le procédé de recyclage permet ainsi d'obtenir une poudre de polyamide recyclé avec un degré de pureté élevé, et dont les caractéristiques thermiques sont améliorées par rapport à celles du polyamide usagé.

Ainsi, selon un premier aspect, l'invention a ainsi pour objet de fournir un procédé de recyclage d'une composition de polyamide usagée, en une poudre de polyamide recyclé présentant un endotherme de fusion monomodal et une unique température de fusion (T_{f1}^{max}), ledit procédé comprenant les étapes de :

- i. mise en contact d'une composition de polyamide usagée avec un solvant afin d'obtenir un mélange ;
 - ii. chauffage du mélange afin de solubiliser le polyamide dans le solvant ;
 - iii. refroidissement du mélange jusqu'à la température de précipitation (T_p) du polyamide dans ledit solvant, ce par quoi on obtient une poudre de polyamide précipité caractérisée par un endotherme de fusion non monomodal et plus d'une température de fusion, (T_{f1}^{max}) étant la température de fusion la plus élevée; et
 - iv. maintien de la température du mélange à une température au plus égale à T_p , notamment comprise dans la gamme allant de $T_p - 0,1^\circ\text{C}$ à $T_p - 15^\circ\text{C}$, jusqu'à ce que la poudre de polyamide précipité soit caractérisée par un endotherme de fusion monomodal et une température de fusion (T_{f1}^{max}) ; et
 - v. récupération de la poudre de polyamide recyclé obtenue.
- 15 Avantageusement, le procédé présente en outre une ou plusieurs des caractéristiques suivantes. Ainsi, dans des modes de réalisation, le procédé selon l'invention est un procédé :
- dans lequel le solvant qui est mis en contact avec le polyamide est un alcool, en particulier un alcool aliphatique en C_1 - C_4 , de préférence l'éthanol ;
 - 20 - dans lequel le chauffage du mélange est effectué à une température de 100°C à 200°C , et de préférence de 120°C à 160°C ; et/ou dans lequel le chauffage du mélange a une durée de 1 à 6 heures, et de préférence de 1 à 3 heures ;
 - dans lequel le refroidissement du mélange à l'étape iii) est effectué à
 - 25 une vitesse de 1°C à 100°C par heure et de préférence de 10°C à 60°C par heure ;
 - dans lequel le polyamide est le polyamide 11, le polyamide 6, ou le polyamide 10.10, ou le polyamide 10.12, ou le polyamide 6.10 ;
 - dans lequel la température de précipitation T_p du polyamide est
 - 30 comprise entre 80°C et 130°C , notamment entre 100 et 120°C ;
 - dans lequel à l'étape iv), le mélange est maintenu à une température proche de la température de précipitation pendant une durée d'au moins 2 heures, notamment comprise entre 3 et 12 heures, à compter du début de la précipitation du polyamide ;
 - 35 - comprenant en outre une étape vi) de séchage de la poudre de polyamide précipité récupérée à l'étape v) ou obtenue à l'issue de l'étape iv), notamment à une température comprise entre 10°C et 150°C , plus particulièrement entre 50 et 100°C ;

- dans lequel le séchage de la poudre de polyamide précipité est effectué à une pression allant de 10 mbar à la pression atmosphérique ;
- dans lequel la composition comprend en outre des composés organiques volatils (COV) ;
- 5 - dans lequel la composition comprend des charges minérales notamment des fibres, en particulier des fibres de verre et/ou de carbone ; et/ou
- comprenant en outre une étape vii) de séparation et de récupération des charges minérales éventuellement présentes dans la poudre de polyamide précipité, notamment après l'étape iv), v) ou vi).
- 10

Selon un deuxième aspect, la présente invention a également pour objet de fournir une poudre de polyamide présentant un endotherme de fusion monomodal et une unique température de fusion (T_{f1}^{max}) susceptible d'être

15 obtenue par le procédé de recyclage selon l'invention.

Avantageusement, la poudre présente une ou plusieurs des caractéristiques suivantes. Ainsi, dans des modes de réalisation, la poudre selon l'invention est une poudre de polyamide :

- caractérisée en ce qu'elle présente un diamètre moyen en volume compris entre 10 et 200 μm , notamment compris entre 20 et 100 μm , et
- 20 préférentiellement compris entre 40 et 80 μm ;
- caractérisée en ce qu'elle présente un diamètre Dv_{10} supérieur à 5 μm , notamment compris entre 10 et 70 μm , et préférentiellement compris entre 20 et 60 μm ;
- 25 - caractérisée en ce qu'elle présente un diamètre Dv_{90} inférieur à 350 μm , notamment compris entre 30 et 200 μm , et préférentiellement compris entre 50 et 150 μm ;
- caractérisée en ce qu'elle présente un diamètre médian Dv_{50} compris entre 10 et 200 μm , notamment compris entre 20 et 100 μm , et
- 30 préférentiellement compris entre 30 et 90 μm ;
- caractérisée en ce qu'elle présente un facteur span compris entre 0,1 et 1,5 ; de préférence entre 0,1 et 1,0 et plus préférentiellement compris entre 0,5 et 1,0 ;
- dans laquelle le polyamide est le polyamide 11 ;
- 35 - caractérisée en ce qu'elle présente une température de fusion (T_{f1}^{max}) comprise entre 195 et 205°C ; et/ou
- dans laquelle l'écart entre la température de fusion (T_{f1}^{max}) et la température de cristallisation (T_c) est compris entre 35 et 45°C.

- Selon un troisième aspect, l'invention concerne une poudre de polyamide 11 présentant un endotherme de fusion monomodal et une unique température de fusion ($T_{f1}^{\max}$) comprise entre 195°C et 205°C présentant en outre au moins
- 5 une des caractéristiques suivantes :
- un diamètre moyen en volume compris entre 10 et 200 μm , notamment compris entre 20 et 100 μm , et préférentiellement compris entre 40 et 80 μm ;
 - un diamètre Dv_{10} supérieur à 5 μm , notamment comprise entre 10 et 70 μm , et préférentiellement compris entre 20 et 60 μm ;
 - 10 - un diamètre médian en volume Dv_{50} compris entre 10 et 200 μm , notamment compris entre 20 et 100 μm , et préférentiellement compris entre 30 et 90 μm ;
 - un diamètre Dv_{90} inférieur à 350 μm , notamment compris entre 30 et 200 μm , et préférentiellement compris entre 50 et 150 μm ;
 - 15 - un facteur span compris entre 0,1 et 1,5 ; de préférence entre 0,1 et 1 et plus préférentiellement compris entre 0,5 et 1,0 ;
 - une enthalpie de fusion supérieure à 100 J/g ; et préférentiellement comprise entre 110 et 160 J/g ; et/ou
 - une viscosité inhérente comprise entre 0,8 à 1,8, et préférentiellement
 - 20 comprise entre 1,0 à 1,5.

- Selon un quatrième aspect, l'invention a pour objet une composition sous forme de poudre pour l'impression 3D, notamment par frittage laser, comprenant :
- 25 - une poudre de polyamide selon l'invention ; et
- au moins une charge ou un additif.

- Selon un cinquième aspect, l'invention concerne un procédé de fabrication d'objets en polyamide par agglomération de poudre par fusion en utilisant un
- 30 rayonnement électromagnétique, la poudre étant telle que définie dans précédemment.

- Selon un sixième aspect, l'invention concerne un article manufacturé obtenu par fusion à l'aide d'un rayonnement électromagnétique d'une poudre ou d'une
- 35 composition selon l'invention.

Selon un septième aspect, l'invention a pour objet l'utilisation d'un procédé selon l'invention pour augmenter l'écart ($T_{f1} - T_c$) entre la température de fusion (T_{f1}) et la température de cristallisation (T_c) d'un polyamide.

- 5 Selon un huitième aspect, l'invention concerne des charges minérales recyclées susceptibles d'être obtenues selon le procédé de recyclage selon l'invention.

- 10 Selon un mode de réalisation, les charges minérales recyclées sont pré-enduites d'une poudre de polyamide présentant un endotherme de fusion monomodal et une unique température de fusion, susceptibles d'être obtenues par le procédé de recyclage selon l'invention.

Figures

- 15 [Fig. 1] représente une image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) (grossissement x 120) des fibres de verre, pré-enduites de PA11, obtenues à l'issue du procédé selon l'exemple inventif 1.
[Fig. 2] représente une image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) (grossissement x 240) des fibres de carbone, pré-enduites de
20 PA11, obtenues à l'issue du procédé selon l'exemple inventif 2.

Description détaillée

L'invention est maintenant décrite plus en détails et de façon non limitative dans la description qui suit.

25

Définitions

Il est précisé que les expressions « de ...à ... » et « compris entre ... et ... » utilisées dans la présente description doivent s'entendre comme incluant chacune des bornes mentionnées.

- 30 Par « **composition de poudre de polyamide usagée** », on entend une composition sous forme de poudre contenant un polyamide éventuellement en association avec d'autres constituants, dont notamment des additifs ou des charges, issue d'une transformation industrielle d'une composition à base de polyamide, par exemple par extrusion, moulage, typiquement par injection, ou
35 encore en impression 3D. Il peut notamment s'agir d'une composition issue de produits finis usagés, ou de rebuts ou déchets de production générés lors du procédé de transformation de la composition à base de polyamide.

Ces compositions usagées se caractérisent généralement par une dégradation partielle de la chaîne macromoléculaire du polyamide qui peut être sous une forme partiellement oxydée et dès lors comporter des fonctions imide, et/ou alcool et/ou amide primaire qui n'existaient pas sur le polyamide vierge (avant transformation et éventuellement, utilisation). En outre, les polyamides sont associés à d'autres constituants comme des stabilisants qui peuvent avoir eux-mêmes subi des dégradations. Le procédé de recyclage selon l'invention permet de manière avantageuse de séparer le polyamide des compositions usagées, des autres constituants et d'obtenir une poudre de polyamide quasiment pure.

On entend désigner, par le terme « **poudre** », une matière solide sous forme finement divisée, se présentant généralement sous forme de particules de très petite taille, en général de l'ordre de quelques centaines de micromètres ou moins.

Les poudres sont généralement caractérisées par des thermogrammes obtenus par calorimétrie différentielle à balayage (DSC, acronyme anglais pour « Differential Scanning Calorimetry ») selon :

- une 1ère chauffe, permettant de caractériser le phénomène de fusion de la poudre de polyamide ;
- un refroidissement permettant de caractériser le phénomène de cristallisation du matériau polyamide ;
- une 2^{de} chauffe permettant de caractériser le phénomène de fusion du matériau polyamide lui-même.

On entend par les termes suivants en lien avec les propriétés thermiques, tels que définis dans la norme ISO 11357-1 :2016 :

- un « **pic** » désigne la partie du thermogramme obtenu par calorimétrie différentielle à balayage (DSC, acronyme anglais pour « Differential Scanning Calorimetry ») qui s'écarte de la ligne de base pour atteindre un maximum local ou un minimum local, puis qui revient à la ligne de base. Un tel pic peut indiquer une transition du premier ordre (exothermie de cristallisation ou endothermie de fusion) ; un pic de fusion, au sens de la présente description, peut notamment comprendre plusieurs sommets ou épaulements avant retour du signal à la ligne de base.
- une « **ligne de base** » désigne la partie du thermogramme enregistré sans aucune transition, notamment ici sans aucune transition de premier ordre

de type fusion ou cristallisation. Au niveau d'une zone de transition, une ligne de base virtuelle peut être déterminée : c'est une ligne imaginaire tracée à travers la zone de transition, en supposant que la chaleur due à la transition est nulle. La ligne de base virtuelle peut être tracée en interpolant la ligne de base de l'éprouvette au moyen d'une ligne droite ;

- 5 - une « **surface de pic** » désigne la surface délimitée par le pic et la ligne de base virtuelle interpolée. Elle est assimilée à une enthalpie de transition, exprimée en J/g. On entend désigner par le terme « **enthalpie de fusion** » la chaleur nécessaire pour faire fondre la composition, correspondant à l'aire sous le (ou les) pic(s) de fusion sur le thermogramme, mesuré selon la norme ISO 11357-3 :2018 ;

On entend par le terme « **température de fusion** » désigner la température représentative du phénomène de fusion au cours duquel la poudre de polyamide ou le matériau polyamide au moins partiellement cristallin passe à l'état liquide visqueux tel que mesuré selon la norme ISO 11357-3 :2018. Sauf indication contraire, il s'agit plus particulièrement de la température correspondant au maximum d'intensité du pic de fusion mesuré par DSC. Ainsi, au sens de la présente description, un pic de fusion, qui comprendrait plusieurs sommets ou épaulements serait associé à plusieurs températures de fusion, à savoir une température de fusion pour chaque sommet ou épaulement.

Par « **températures de fusion en 1^{ère} et 2^{ème} chauffe** », on entend des températures de fusion, notées respectivement T_{f1} pour 1^{ère} chauffe et T_{f2} , pour 2^{ème} chauffe, mesurées par DSC, selon la norme ISO11357-3 : 2018, et correspondant respectivement au maximum d'intensité du signal du pic de fusion en première chauffe et en seconde chauffe, toutes deux réalisées avec une rampe de température de 20°C/min. Ainsi, au sens de la présente description, si plusieurs températures de fusion (T_{f1}) sont détectées en première chauffe, alors celle qui doit être utilisée dans le calcul de l'écart ($T_{f1} - T_c$) est la température T_{f1} correspondant à la plus basse température de fusion, à savoir T_{f1}^{min} . T_{f1}^{max} désigne la température de fusion (T_{f1}) la plus élevée et correspond à l'unique température de fusion (T_{f1}) obtenue à l'issue de l'étape iv).

Par « **température de cristallisation** », ci-désigné T_c , on entend la température à laquelle le composé au moins partiellement cristallin passe de l'état liquide visqueux à l'état semi-cristallin tel que mesurée selon la norme ISO 11357-3 :2018, avec une rampe de température de -20°C/min. La température de cristallisation correspond plus particulièrement à celle

- mesurée lors d'un refroidissement après la première fusion du composé (1^{ère} chauffe) et avant la deuxième fusion (2^{ème} chauffe), la première fusion permettant d'effacer l'histoire thermique du composé. Sauf indication contraire, il s'agit de la température du pic de cristallisation, correspondant au maximum d'intensité du signal en DSC. Ainsi, au sens de la présente description, si plusieurs températures de cristallisation sont détectées au refroidissement, alors T_c correspond à la plus haute température de cristallisation et c'est cette valeur qui doit être utilisée dans le calcul de l'écart ($T_{f1} - T_c$).
- 5 Par « **endotherme de fusion monomodal** » de la poudre de polyamide, on entend la partie du thermogramme obtenu par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) correspondant à la première fusion de la poudre de polyamide, et qui se caractérise par une seule et unique température de fusion T_{f1} . En d'autres termes, le pic de fusion correspondant à la première chauffe ne comprend qu'un seul et unique sommet. A contrario, un endotherme de fusion multimodal se caractérise par un pic de fusion en 1^{ère} chauffe présentant plusieurs sommets, soit plusieurs températures de pics de fusion. De même, un endotherme de fusion dont le pic de fusion en 1^{ère} chauffe présenterait un épaulement ne serait pas non plus considéré comme un endotherme monomodal au sens de la présente description.
- 15 Par « **température de précipitation** », ci-désignée T_p , on entend la température à laquelle le mélange, formé par le polyamide et le solvant mis en œuvre dans le procédé, passe d'un état homogène à un état hétérogène. La température de précipitation est détectée par l'utilisation d'une sonde de température (type PT100) couplée avec un système de thermorégulation dynamique (par exemple, un système « petite fleur » vendu par la société Huber). Au moment de la précipitation, il existe un fort apport spontané d'énergie thermique (exothermie) que le système de thermorégulation ne peut pas compenser de façon instantanée. Informatiquement, il est possible de détecter précisément la température de précipitation en traçant la dérivée de la température du milieu réactionnel en fonction du temps. La valeur de cette dérivée est égale à la vitesse de refroidissement programmée grâce au système de thermorégulation avant et après le phénomène de précipitation : l'exothermie induit une perturbation de la dérivée qui permet de la détecter. La température correspondant au début de la perturbation de la dérivée est assimilée à la température de précipitation (T_p).
- 20 On entend par le terme « **Dv50** » signifier la valeur du diamètre médian en volume des particules de poudre pour que la fonction cumulative de

distribution des diamètres des particules pondérée par leur volume, soit égale à 50%. De même, «**Dv10**» et «**Dv90**» sont respectivement les diamètres correspondants pour que la fonction cumulative des diamètres des particules, pondérée par leur volume, soit égale à 10%, et respectivement, à 90%. Ces valeurs sont mesurées selon la norme ISO 13319-1 : 2021, par exemple sur un granulomètre Coulter counter multisizer 3. Les règles de représentation de résultats d'une distribution de taille de particules sont données par la norme ISO 9276 – parties 1 à 6.

Par facteur « **span** », on entend un facteur caractérisant la largeur de la distribution granulométrique, défini par : $\text{span} = (\text{Dv90} - \text{Dv10}) / \text{Dv50}$, les diamètres «**Dv10**», «**Dv50**» et «**Dv90**» étant tels que définis précédemment. On entend par le terme « **diamètre moyen** » signifier la valeur du diamètre moyen en volume des particules correspondant à la moyenne arithmétique des diamètres des particules pondérée par leur volume. Cette valeur est mesurée selon la norme ISO 13319-1 : 2021, par exemple sur un granulomètre Coulter counter multisizer 3.

On entend par le terme « **viscosité** » désigner la viscosité inhérente telle que mesurée dans un viscosimètre de type Ubbelohde selon la norme ISO 307 :2019, sauf à utiliser comme solvant le m-crésol et une température de 20°C. La viscosité inhérente a la dimension de l'inverse d'une concentration et est égale au logarithme népérien de la viscosité relative, le tout divisé par la concentration de polymère dissous dans le solvant.

On entend par le terme « **impression 3D** » désigner une technique visant à produire des pièces par fabrication additive, en fondant sélectivement une poudre au moyen d'un rayonnement électromagnétique tel qu'un laser ou une lumière infrarouge.

On entend par « **COV** », un composé organique volatile, c'est-à-dire un composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 KPa ou plus à une température de 293,15 K, ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières. Les plus connus sont le butane, le toluène, l'éthanol (alcool à 90°), l'acétone et le benzène.

Procédé de recyclage d'une composition de polyamide usagée

Selon un premier aspect, l'invention a ainsi pour objet de fournir un procédé de recyclage d'une composition de polyamide usagée, en une poudre de polyamide recyclé présentant un endotherme de fusion monomodal et une unique température de fusion (T_{f1}^{max}), ledit procédé comprenant les étapes de :

- i. mise en contact d'une composition de polyamide usagée avec un solvant afin d'obtenir un mélange ;
- ii. chauffage du mélange afin de solubiliser le polyamide dans le solvant ;
- iii. refroidissement du mélange jusqu'à la température de précipitation (T_p) du polyamide dans ledit solvant, ce par quoi on obtient une poudre de polyamide précipité caractérisée par un endotherme de fusion non monomodal et plus d'une température de fusion, (T_{f1}^{max}) étant la température de fusion la plus élevée; et
- iv. maintien de la température du mélange à une température au plus égale à T_p , notamment comprise dans la gamme allant de $T_p - 0,1^\circ\text{C}$ à $T_p - 15^\circ\text{C}$, jusqu'à ce que la poudre de polyamide précipité soit caractérisée par un endotherme de fusion monomodal et une température de fusion (T_{f1}^{max}) ; et
- v. récupération de la poudre de polyamide recyclé obtenue.

- 15 Le terme « monomère » dans la description suivante doit être pris au sens d'« unité répétitive ». Le cas où une unité répétitive est constituée de l'association d'une diamine avec un diacide est particulier. On considère que c'est l'association d'une diamine et d'un diacide, c'est-à-dire le couple diamine.diacide, qui correspond au monomère. Ceci s'explique par le fait
- 20 qu'individuellement, la diamine ou le diacide ne permet pas d'obtenir des fonctions de type amide.

- Par « polyamide » au sens de l'invention on entend les produits de condensation des lactames, des aminoacides ou de couples diamine.diacide.
- 25 Il peut s'agir d'un homopolymère, c'est-à-dire d'un polymère résultant de la condensation d'un même motif répétitif, c'est-à-dire d'un même monomère, ou bien d'un copolymère résultant de la condensation d'au moins deux motifs répétitifs, c'est-à-dire deux monomères différents, appelés « co-monomères », c'est à dire au moins un monomère et au moins un co-monomère (monomère différent du premier monomère) pour former un copolymère tel qu'un copolyamide (abrégé CoPA), tels que définis ci-après.
- 30

- Par copolyamide (abrégé CoPA), on entend les produits de polymérisation d'au moins deux monomères différents choisis parmi :
- les monomères de type aminoacides ou acides aminocarboxyliques, et
 - 35 de préférence les acides alpha,oméga-aminocarboxyliques;
 - les monomères de type lactames;
 - les couples de monomères de type « diamine.diacide » issus de la réaction entre une diamine et un diacide carboxylique; et

- leurs mélanges, avec des monomères à nombre de carbone différent dans le cas de mélanges entre un monomère de type aminoacide et un monomère de type lactame.

Ces monomères peuvent être linéaires ou ramifiés ou substitués le cas échéant.

Selon des modes de réalisation, le polyamide est un homopolymère.

Selon un premier type, le polyamide provient de la condensation d'un acide dicarboxylique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, notamment contenant de 4 à 36 atomes de carbone, de préférence de 6 à 18 atomes de carbone, et d'une diamine aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, notamment contenant de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence de 6 à 14 atomes de carbone.

A titre d'exemples d'acides dicarboxyliques, on peut citer l'acide 1,4-cyclohexyldicarboxylique, l'acide butanedioïque, l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide dodécanedicarboxylique, l'acide octadécanedicarboxylique, l'acide téréphtalique et l'acide isophtalique, mais aussi les acides gras dimérisés.

Comme exemples de diamines, on peut citer la tétraméthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine, la triméthylhexaméthylènediamine, les isomères du bis(4-aminocyclohexyl)méthane (BACM), bis(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane (BMACM), 2,2-bis(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)propane (BMACP), para-aminodicyclohexylméthane (PACM), isophoronediamine (IPDA), 2,6-bis(aminométhyl)norbornane (BAMN) et pipérazine (Pip).

Avantageusement, le polyamide est choisi parmi le PA 4.6, PA 4.10, PA 4.12, PA 4.14, PA 4.18, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.14, PA 6.18, PA 9.12, PA 10.10, PA 10.12, PA 10.14 et PA 10.18. Dans la notation PA X.Y, X représente le nombre d'atomes de carbone dérivés des résidus de diamine et Y représente le nombre d'atomes de carbone dérivés des résidus de diacide, comme il est conventionnel.

Dans certains modes de réalisation, le polyamide est choisi parmi le polyamide 11, le polyamide 6, le polyamide 10.10, le polyamide 10.12, ou le polyamide 6.10. De préférence, le polyamide est le PA 11.

Etapes i) et ii)

L'article indéfini « un » ou défini « le » devant le terme « polyamide » mis en œuvre dans le procédé selon l'invention signifie dans le cadre de cet exposé,

« au moins un polyamide », et respectivement « ledit au moins un polyamide ».

Ainsi, dans une première étape i), une composition de polyamide usagée c'est-à-dire une composition usagée comprenant « au moins un » polyamide est

5 mise en contact avec un solvant afin d'obtenir un mélange.

De préférence, un seul polyamide est mis en œuvre dans le procédé.

Il est toutefois possible d'utiliser un mélange de plusieurs, notamment deux polyamides. De préférence, un tel mélange comprend un polyamide majoritaire, représentant notamment plus de 80% en poids du poids total de
10 polyamides mis en œuvre à l'étape i), et ce de manière à obtenir une coprécipitation du mélange de polyamides.

Dans certains modes de réalisation, le solvant qui est mis en contact avec le polyamide peut être choisi parmi : l'éthanol, le propanol, le butanol, l'isopropanol, l'heptanol, l'acide formique, l'acide acétique, la N-
15 méthylpyrrolidone, la N-butylpyrrolidone, le butyrolactame, le caprolactame.

De préférence, le solvant qui est mis en contact avec le polyamide est un alcool aliphatique en C₁-C₄, plus préférentiellement de l'éthanol, et de manière encore plus préférée de l'éthanol de qualité technique d'une pureté 96% (contenant de l'eau et dénaturé avec de la 2-butanone et du propan-2-ol).

20 Le polyamide peut avoir une fraction pondérale dans le solvant de 0,01 à 0,30 ; et de préférence de 0,1 à 0,3. Il peut en particulier avoir une fraction pondérale de 0,01 à 0,05 ; 0,05 à 0,1 ; ou de 0,1 à 0,15 ou de 0,15 à 0,2 ; ou de 0,2 à 0,25 ; ou de 0,25 à 0,3.

Le mélange obtenu est ensuite chauffé à l'étape ii) pour solubiliser le
25 polyamide c'est-à-dire jusqu'à obtenir un mélange homogène.

Le chauffage du mélange peut notamment être réalisé à une température comprise entre 100°C et 180°C, et de préférence entre 120°C et 160°C.

Dans certains modes de réalisation, le chauffage du mélange peut par exemple être effectué à une température de 100°C à 105°C ; ou de 105°C à
30 110°C ; ou de 110°C à 115°C ; ou de 115°C à 120°C ; ou de 120°C à 125°C ; ou de 125°C à 130°C ; ou de 130°C à 135°C ; ou de 135°C à 140°C ; ou de 140°C à 145°C ; ou de 145°C à 150°C ; ou de 150°C à 155°C ; ou de 155°C à 160°C ; ou de 160°C à 165°C ; ou de 165°C à 170°C ; ou de 170°C à 175°C ; ou de 175°C à 180°C ; ou de 180°C à 185°C ; ou de 185°C à 190°C ; ou de
35 190°C à 195°C ; ou de 195°C à 200°C.

Dans certains modes de réalisation, le chauffage du mélange, notamment le maintien du mélange à la température de dissolution, peut avoir une durée de 1 à 6 heures, et de préférence de 1 à 3 heures. Ainsi, le chauffage du mélange

peut durer de 1 heure à 1 heure et 30 minutes ; ou de 1 heure et 30 minutes à 2 heures ; ou de 2 heures à 2 heures et 30 minutes ; ou de 2 heures et 30 minutes à 3 heures ; ou de 3 heures à 3 heures et 30 minutes ; ou de 3 heures et 30 minutes à 4 heures ; ou de 4 heures à 4 heures et 30 minutes ; ou de 4 heures et 30 minutes à 5 heures ; ou de 5 heures à 5 heures et 30 minutes ; ou de 5 heures et 30 minutes à 6 heures.

Dans certains modes de réalisation, le chauffage comprend au moins une étape au cours de laquelle la température augmente afin d'atteindre une température maximale comprise entre 100°C et 200°C, en particulier entre 120°C et 160°C.

Dans certains modes de réalisation, le chauffage comprend au moins une étape dans laquelle la température reste essentiellement constante à une valeur comprise entre 100°C et 200°C, en particulier entre 120°C et 160°C.

15 Etape iii)

Ensuite, à l'étape iii), le mélange est refroidi afin de provoquer la précipitation du polyamide sous forme de poudre.

La température de précipitation (T_p) peut varier, pour un même polyamide en fonction du solvant. De même, pour un même solvant, elle peut varier en fonction du polyamide. En effet, la précipitation du polyamide s'accompagne d'un dégagement de chaleur conduisant à une légère élévation de la température interne. En fin de précipitation il n'y a plus de dégagement de chaleur et la température interne redescend à sa température de consigne.

Cette température de précipitation peut être comprise entre 80°C et 130°C, notamment entre 100 et 120°C, en particulier lorsque le solvant est un alcool aliphatique en C₁-C₄.

Ce refroidissement peut être effectué jusqu'à une température supérieure ou égale à 50°C. Ainsi, le refroidissement peut par exemple être effectué jusqu'à une température de 50°C. Ainsi, le refroidissement peut par exemple être effectué jusqu'à une température allant de 50°C à 60°C ; ou de 60°C à 70°C ; ou de 70°C à 80°C ; ou de 80°C à 90°C ; ou de 90°C à 100°C ; ou de 100°C à 110°C ; ou de 110°C à 120°C ; ou de 120°C à 130°C.

En outre, ce refroidissement peut être effectué à une vitesse comprise entre 1 et 100°C par heure, de préférence entre 10 et 60°C par heure, et plus préférablement entre 20 et 50°C par heure. Par exemple, le refroidissement peut être effectué à une vitesse de 1 à 5°C par heure ; 5 à 10°C par heure ; 10 à 15°C par heure ; ou de 15 à 20°C par heure ; ou de 20 à 25°C par heure ; ou de 25 à 30°C par heure ; ou de 30 à 35°C par heure ; ou de 35 à 40°C par

heure ; ou de 40 à 45°C par heure ; ou de 45 à 50°C par heure ; ou de 50 à 55°C par heure ; ou de 55 à 60°C par heure ; ou de 60 à 65°C par heure ; ou de 65 à 70°C par heure ; ou de 70 à 75°C par heure ; ou de 75 à 80°C par heure ; ou de 80 à 85°C par heure ; ou de 85 à 90°C par heure ; ou de 90 à 95°C par heure ; ou de 95 à 100°C par heure.

Dans certains modes de réalisation, et afin de favoriser la précipitation, une quantité de polyamide peut être introduite à l'étape i) de chargement des matières premières. De préférence, cette quantité de polyamide est inférieure ou égale à 20% en masse, et de préférence inférieure ou égale à 10% en masse par rapport à la masse totale de polyamide mise en œuvre à l'étape i). Le polyamide peut être identique ou différent à celui solubilisé dans le solvant, de préférence identique. Le polyamide peut notamment être choisi parmi le polyamide 11, le polyamide 6, le polyamide 10.10, le polyamide 10.12 et le polyamide 6.10.

Ainsi, la quantité ajoutée de polyamide peut représenter de 0,1% à 1% en masse ; ou de 1% à 2% en masse ; ou de 2% à 3% en masse ; ou de 3% à 4% en masse ; ou de 4% à 5% en masse ; ou de 5% à 8% en masse ; ou de 8% à 12% en masse ; ou de 12% à 16% en masse ; ou de 16% à 20% en masse du polyamide par rapport à la masse totale de polyamide mise en œuvre à l'étape i).

L'étape iii) est avantageusement réalisée sous agitation. Pour un système d'agitation donné, la vitesse d'agitation permet de contrôler le diamètre moyen en volume des particules. En règle générale, plus la vitesse d'agitation augmente, plus le diamètre moyen des particules de polyamide diminue. Inversement, plus la vitesse d'agitation diminue, plus le diamètre moyen des particules de polyamide augmente.

Etape iv)

Lors de l'étape de refroidissement, lorsque la température de précipitation du polyamide dans ledit solvant est atteinte, s'amorce alors une phase de précipitation. Le début de cette phase de précipitation correspond au début de l'étape iv) du procédé selon l'invention.

A l'étape iv), le mélange est alors maintenu à une température, proche de cette température de précipitation (T_p) du polyamide dans le solvant, tout au plus égale et notamment comprise dans la gamme allant de -0,1°C à -15°C de cette température de précipitation, et ce pendant une durée suffisante pour permettre l'obtention d'une poudre de polyamide précipité ayant un endotherme de fusion monomodal et une température de fusion accrue.

En d'autres termes, le procédé inclut à l'étape iv) un palier de température pendant lequel la température est maintenue constante pendant une durée t . Plus particulièrement, la température est maintenue constante pendant toute la durée de la phase de précipitation du polyamide, à savoir une période t_1 ,
5 puis pendant une durée additionnelle t_2 permettant de perfectionner la maille cristalline du polyamide précipité et d'obtenir ainsi une poudre de polyamide ayant un endotherme de fusion monomodal et une température de fusion accrue.

De façon générale, la durée t_1 est généralement très inférieure à la durée t_2 de sorte que la durée totale t du palier de température est généralement très
10 proche de t_2 .

La durée additionnelle requise pour l'obtention d'un endotherme de fusion monomodal peut être déterminée en analysant des échantillons prélevés à différents intervalles calorimétrie différentielle à balayage (DSC) selon la
15 norme ISO11357-3.

A titre d'exemple, à l'issue de la phase de précipitation du polyamide 11, soit à l'issue de la période t_1 , les inventeurs ont pu observer par DSC, en 1^{ère} chauffe, l'obtention d'un endotherme de fusion bimodal, caractérisé par deux températures de fusion distinctes. En maintenant la température constante à
20 une température proche de la température de précipitation du polyamide dans le solvant, pendant une durée additionnelle t_2 suffisante, les inventeurs ont pu observer la transformation de l'endotherme de fusion bimodal de particules de polyamide en un endotherme de fusion monomodal, se traduisant sur le thermogramme DSC par la disparition du sommet associé à la température de
25 fusion la moins élevée, en faveur du sommet associé à la température de fusion la plus élevée. Avantagusement, ce palier de température d'une durée totale t_1+t_2 permet donc à la fois d'augmenter l'écart $T_{f1}-T_c$ mais également d'obtenir un endotherme de fusion monomodal.

Selon des modes de réalisation, à l'étape iv), le mélange est maintenu à une
30 température constante pendant une durée t_2 , d'au moins 2 heures, notamment comprise entre 3 et 12 heures, de préférence au moins 4 heures, notamment compris entre 4 et 12 heures, à compter de la fin de la précipitation du polyamide. Cette durée additionnelle après la fin de la précipitation du polyamide peut être de 2 à 3 heures ; ou de 3 à 4 heures ; ou de 4 à 5 heures ;
35 ou de 5 à 6 heures ; ou de 6 à 7 heures ; ou de 7 à 8 heures ou de 8 à 9 heures ; ou de 9 à 10 heures ; ou de 10 à 11 heures ; ou de 11 à 12 heures. Dans certains modes de réalisation, à l'étape iv), le mélange est maintenu à une température constante pendant une durée t d'au moins 2 heures,

notamment comprise entre 3 et 12 heures, de préférence au moins 4 heures, notamment compris entre 4 et 12 heures, à compter du début de la précipitation du polyamide. Cette durée à compter du début de la précipitation du polyamide peut être de 2 à 3 heures ; ou de 3 à 4 heures ; ou de 4 à 5 heures ; ou de 5 à 6 heures ; ou de 6 à 7 heures ; ou de 7 à 8 heures ou de 8 à 9 heures ; ou de 9 à 10 heures ; ou de 10 à 11 heures ; ou de 11 à 12 heures

Etape v) et vi)

A l'issue du palier de température réalisé à l'étape iv), les particules de polyamide précipité sont récupérées à partir du mélange sous la forme d'une poudre à l'étape v) par des moyens de séparation solide-liquide conventionnels.

Cette étape comprend généralement un refroidissement du mélange obtenu de manière à pouvoir vidanger le réacteur, et ainsi séparer, notamment par filtration, les particules de polyamide précipité obtenues, du solvant.

Le procédé de fabrication de la poudre de polyamide peut également comprendre une étape de séchage vi) de la poudre de polyamide obtenue à l'étape iv) ou récupérée à l'étape v). L'étape de séchage peut par exemple être réalisée dans un sécheur agité ou rotatif.

Dans certains modes de réalisation, le séchage peut être réalisé à une température de 10°C à 150°C, notamment de 50°C à 100°C, de préférence de 25°C à 85°C, et plus préférentiellement de 70°C à 80°C. Le séchage peut par exemple être effectué à une température de 10°C à 20°C ; ou de 20°C à 30°C ; ou de 30°C à 40°C ; ou de 40°C à 50°C ; ou de 50°C à 60°C ; ou de 60°C à 70°C ; ou de 70°C à 80°C ; ou de 80°C à 90°C ; ou de 90°C à 100°C ; ou de 100°C à 110°C ; ou de 110°C à 120°C ; ou de 120°C à 130°C ; ou de 130°C à 140°C ; ou de 140°C à 150°C ; ou de 150°C à 160°C.

Dans certains modes de réalisation, le séchage peut être effectué sous vide à une pression inférieure à 100 mbar, de préférence inférieure à 50 mbar. Ainsi, le séchage peut être effectué à une pression de 1 à 10 mbar ; ou de 10 à 20 mbar ; de 20 à 30 mbar ; de 30 à 40 mbar ; de 40 à 50 mbar ; de 50 à 60 mbar ; de 60 à 70 mbar ; de 70 à 80 mbar ; de 80 à 90 mbar ; de 90 à 100 mbar ; de 100 à 150 mbar ; de 150 à 200 mbar ; de 200 à 250 mbar ; ou de 250 à 300 mbar ; ou de 300 à 500 mbar ; ou de 500 à 700 mbar ; ou de 700 mbar à moins de 1 bar (en pression absolue).

En variante, le séchage peut être effectué à la pression atmosphérique.

De manière avantageuse, le séchage du solvant organique favorise l'élimination des COV éventuellement présents dans la composition usagée initiale.

5 Etape vii)

Les particules récupérées à l'étape v), éventuellement séchées à l'étape vi), peuvent éventuellement être soumises à une étape vii) visant à les séparer des matériaux inorganiques, notamment sous forme de charges, éventuellement présents dans la composition de polyamide usagée mise en œuvre à l'étape i).

10 Comme exemples de charges minérales pouvant être présentes dans les compositions de polyamide usagées, on peut citer les billes creuses, les fibres, par exemple les fibres de verre ou de carbone, le talc, le noir de carbone, les nanotubes, de carbone ou non.

15 Les charges minérales peuvent être séparées du polyamide en tirant partie des écarts de densité. A titre d'exemple, cette séparation peut être réalisée par décantation, au moyen de cyclones etc.

Les particules de polyamide précipité, séparées des charges minérales par un moyen conventionnel comme par décantation du mélange dans un liquide adapté, par exemple un mélange d'eau et de glycérol, peuvent être récupérées à l'issue de l'étape vii). Elles peuvent être éventuellement séchées dans des conditions similaires à celles de l'étape v).

La poudre de polyamide et les charges minérales peuvent être récupérées et réutilisées séparément.

25 Avantageusement, les charges minérales, telles que les fibres, récupérées à l'issue de l'étape vii) sont recouvertes de polyamide cristallisé ce qui les rend particulièrement compatibles avec une matrice polymère pour une utilisation en tant que charge dans une utilisation ultérieure.

Ainsi, selon des modes de réalisation, l'invention concerne les charges minérales susceptibles d'être obtenues selon le procédé de recyclage décrit ci-dessus, notamment selon les étapes i) à vii).

30 Selon d'autres modes de réalisation, les charges minérales éventuellement présentes dans la composition de polyamide usagée peuvent être séparées et récupérées avant précipitation du polyamide, notamment avant l'étape iii). En effet, lors de l'étape i), le polyamide est généralement solubilisé dans le solvant tandis que les charges minérales restent en suspension. Celles-ci peuvent être alors séparées et récupérées par des techniques classiques de séparation solide-liquide, comme par exemple par filtration.

Poudre de polyamide susceptible d'être obtenue selon le procédé de recyclage de l'invention

Selon un deuxième aspect, l'invention concerne une poudre de polyamide
5 présentant un endotherme de fusion monomodal et une unique température de fusion (T_{f1}^{max}) susceptible d'être obtenue par le procédé de recyclage tel que décrit ci-dessus.

Dans certains modes de réalisation, la poudre de polyamide a une viscosité inhérente de 0,8 à 1,7, et de préférence de 1,0 à 1,5. Ainsi, la poudre peut par
10 exemple avoir une viscosité inhérente de 0,8 à 0,9 ; ou de 0,9 à 1,0 ; ou de 1,0 à 1,1 ; ou de 1,1 à 1,2 ; ou de 1,2 à 1,3 ; ou de 1,3 à 1,4 ; ou de 1,4 à 1,5 ; ou de 1,5 à 1,6 ; ou de 1,6 à 1,7. Dans ce qui précède, la viscosité inhérente est exprimée en $(g/100\text{ g})^{-1}$.

La viscosité inhérente est mesurée à l'aide d'un tube de micro-Ubbelohde. La
15 mesure est effectuée à 20°C sur un échantillon de 75 mg de poudre à une concentration de 0,5% (m/m) dans le m-crésol. La viscosité inhérente est exprimée en $(g/100\text{ g})^{-1}$ et est calculée selon la formule suivante:

Viscosité inhérente = $\ln(t_s/t_0) \times 1/C$, avec $C = m/p \times 100$, dans laquelle t_s est le temps d'écoulement de la solution, t_0 est le temps d'écoulement du solvant, m
20 est la masse de l'échantillon dont on détermine la viscosité et p est la masse du solvant.

Dans certains modes de réalisation, la poudre de polyamide précipité peut avoir une température de cristallisation (T_c) de 100°C à 200°C, et de préférence de 130°C à 180°C. La poudre de polyamide peut en particulier
25 avoir une température de cristallisation de 100°C à 110°C ; ou de 110°C à 120°C ; ou de 120°C à 130°C ; ou de 130°C à 140°C ; ou de 140°C à 150°C ; ou de 150°C à 160°C ; ou de 160°C à 170°C ; ou de 170°C à 180°C ; ou de 180°C à 190°C ; ou de 190°C à 200°C.

Dans certains modes de réalisation, la poudre de polyamide présente une
30 enthalpie de fusion supérieure ou égale à 60 J/g, de préférence supérieure ou égale à 100 J/g. Cette enthalpie de fusion peut par exemple être de 60 à 80 J/g ; ou de 80 à 100 J/g ; ou de 100 à 110 J/g ; ou de 110 à 120 J/g ; ou de 120 à 130 J/g ; ou de 130 à 140 J/g ; ou de 140 à 150 J/g ; ou de 150 à 160 J/g.

35 Dans certains modes de réalisation, la poudre de polyamide peut avoir une température de fusion T_{f1} comprise entre 130°C et 260°C, et de préférence entre 160°C et 210°C. La poudre de polyamide peut en particulier avoir une température de fusion de 130°C à 140°C ; ou de 140°C à 150°C ; ou de 150°C

à 160°C ; ou de 160°C à 170°C ; ou de 170°C à 180°C ; ou de 180°C à 190°C ; ou de 190°C à 200°C ; ou de 200°C à 210°C ; ou de 210°C à 220°C ; ou de 220°C à 230°C ; ou de 230°C à 240°C ; ou de 240°C à 250°C ; ou de 250°C à 260°C.

- 5 La température de fusion (T_{f1}) de la poudre de polyamide précipité est déterminée lors du premier chauffage comme expliqué précédemment. Selon le procédé de l'invention, une seule température de fusion du polyamide est observée à l'issue du palier de température à l'issue de l'étape iv).

- Dans certains modes de réalisation, la poudre de polyamide peut avoir une surface spécifique apparente de 0,1 à 50 m²/g, et de préférence de 1 à 10 m²/g. La poudre de polyamide précipité peut donc avoir une surface spécifique de 0,1 à 1 m²/g ; ou de 1 à 5 m²/g ; ou de 5 à 10 m²/g ; ou de 10 à 20 m²/g ; ou de 20 à 30 m²/g ; ou de 30 à 50 m²/g. La surface spécifique apparente (SSA) est mesurée selon la méthode BET (BRUNAUER-EMMET-TELLER),
10 connue de l'homme du métier. Elle est notamment décrite dans The Journal of the American Chemical Society, volume 60, page 309, février 1938, et correspond à la norme internationale ISO 9277 : 2010. La surface spécifique mesurée selon la méthode BET correspond à la porosité de surface de la poudre, c'est-à-dire qu'elle inclut la surface formée par les pores à la surface
15 des particules.

Selon certains modes de réalisation, la poudre de polyamide obtenue selon le procédé de l'invention est caractérisée en ce qu'elle présente :

- un diamètre moyen en volume compris entre 10 et 200 µm, notamment compris entre 20 et 100 µm, et préférentiellement compris entre 40 et 80 µm ;
- 25 - un diamètre Dv10 supérieur à 5 µm, notamment comprise entre 10 et 70 µm, et préférentiellement compris entre 20 et 60 µm ;
- un diamètre médian en volume Dv50 compris entre 10 et 200 µm, notamment compris entre 20 et 100 µm, et préférentiellement compris entre 30 et 90 µm ;
- 30 - un diamètre Dv90 inférieur à 350 µm, notamment comprise entre 30 et 200 µm, et préférentiellement compris entre 50 et 150 µm ;
- un facteur span compris entre 0,1 et 1,5 ; et préférentiellement compris entre 0,5 et 1,0 ;
- une enthalpie de fusion supérieure à 60 J/g ; et préférentiellement
35 comprise entre 100 et 160 J/g
- une viscosité inhérente comprise entre 0,5 à 2,0, et préférentiellement comprise entre 1,0 à 1,5.

Dans un mode de réalisation préféré, la poudre de polyamide présentant un endotherme de fusion monomodal et une unique température de fusion (T_{f1}^{max}) susceptible d'être obtenue par le procédé de recyclage, est caractérisée en ce qu'elle présente un facteur span compris entre 0,1 et 1,5, de préférence entre 0,1 et 1,0 et plus préférentiellement compris entre 0,5 et 1,0.

Poudre de Polyamide 11

Selon un autre aspect, l'invention concerne une poudre de polyamide 11 caractérisée en ce qu'elle présente un endotherme de fusion monomodal et une unique température de fusion en 1^{ère} chauffe T_{f1} égale à T_{f1}^{max} comprise entre 195°C et 205°C, notamment d'environ 200°C et/ou une température de cristallisation T_c comprise entre 150 et 165°C, notamment d'environ 158°C.

La poudre de polyamide 11 est notamment une poudre caractérisée par une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, de préférence, par toutes les caractéristiques suivantes :

- un diamètre moyen en volume compris entre 10 et 200 μm , notamment compris entre 20 et 100 μm , et préférentiellement compris entre 40 et 80 μm ;
- un diamètre Dv_{10} supérieur à 5 μm , notamment comprise entre 10 et 70 μm , et préférentiellement compris entre 20 et 60 μm ;
- un diamètre médian en volume Dv_{50} compris entre 10 et 200 μm , notamment compris entre 20 et 100 μm , et préférentiellement compris entre 30 et 90 μm ;
- un diamètre Dv_{90} inférieur à 350 μm , notamment comprise entre 30 et 200 μm , et préférentiellement compris entre 50 et 150 μm ;
- un facteur span compris entre 0,1 et 1,5 ; et préférentiellement compris entre 0,5 et 1,0.
- une enthalpie de fusion supérieure à 100 J/g ; et préférentiellement comprise entre 110 et 160 J/g
- une viscosité inhérente comprise entre 0,8 à 1,8, et préférentiellement comprise entre 1,0 à 1,5.

De préférence, la poudre de polyamide 11 est caractérisée en ce qu'elle présente un endotherme de fusion monomodal et une unique température de fusion en 1^{ère} chauffe T_{f1} égale à T_{f1}^{max} comprise entre 195°C et 205°C, et un facteur span compris entre 0,1 et 1,5, préférentiellement compris entre 0,1 et 1 et plus préférentiellement entre 0,5 et 1,0.

Composition sous forme de poudre pour l'impression 3D, notamment par frittage laser sélectif

Selon encore un autre aspect, l'invention concerne une composition sous forme de poudre pour l'impression 3D, notamment par frittage laser sélectif

5 comprenant une poudre de polyamide telle que définie ci-dessus, en association avec une ou plusieurs charges ou additifs habituels, c'est-à-dire adaptés aux technologies d'impression 3D.

Cette composition est avantageusement prête à l'emploi.

Cette composition peut comprendre des additifs qui contribuent à améliorer

10 les propriétés de transformation de la poudre pour son utilisation en fonction des technologies d'impression 3D.

Les additifs représentent généralement moins de 5% en poids par rapport au poids total de composition. De préférence, les additifs représentent moins de 1% en poids du poids total de la composition. Parmi les additifs, on peut citer

15 les agents d'écoulement, les agents stabilisants (lumière, en particulier UV, et chaleur), les azurants optiques, les colorants, les pigments, les additifs absorbeurs d'énergie (dont absorbeurs d'UV).

Parmi les agents d'écoulement, on peut citer par exemple une silice hydrophile ou hydrophobe. Avantageusement, l'agent d'écoulement représente de 0,01 à

20 0,5 % en poids par rapport au poids total de composition. De préférence, la composition comporte 0,1 à 0,4% en poids d'agent d'écoulement.

La composition peut également comprendre une ou plusieurs charges, permettant notamment d'améliorer les propriétés mécaniques (contrainte à la rupture et allongement à la rupture) des pièces obtenues par impression 3D.

25 Les charges représentent généralement moins de 50 % en poids, et de préférence moins de 40 % en poids par rapport au poids total de poudre finale. Parmi les charges, citons les charges renforçantes, notamment des charges minérales telles que le noir de carbone, le talc, des nanotubes, de carbone ou non, des fibres (verre, carbone...), broyées ou non.

30 Les additifs ou charges peuvent être mélangés au polyamide avant le processus de fabrication de la poudre de polyamide, pendant le processus de fabrication de la poudre de polyamide (par exemple, à l'étape i) avant la dissolution du polyamide ou à l'étape iv) après la précipitation), ou après le processus de fabrication de la poudre de polyamide. De préférence, les

35 additifs sont introduits après le processus de fabrication de la poudre de polyamide, par mélange entre la poudre de polyamide et lesdits additifs.

La composition peut comprendre le polyamide dans une proportion pondérale de préférence supérieure ou égale à 80%, ou 81%, ou 82%, ou 83%, ou 84%,

- ou 85%, ou 86%, ou 87%, ou 88%, ou 89%, ou 90%, ou 91%, ou 92%, ou 93%, ou 94%, ou 95%, ou 96%, ou 97%, ou 98%, ou 99%, ou 99.1%, ou 99,2%, ou 99,3%, ou 99,4%, ou 99,5%, ou 99,6%, ou 99,7%, ou 99,8%, ou 99,9%, ou 99,91%, ou 99,92%, ou 99,93%, ou 99,94%, ou 99,95%, ou 99,96%, ou 99,97%, ou 99,98%, ou 99,99%.

Dans des modes de réalisation, le polyamide contenu dans la composition est le polyamide 11.

Dans des modes de réalisation, le polyamide 11 a une température de fusion (T_{f1}) comprise entre 185°C et 205°.

- 10 Dans des modes de réalisation, l'écart entre la température de fusion (T_{f1}) et la température de cristallisation (T_c) du polyamide 11 est compris entre 35 et 45°C.

15 **Utilisation d'une poudre de polyamide obtenue selon le procédé de recyclage de l'invention ou d'une composition sous forme de poudre la comprenant, dans un procédé d'agglomération de poudre par fusion**

- L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'objet en polyamide par agglomération de poudre par fusion en utilisant un rayonnement électromagnétique, la poudre étant une poudre de polyamide ou une composition sous forme de poudre telles que définies précédemment.

- 20 Le rayonnement électromagnétique peut être un rayonnement infra-rouge, ultraviolet ou visible. De préférence, il s'agit d'un rayonnement laser (le procédé de fabrication s'appelle alors "selective laser sintering").

- Selon ce procédé, une fine couche de poudre est déposée sur une plaque horizontale maintenue dans une enceinte chauffée à une température dite de construction. Le terme "température de construction" désigne la température à laquelle le lit de poudre, d'une couche constitutive d'un objet tridimensionnel en construction, est chauffé pendant le procédé de frittage couche par couche de la poudre. Cette température est choisie à l'intérieur de l'écart $T_{f1} - T_c$ de la poudre de polyamide issue du procédé de fabrication, de préférence entre $T_{f1} - 5^\circ\text{C}$ et $T_c + 5^\circ\text{C}$, et plus préférentiellement entre $T_{f1} - 10^\circ\text{C}$ et $T_c + 10^\circ\text{C}$. Le rayonnement électromagnétique fournit alors l'énergie nécessaire pour fritter les particules de poudre en différents points de la couche de poudre selon une géométrie correspondant à un objet (par exemple à l'aide d'un ordinateur ayant en mémoire la forme d'un objet et reproduisant cette forme sous forme de tranches).

Ensuite, on abaisse la plaque horizontale d'une distance correspondant à l'épaisseur d'une couche de poudre, et on dépose une nouvelle couche.

- L'épaisseur d'une couche est typiquement comprise entre 0,05 et 2 mm, et généralement de l'ordre de 0,1 mm. Le rayonnement électromagnétique fournit l'énergie nécessaire au frittage des particules de poudre dans une géométrie correspondant à cette nouvelle tranche de l'objet et ainsi de suite. La
- 5 procédure est répétée jusqu'à ce que l'objet soit fabriqué.
- On utilise des poudres dans le procédé d'agglomération par fusion ou frittage. Ces poudres peuvent avoir un diamètre moyen en volume de 10 μm jusqu'à 200 μm et sont avantageusement de diamètre moyen en volume compris entre 20 et 100 μm .
- 10 De préférence le diamètre moyen en volume est compris entre 40 et 80 μm . L'invention se rapporte également à un article manufacturé, notamment par impression 3D, obtenu par frittage à l'aide d'un rayonnement électromagnétique d'une poudre telle que précédemment décrite.
- Cet article peut être choisi parmi les prototypes et les modèles, notamment
- 15 dans les domaines automobile, nautique, aéronautique, aérospatial, médical (prothèses, systèmes auditifs, tissus cellulaires...), le textile, l'habillement, la mode, la décoration, des boîtiers pour l'électronique, la téléphonie, la domotique, l'informatique, l'éclairage.
- De façon plus générale, l'invention se rapporte également à l'utilisation d'un
- 20 procédé de fabrication tel que précédemment décrit pour augmenter l'écart ($T_{f1} - T_c$) entre la température de fusion (T_{f1}) et la température de cristallisation (T_c) d'un polyamide.

Exemples

- 25 Les exemples suivants illustrent des modes de réalisation de la présente invention sans toutefois la limiter.

Dans tous les exemples qui suivent :

- La granulométrie des poudres a été caractérisée au moyen de la mesure de
- 30 la distribution granulométrique sur un dispositif Coulter Counter-Multisizer 3 (Beckmann Coulter) en application de la norme ISO 13319-1:2021. A partir de celle-ci, le diamètre moyen en volume ainsi que les diamètres Dv_{10} , Dv_{50} et Dv_{90} ont été déterminés. La valeur du span est calculée à partir de ces diamètres moyens en volume.
- 35 - l'analyse des caractéristiques thermiques est faite par DSC selon la norme ISO 11357-3 "Plastics – Differential Scanning Calorimetry (DSC) Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization". Les températures qui intéressent ici plus particulièrement sont la température de

fusion lors de la première chauffe (T_{f1}) et la température de cristallisation (T_c). En effet, de manière connue par l'homme du métier (du domaine de la fabrication d'objets 3D par agglomération de poudre par fusion), l'écart « $T_f - T_c$ » correspond à $T_{f1} - T_c$.

- 5 - La viscosité inhérente des polyamides est mesurée dans un viscosimètre de type Ubbelohde selon la norme ISO 307 :2019, sauf à utiliser comme solvant le m-crésol et une température de 20°C.
- l'acidité (assimilable à la concentration en extrémité de chaîne COOH du polyamide) et la basicité (assimilable à la concentration en extrémité de chaîne
- 10 NH₂ du polyamide) sont mesurées par potentiométrie. L'acidité est mesurée selon la méthode suivante : un échantillon de polyamide est dissout dans de l'alcool benzylique à une concentration de 0,6% en masse ; puis, cet échantillon est dosé par potentiométrie par une solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium à 0.02N. La basicité est mesurée selon la méthode
- 15 suivante : un échantillon de polyamide est dissout dans du méta-crésol à une concentration de 0,6% en masse ; puis, cet échantillon est dosé par potentiométrie par une solution d'acide perchlorique 0.02N.

Exemple 1 selon l'invention : Recyclage d'une composition de polyamide
20 usagée contenant des fibres de verre

- Des chutes et des carottes récupérées suite à l'injection du grade Rilsan® BZM30 O TLDA ont été préalablement concassées grossièrement pour être plus facilement manipulées. Leur composition est la suivante : 70 wt% de PA11 partiellement oxydé et de 30 wt% de fibres de verre (et des résidus
- 25 d'antioxydants).
- Dans un réacteur (1L utile), 85 g de cette matière première concassée et 425 g d'éthanol technique (pureté 96%) sont chargés, l'agitation mécanique est réalisée à l'aide de pâles de type turbine à hélice. L'agitateur est mis en route à une vitesse de 500 tr/min tout au long de l'essai, puis le milieu est chauffé
- 30 jusqu'à 160°C, suivi d'un isotherme d'une heure pour solubiliser uniquement le polyamide usagé. Un refroidissement contrôlé à une vitesse de -60°C/h jusqu'à 110°C est réalisé pour faire précipiter le polyamide, suivi d'un isotherme de 4 heures à cette même température pour opérer le perfectionnement cristallin. L'exothermie de cristallisation est détectée à
- 35 115°C et ne perturbe que quelques minutes la régulation thermique. La température de précipitation est de 115°C. Ensuite, le refroidissement contrôlé est alors relancé à cette même vitesse de -60°C/h jusqu'à 20°C, le réacteur

est alors vidangé et la dispersion est séchée en étuve à 75°C à pression atmosphérique.

Il a été possible de séparer par décantation la poudre de PA11 usagé des fibres de verre, grâce à un mélange eau/glycérol (45/55 % volumique). Il apparaît alors que 61 % massique du PA11 usagé a précipité directement sous forme de poudre et les 39 % massique restant ont permis d'enduire les fibres de verre (Cf. [Fig. 1]). Pré-enduite de PA11, les fibres de verre s'incorporent plus facilement et présentent une meilleure compatibilité avec les matrices polyamide en comparaison avec une fibre de verre naturelle. En plus de pouvoir être recyclées, ces fibres de verre sont maintenant plus facilement utilisables dans des compositions à base de polyamide.

La poudre PA11 obtenue présente les caractéristiques suivantes : une viscosité inhérente de 1,30, un diamètre moyen en volume de 61 µm ainsi que des diamètres $Dv_{10} = 29 \mu m$, $Dv_{50} = 68 \mu m$ et $Dv_{90} = 91 \mu m$ donc un span = 0,91. L'analyse DSC de cette poudre PA11 montre un endotherme de fusion monomodal en 1^{ère} chauffe avec une unique température de fusion à 201°C associé à une enthalpie de fusion de 136 J/g, ainsi qu'une unique température de cristallisation $T_c = 158^\circ C$. L'écart $Tf_1 - T_c$ est maintenant égal à 43°C.

20 Exemple 2 selon l'invention : Recyclage d'une composition de polyamide usagée contenant des fibres de carbone

Des chutes et des carottes récupérées suite à l'injection du grade Rilsan® BSR30 ont été préalablement concassées grossièrement pour être plus facilement manipulées. Leur composition est la suivante : 70 wt% de PA11 partiellement oxydé et de 30 wt% de fibres de carbone (et des résidus d'antioxydants et de noir de carbone).

Dans un réacteur (1L utile), 85 g de cette matière première concassée et 425 g d'éthanol technique (pureté 96%) sont chargés, l'agitation mécanique est réalisée à l'aide de pâles de type turbine à hélice. L'agitateur est mis en route à une vitesse de 500 tr/min tout au long de l'essai, puis le milieu est chauffé jusqu'à 160°C, suivi d'un isotherme d'une heure pour solubiliser le polyamide partiellement oxydé uniquement. Un refroidissement contrôlé à une vitesse de -60°C/h jusqu'à 110°C est réalisé pour faire précipiter le polyamide, suivi d'un isotherme de 4 heures à cette même température pour opérer le perfectionnement cristallin. L'exothermie de cristallisation est détectée à 115°C et ne perturbe que quelques minutes la régulation thermique. La température de précipitation est de 115°C. Ensuite, le refroidissement contrôlé est alors relancé à cette même vitesse de -60°C/h jusqu'à 20°C, le

réacteur est alors vidangé et la dispersion est séchée en étuve à 75°C à pression atmosphérique.

Il a été possible de séparer par décantation la poudre de PA11 usagé, des fibres de carbone, grâce à un mélange eau/glycérol (45/55 % volumique). Il apparaît alors que 52 % massique du PA11, partiellement oxydé, a précipité directement sous forme de poudre et les 48 % massique restant ont permis d'enduire les fibres de carbone, (Cf. [Fig. 2]). Pré-enduite de PA11, les fibres de carbone s'incorporent plus facilement et présentent une meilleure compatibilité avec les matrices polyamide en comparaison avec une fibre de carbone naturelle. En plus, de pouvoir être recyclées, ces fibres de verre sont maintenant plus facilement utilisables dans des compositions à base de polyamide.

La poudre PA11 obtenue présente les caractéristiques suivantes : elle est de couleur noire (le noir de carbone n'a pas été séparé), une viscosité inhérente de 1,42, un diamètre moyen en volume de 55 µm ainsi que des diamètres $Dv_{10} = 29 \mu m$, $Dv_{50} = 58 \mu m$ et $Dv_{90} = 77 \mu m$ donc un $span = 0,83$. L'analyse DSC de cette poudre PA11 montre un endotherme de fusion monomodal en 1^{ère} chauffe avec une unique température de fusion à 200°C associé à une enthalpie de fusion de 132 J/g, ainsi qu'une unique température de cristallisation $T_c = 159^\circ C$. L'écart $T_{f1} - T_c$ est maintenant égal à 42°C.

Exemple 3 selon l'invention : Recyclage d'une composition usagée de polyamide polluée par des COV

Des tubes usagés ont été prélevés sur des lignes type essence lors du démantèlement de différents véhicules. Ces tubes avaient été obtenus à l'origine par extrusion du grade Rilsan® BESN Black P20 TL. Ils ont été préalablement concassés grossièrement pour être plus facilement manipulés, Ces tubes en PA11 usagé contiennent 4 % massique de COV (principalement de l'essence, du toluène, du xylène, et de la tri-méthylbenzène). La teneur est déterminée par analyse thermogravimétrique et la composition par analyse chromatographique en phase gaz.

Dans un réacteur (1L utile), 85 g de cette matière première concassée et 425 g d'éthanol technique (pureté 96%) sont chargés, l'agitation mécanique est réalisée à l'aide de pâles de type turbine à hélice. L'agitateur est mis en route à une vitesse de 500 tr/min tout au long de l'essai, puis le milieu est chauffé jusqu'à 160°C, suivi d'un isotherme d'une heure pour solubiliser le polyamide partiellement oxydé uniquement. Un refroidissement contrôlé à une vitesse de

-60°C/h jusqu'à 115°C est réalisé pour faire précipiter le polyamide, suivi d'un isotherme de 4 heures à cette même température pour opérer le perfectionnement cristallin. L'exothermie de cristallisation est détectée à 120°C et ne perturbe que quelques minutes la régulation thermique. La température de précipitation est de 120°C. Ensuite, le refroidissement contrôlé est alors relancé à cette même vitesse de -60°C/h jusqu'à 20°C, le réacteur est alors vidangé et la dispersion est séchée à 90°C sous vide (50 mbar) pendant 6 heures.

La teneur en COV de la poudre de PA11 est maintenant de 0.35 % massique (principalement constituée d'éthanol avec des traces de polluants < 0.1 % massique). Le procédé de dissolution/précipitation dans l'éthanol semble donc capable d'extraire les polluants du PA11 puis de les éliminer par entraînement lors du séchage sous vide.

La poudre PA11 obtenue présente les caractéristiques suivantes : elle est de couleur noire (le noir de carbone n'a pas été séparé), une viscosité inhérente de 1,45, un diamètre moyen en volume de 51 µm ainsi que des diamètres $Dv_{10} = 25 \mu m$, $Dv_{50} = 49 \mu m$ et $Dv_{90} = 62 \mu m$ donc un $span = 0,76$. L'analyse DSC de cette poudre PA11 montre un endotherme de fusion monomodal en 1^{ère} chauffe avec une unique température de fusion à 199°C associé à une enthalpie de fusion de 136 J/g, ainsi qu'une unique température de cristallisation $T_c = 159^\circ C$. L'écart $T_{f1} - T_c$ est maintenant égal à 40°C.

Exemple 3 bis (comparatif) : élimination des COV d'une composition usagée par séchage

La même matière première concassée qu'à l'exemple 3 a été placée directement dans un sécheur afin d'extraire les COV du PA11. Après 12 heures de séchage à 90°C sous vide 50 mbar, il n'a été possible d'éliminer seulement 0,5% massique de ces COV. Il a été nécessaire de chauffer jusqu'à 150°C le sécheur pendant 12 heures supplémentaires sous vide 50 mbar afin d'éliminer 3,5 % massique de COV. La poudre PA11 concassée ainsi obtenue contient cependant toujours une teneur résiduelle de 0,5 % massique de COV. Par ailleurs, sa granulométrie ne la rend pas utilisable en impression 3D.

En plus de récupérer une poudre directement utilisable en impression 3D, le séchage de l'exemple 3 selon l'invention est avantageusement moins énergivore pour éliminer les COV.

Exemple 45 (comparatif) suivant US 2008/0166496

Un PA 11 terminé diamine est préparé par polymérisation de 250 g d'acide 11-aminoundécanoïque en présence de 1,25 g de 4, 4'-diaminocyclohexylmethane (PACM, mélange d'isomères). Le polyamide 11
5 obtenu présente une viscosité inhérente 1,42 associée à une concentration en groupes COOH en fin égale à 19 mmol/kg et en groupes NH₂ en fin de chaîne égale à 67 mmol/kg.

Dans un réacteur (1L utile), 85 g de ce PA11 terminé diamine et 425 g d'éthanol technique (pureté 96%) sont chargés, l'agitation mécanique est
10 réalisée à l'aide de pâles de type turbine à hélice. L'agitateur est mis en route à une vitesse de 500 tr/min tout au long de l'essai. Le milieu est chauffé jusqu'à 152°C, suivi d'un isotherme d'une heure à cette température. Le milieu est ensuite refroidi jusqu'à 112°C à une vitesse de 25°C/h puis maintenu à cette température durant une heure, pendant cette phase de refroidissement quand
15 la température interne atteint 125°C, la température double enveloppe doit être 2 à 3°C inférieure à la température interne. L'exothermie de cristallisation est détectée et ne perturbe que quelques minutes le refroidissement contrôlé. Après une heure à cette température, le milieu est refroidi jusqu'à température ambiante. Ensuite, le réacteur est vidangé et l'éthanol est distillé dans un
20 sécheur agité à 70°C/400 mbar puis la poudre est séchée à 84°C/20 mbar.

La poudre PA11 obtenue présente les caractéristiques granulométriques suivantes : un diamètre moyen en volume de 89 µm ainsi que des diamètres
Dv10 = 65 µm, Dv50 = 93 µm et Dv90 = 123 µm donc un span = 0,62. L'analyse DSC de cette poudre PA11 montre un endotherme de fusion bimodal en 1^{ère}
25 chauffe avec un épaulement à 193°C et un sommet à 202°C associé à une enthalpie de fusion de 140 J/g, ainsi qu'une unique température de cristallisation T_c = 162°C. C'est la plus basse des deux températures de fusion qui est utilisée pour calculer l'écart T_{f1} - T_c qui est donc égal à 29°C.

Revendications

1. Procédé de recyclage d'une composition de polyamide usagée, en une poudre de polyamide recyclé présentant un endotherme de fusion monomodal et une unique température de fusion (T_{f1}^{max}), ledit procédé comprenant les étapes de :
 - i. mise en contact d'une composition de polyamide usagée avec un solvant afin d'obtenir un mélange ;
 - ii. chauffage du mélange afin de solubiliser le polyamide dans le solvant ;
 - 10 iii. refroidissement du mélange jusqu'à la température de précipitation (T_p) du polyamide dans ledit solvant, ce par quoi on obtient une poudre de polyamide précipité caractérisée par un endotherme de fusion non monomodal et plus d'une température de fusion, (T_{f1}^{max}) étant la température de fusion la plus élevée; et
 - 15 iv. maintien de la température du mélange à une température au plus égale à T_p , notamment comprise dans la gamme allant de $T_p - 0,1^\circ\text{C}$ à $T_p - 15^\circ\text{C}$, jusqu'à ce que la poudre de polyamide précipité soit caractérisée par un endotherme de fusion monomodal et une température de fusion (T_{f1}^{max}) ; et
 - v. récupération de la poudre de polyamide recyclé obtenue.
- 20 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le solvant qui est mis en contact avec le polyamide est un alcool, en particulier un alcool aliphatique en C_1 - C_4 , de préférence l'éthanol.
- 25 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel le polyamide est le polyamide 11, le polyamide 6, ou le polyamide 10.10, ou le polyamide 10.12, ou le polyamide 6.10.
- 30 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel à l'étape iv), le mélange est maintenu à une température pendant une durée d'au moins 2 heures, notamment comprise entre 3 et 12 heures, à compter de la fin de la précipitation du polyamide.
- 35 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition comprend en outre des composés organiques volatils (COV).

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition comprend des charges minérales, notamment des fibres, en particulier des fibres de verre et/ou de carbone.
- 5 7. Procédé selon la revendication 6, comprenant en outre une étape vii) de séparation et de récupération des charges minérales éventuellement présentes dans la poudre de polyamide précipité, notamment après l'étape iv), v) ou vi).
- 10 8. Poudre de polyamide présentant un endotherme de fusion monomodal et une unique température de fusion (T_{f1}^{max}) susceptible d'être obtenue par le procédé de recyclage selon l'une des revendications 1 à 7.
- 15 9. Poudre de polyamide selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle présente un facteur span compris entre 0,1 et 1,5 ; de préférence entre 0,1 et 1,0, et plus préférentiellement compris entre 0,5 et 1,0.
- 20 10. Poudre selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, dans laquelle le polyamide est le polyamide 11.
- 25 11. Poudre selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, dans laquelle l'écart entre la température de fusion (T_{f1}^{max}) et la température de cristallisation (T_c) est compris entre 35 et 45°C.
- 30 12. Poudre de polyamide 11 selon l'une des quelconque des revendications 8 à 11 présentant un endotherme de fusion monomodal et une unique température de fusion (T_{f1}^{max}) comprise entre 195°C et 205°C présentant en outre au moins une des caractéristiques suivantes :
 - un diamètre moyen en volume compris entre 10 et 200 μm , notamment
 - 35 compris entre 20 et 100 μm , et préférentiellement compris entre 40 et 80 μm ;
 - un diamètre Dv_{10} supérieur à 5 μm , notamment comprise entre 10 et 70 μm , et préférentiellement compris entre 20 et 60 μm ;
 - un diamètre médian en volume Dv_{50} compris entre 10 et 200 μm , notamment compris entre 20 et 100 μm , et préférentiellement compris entre
 - 40 30 et 90 μm ;
 - un diamètre Dv_{90} inférieur à 350 μm , notamment compris entre 30 et 200 μm , et préférentiellement compris entre 50 et 150 μm ;

- un facteur span compris entre 0,1 et 1,5 ; de préférence entre 0,1 et 1 et plus préférentiellement compris entre 0,5 et 1,0 ;
- une enthalpie de fusion supérieure à 100 J/g ; et préférentiellement comprise entre 110 et 160 J/g ; et/ou
- 5 - une viscosité inhérente comprise entre 0,8 à 1,8, et préférentiellement comprise entre 1,0 à 1,5.

13. Composition sous forme de poudre pour l'impression 3D, notamment par frittage laser, comprenant :
- 10 - une poudre de polyamide selon l'une quelconque des revendications 8 à 12 ; et
- au moins une charge ou un additif.

14. Procédé de fabrication d'objets en polyamide par agglomération de
- 15 poudre par fusion en utilisant un rayonnement électromagnétique, la poudre étant telle que définie dans l'une quelconque des revendications 8 à 13.

15. Article manufacturé obtenu par fusion à l'aide d'un rayonnement
- 20 électromagnétique d'une poudre selon l'une quelconque des revendications 8 à 12 ou d'une composition selon la revendication 13.

16. Charges minérales susceptibles d'être obtenues selon le procédé de recyclage selon la revendication 6 ou 7.

- 25 17. Charges minérales selon la revendication 16, pré-enduites d'une poudre de polyamide présentant un endotherme de fusion monomodal et une unique température de fusion.