(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 140 087***

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **22 09690**

(51) Int Cl[8] : ***C 08 L 77/00*** *(2022.01), C 08 L 77/02, C 08 J 11/06, B 09 B 3/38, 101/75*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 23.09.22.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 29.03.24 Bulletin 24/13.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

◯ **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *ARKEMA FRANCE Société anonyme* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** PRENVEILLE Thomas, ZOVI Ornella et ABGRALL Florent.

(73) **Titulaire(s) :** ARKEMA FRANCE Société anonyme.

(74) **Mandataire(s) :** Lavoix.

(54) Composition de polyamides préparée à partir de poudre de polyamides à recycler.

(57) Composition de polyamides préparée à partir de poudre de polyamides à recycler

La demande concerne un procédé de préparation d'une composition de polyamides comprenant les étapes de:

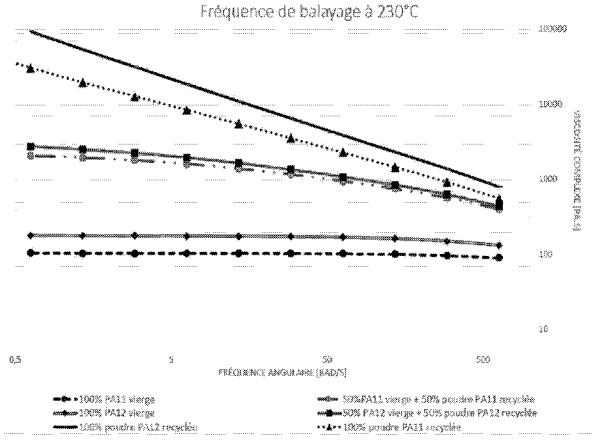
a) fourniture d'un mélange comprenant un polyamide vierge vPA et un polyamide à recycler rPA sous forme d'une poudre non transformée issue de la fabrication additive par frittage ou d'un procédé de revêtement par poudrage ou par projection électrostatique ou de poudre obtenue par broyage d'une pièce à base de polyamide d'un objet à recycler,

b) malaxage à l'état fondu dudit mélange, ce par quoi est obtenue une composition de polyamides,

c) récupération de ladite composition de polyamides,

la composition de polyamides obtenue et ses utilisations pour la préparation d'articles par extrusion, injection ou surmoulage.

Figure pour l'abrégé: 1



FR 3 140 087 - A1

Description

Titre de l'invention : Composition de polyamides préparée à partir de poudre de polyamides à recycler

[0001] La présente invention concerne un procédé de préparation d'une composition de polyamides à partir de poudre non transformée issue de la fabrication additive par frittage ou d'un procédé de revêtement par poudrage ou par projection électrostatique ou de poudre obtenue par broyage d'une pièce à base de polyamide d'un objet à recycler, une composition de polyamides, et son utilisation pour la préparation d'articles.

[0002] La fabrication additive (« additive manufacturing » AM en anglais) a connu une croissance rapide ces dernières années, notamment grâce à la possibilité de concevoir des objets de formes très diverses, à la courte durée entre la conception et la production et les avantages environnementaux et économiques associés.

[0003] L'agglomération de poudres par fusion (ci-après « frittage ») est provoquée par un rayonnement, tel que par exemple un faisceau laser (« laser sintering » ou « selective laser sintering » SLS en anglais), un 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. La technique SLS produit une pièce par application de poudres couche par couche, chaque couche étant sous forme d'un lit de poudre de faible épaisseur, généralement de l'ordre de 100 µm. Un laser est utilisé pour faire fondre une partie de cette poudre à l'endroit souhaité, puis une nouvelle couche de poudre est déposée. Le processus se répète jusqu'à ce que soit formé un objet en polymère thermoplastique en couche par couche.

[0004] 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 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.

[0005] Le frittage génère une grande quantité de poudre non transformée. Pour chaque couche, la poudre qui n'a pas été visée par le rayonnement n'est pas incorporée dans l'objet final. Il reste donc beaucoup de poudre non transformée.

[0006] Celle-ci est difficilement valorisable car elle est généralement dégradée. En effet, le lit de poudre est préchauffé et maintenu à une température proche du point de fusion de la poudre, typiquement 5 à 15°C en dessous de son point de fusion. Ceci permet une

bonne fusion de la poudre visée par le laser et une bonne définition de chaque couche de l'objet formé par le laser. À cette température, la poudre non transformée subit une dégradation due au vieillissement telle qu'une polycondensation à l'état solide et des réactions d'oxydation. Cela conduit à une augmentation de la longueur de la chaîne polymère, entraînant une diminution de l'indice de fluidité (« melt flow rate » MFR en anglais). Par conséquent, ces poudres dégradées ne peuvent généralement pas être directement réutilisées dans la prochaine fabrication additive par frittage, en particulier lorsque la viscosité de la poudre dégradée est trop différente de celle de la poudre initiale. Toute tentative de réutilisation de ces poudres donne des pièces avec une mauvaise finition de surface, par exemple un aspect de peau d'orange, et des propriétés mécaniques diminuées, en particulier une élongation à la rupture plus faible, car les défauts jouent le rôle d'amorceur à la rupture lors des tests de traction.

[0007] Le recyclage de cette poudre non transformée pour d'autres types de transformation (extrusion, injection) n'est pas aisé. En effet, le chauffage pendant la technique de frittage affecte la viscosité intrinsèque de la poudre. Généralement, l'extrusion ou le moulage de cette poudre dégradée conduit à des articles spongieux et/ou dont les propriétés mécaniques, notamment de résistance, et esthétiques, notamment en ce qui concerne la couleur qui tire vers le marron, sont moins bonnes que pour des articles formés à partir de polymère vierge.

[0008] Une grande quantité de déchets est ainsi générée par les procédés de fabrication additive par frittage sous forme de poudre non transformée dégradée. Cette poudre est très peu recyclée.

[0009] En prenant comme exemple le polyamide 12 (PA12), qui est le principal type de plastique utilisé dans le procédé SLS, les déchets de poudre de PA12 peuvent représenter jusqu'à 50%, voire même jusque 90%, de la poudre totale utilisée dans le procédé. Cela représente une perte importante de poudre de PA12, ce puisqu'il faut éliminer ces déchets de poudre.

[0010] La littérature rapporte quelques tentatives de recycler ces déchets de poudre de polyamide. La demande US 2022/0064405 décrit une composition de polyamide recyclée comprenant un déchet de polyamide de préférence issu de fabrication additive, un agent lubrifiant et un agent de cristallisation. L'invention objet de cette demande repose sur l'augmentation de la température de cristallisation et l'amélioration de la fluidité conférée par ces agents. La composition de cette demande est exempte de polyamide vierge.

[0011] Il existe donc un besoin de recycler les déchets de poudres de polyamides issues de la fabrication additive.

[0012] Par ailleurs, il est connu d'utiliser des poudres de polymères pour fabriquer des revêtements de substrats, notamment métalliques, typiquement par poudrage ou par

projection électrostatique. Une composition de polymère pulvérulente est appliquée sur le substrat sous forme de poudre libre, par exemple par pulvérisation électrostatique ou par immersion du substrat à revêtir dans un lit fluidisé de poudre. Les polymères utilisés pour la fabrication de poudres sont habituellement des résines thermodurcissables, mais il est aussi possible d'utiliser des polymères thermoplastiques. Les polyamides sont, en raison de leur résistance chimique et thermique élevée, des polymères de choix pour des applications exigeantes, comme le revêtement des paniers de lave-vaisselle par exemple.

[0013] Cependant, ces poudres ne sont pas facilement recyclables. En effet, la fraction de poudre n'atteignant pas le substrat lors de la pulvérisation, appelées « overspray », qu'il est intéressant de récupérer pour recyclage, ne présente généralement pas la même composition et/ou les mêmes propriétés que la poudre initialement mise en œuvre et les revêtements obtenus à partir de celle-ci ne correspondent donc pas à celle-ci en termes d'aspect et de propriétés.

[0014] Il existe donc un besoin de recycler les déchets de poudres de polyamides issues d'un procédé de revêtement par poudrage ou par projection électrostatique.

[0015] Les propriétés mécaniques plus faibles des déchets de poudre de polyamide issus de la fabrication additive ou d'un procédé de revêtement par poudrage ou par projection électrostatique, en particulier l'élongation à la rupture diminuée, les rendent moins attractifs que des polyamides vierges, notamment pour la préparation d'articles.

[0016] Enfin, il existe un besoin de recycler de nombreuses pièces à base polyamide appartenant à des objets défectueux et/ou ayant besoin d'être recyclés afin de favoriser l'économie circulaire et la réutilisation de la matière. Du fait de l'usage antérieur que ces pièces ont subi, le polyamide qu'elle contient n'a généralement pas des propriétés aussi bonnes que celle d'un polyamide vierge.

[0017] Un des objectifs de la présente demande est de permettre de recycler les poudres non transformées issues de la fabrication additive ou d'un procédé de revêtement par poudrage ou par projection électrostatique, ou les poudres obtenues par broyage d'une pièce à base de polyamide d'un objet à recycler.

[0018] Un des objectifs est de réduire l'impact environnemental et de diminuer le prix de revient :

[0019] - des procédés de fabrication additive ou de revêtement par poudrage ou par projection électrostatique en recyclant leurs poudres non transformées,

[0020] - des procédés de préparation de nouveaux articles en polyamides en utilisant à titre de matière première lesdites poudres non transformées ou une poudre obtenue par broyage d'une pièce à base de polyamide d'un objet à recycler.

[0021] Un des objectifs de la demande est de fournir une composition de polyamide PA11 ou PA12 ayant certaines propriétés mécaniques et/ou physico-chimiques meilleures

que celles d'une composition de polyamide préparée à partir de polyamides exclusivement vierges.

[0022] Un des objectifs de la demande est de fournir une composition de polyamides dont la processabilité (aptitude à la mise en œuvre, à la transformation) par extrusion, par injection ou par surmoulage est améliorée.

[0023] A cet effet, selon un premier objet, l'invention concerne un procédé de préparation d'une composition de polyamides comprenant les étapes de :

[0024] a) fourniture d'un mélange comprenant :

[0025] de 5 à 90% en poids de polyamide vierge vPA,

[0026] de 10 à 95% en poids de polyamide à recycler rPA,

[0027] le polyamide à recycler rPA étant sous forme d'une poudre non transformée issue de la fabrication additive par frittage ou d'un procédé de revêtement par poudrage ou par projection électrostatique, ou de poudre obtenue par broyage d'une pièce à base de polyamide d'un objet à recycler,

[0028] b) malaxage à l'état fondu dudit mélange, ce par quoi est obtenue une composition de polyamides,

[0029] c) récupération de ladite composition de polyamides.

[0030] Le procédé comprend une étape a) de fourniture d'un mélange comprenant un polyamide vierge vPA, un polyamide à recycler rPA, le polyamide à recycler rPA étant sous forme d'une poudre..

[0031] Au sens de la demande, par « vPA », on désigne un polyamide vierge. Celui-ci n'a pas subi de transformation antérieure, et en particulier il n'a pas été utilisé dans un procédé antérieur de fabrication additive par frittage ou de revêtement par poudrage ou par projection électrostatique et il ne provient pas d'une pièce d'un article pré-existant.

[0032] Par « antérieur(e) », on désigne un procédé ayant lieu avant l'étape a) du procédé selon l'invention.

[0033] Au sens de la demande, on désigne par « rPA » un polyamide à recycler, également appelé polyamide recyclé. Ce dernier se présente :

[0034] - soit sous forme de poudre non transformée issue de la fabrication additive par frittage ou d'un procédé de revêtement par poudrage ou par projection électrostatique, de préférence sous forme de poudre non transformée issue de la fabrication additive par frittage, également appelée impression 3D par frittage,

[0035] - soit sous forme de poudre obtenue par broyage d'une pièce à base de polyamide d'un objet à recycler.

[0036] Par « poudre non transformée issue de la fabrication additive par frittage », on entend la poudre qui n'a pas été visée par le rayonnement lors d'un procédé antérieur de fabrication additive par frittage et qui n'a pas servi à former l'objet formé lors du procédé antérieur de fabrication additive. Typiquement, cette poudre a passé au moins

1 minute à une température supérieure à 100 °C dans un dispositif de fabrication additive.

[0037] Par « poudre non transformée issue d'un procédé de revêtement par poudrage ou par projection électrostatique », on entend la poudre qui n'a pas servi à former le revêtement sur le substrat dans le procédé antérieur de revêtement par poudrage ou par projection électrostatique. Typiquement, cette poudre a été engagée dans un processus de revêtement d'un substrat par poudrage ou par projection électrostatique (electrospray).

[0038] Dans ces deux cas, la poudre non transformée utilisée en tant que polyamide à recycler dans le procédé selon l'invention correspond à un déchet de poudre de polyamide issue d'un procédé antérieur. Le polyamide à recycler rPA a donc subi une dégradation, généralement thermique.

[0039] Par « pièce à base de polyamide d'un objet à recycler », on entend une pièce ayant été obtenue par une transformation antérieure, par exemple une injection, une extrusion ou un surmoulage. L'objet à recycler (ou la pièce) peut être usagé, cassé, de mauvaise qualité, et/ou inapte à assurer sa fonction. Le polyamide de cette pièce est donc également d'un déchet.

[0040] La poudre non transformée, ou obtenue par broyage d'une pièce à base de polyamide d'un objet à recycler, comprend en général plus de 10%, typiquement plus de 50%, voire plus de 75% de polyamide (ou de mélange de polyamides) en poids par rapport au poids de la poudre. La proportion en polyamides est généralement inférieure à 99,9% en poids.

[0041] La poudre est généralement telle que le diamètre médian en volume (Dv50) des particules qu'elle contient est compris dans la gamme de 5 à 250 µm, notamment de 5 à 200 µm, de préférence dans la gamme de 10 à 150 µm. Selon la présente demande, le « diamètre moyen en volume » ou « Dv » le diamètre moyen en volume d'une matière pulvérulente est tel que mesuré selon la norme ISO 9276 - parties 1 à 6 : « Représentation de données obtenues par analyse granulométrique », dans sa version en vigueur en 2022. On distingue différents diamètres. Plus spécifiquement, le Dv50 désigne le diamètre médian en volume, c'est-à-dire celui correspondant au 50ème percentile en volume, et le Dv10 et Dv90 désignent respectivement les diamètres moyens en volume en-dessous desquels se situent 10 ou 90% en volume des particules. Le diamètre moyen en volume peut être mesuré notamment au moyen d'un granulomètre laser, par exemple un granulomètre laser (Malvern Système Insitec). Un logiciel associé (RT sizer) permet ensuite d'obtenir la distribution volumétrique d'une poudre et d'en déduire le Dv10, le Dv50 et le Dv90.

[0042] Le polyamide rPA et le vPA peuvent indépendamment être un homopolyamide, un copolyamide, un copolymère à blocs polyamide et à blocs polyéther (PEBA) ou leur

mélange. Le polyamide rPA et le vPA peuvent indépendamment également être 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.

[0043] De préférence, le polyamide rPA et le vPA sont indépendamment un produit de condensation :

[0044] - d'un ou plusieurs acides aminés ;

[0045] - d'un ou plusieurs lactames ; ou

[0046] - d'un ou plusieurs sels ou mélanges de diamines avec des diacides.

[0047] A titre d'exemple d'acide aminé, il est possible de citer les alpha-oméga aminoacides, tels que les acides aminocaproïque, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque, n-heptyl-11-aminoundécanoïque et amino-12-dodécanoïque.

[0048] Les monomères de lactames comprennent, de préférence, entre 3 et 12 atomes de carbone sur le cycle principal et peuvent être substitués. A titre d'exemple de lactame, il est possible de citer le β,β-diméthylpropriolactame, le α,α-diméthylpropriolactame, l'amylolactame, le caprolactame, le capryllactame, l'oenantholactame, le 2-pyrrolidone et le lauryllactame.

[0049] De préférence la diamine entrant dans la composition du polyamide rPA et/ou vPA est une diamine aliphatique, une dimaine arylique et/ou une diamine cyclique saturé ayant de 6 à 12 atomes de carbones. A titre d'exemple de diamine, il est possible de citer l'hexaméthylènediamine, la décanediamine, 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 (MPDM), la bis(aminocyclohéxyl)méthane (BACM), la bis(3-méthyl-4 aminocyclohéxyl)méthane (BMACM), la méthaxylyènediamine, le bis-p-aminocyclohexylméthane et la triméthylhexaméthylène diamine.

[0050] De préférence, le diacide carboxylique entrant dans la composition du polyamide rPA et/ou vPA a entre 4 et 18 atomes de carbones. A titre d'exemple d'acide dicarboxylique il est possible de citer l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide azélaique, l'acide subérique, l'acide isophtalique, l'acide butanedioïque, l'acide 1,4 cyclohexyldicarboxylique, l'acide téréphtalique, le sel de sodium ou de lithium de l'acide sulfoisophtalique, les acides gras dimérisés (ces acides gras dimérisés ont une teneur en dimère d'au moins 98% et sont de préférence hydrogénés) et l'acide dodécanedioïque HOOC-(CH_2)10-COOH.

[0051] De préférence, le copolyamide rPA et/ou vPA résulte de la condensation d'au moins deux monomères différents, par exemple d'au moins deux acides alpha-oméga aminocarboxyliques différents ou de deux lactames différents ou d'un lactame et d'un acide alpha-oméga aminocarboxylique de nombre de carbone différents. Il est également

possible de 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. Il est également possible de 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.

[0052] De préférence, la poudre de polyamide rPA et/ou vPA comprend au moins un polyamide ou copolyamide comprenant au moins un monomère sélectionné dans le groupe constitué du 4.6, 4T, 5.4, 5.9, 5.10, 5.12, 5.13, 5.14, 5.16, 5.18, 5.36, 6, 6.4, 6.9, 6.10, 6.12, 6.13, 6.14, 6.16, 6.18, 6.36, 6T, 9, 10.4, 10.9, 10.10, 10.11, 10.12, 10.13, 10.14, 10.16, 10.18, 10.36, 10T, 11, 12, 12.4, 12.9, 12.10, 12.12, 12.13, 12.14, 12.16, 12.18, 12.36, 12T, MXD6, MXD10, MXD12, MXD14, et de leurs mélanges.

[0053] De préférence, le polyamide rPA et/ou vPA est sélectionné dans le groupe constitué du PA 6, le PA 6.6, le PA 10.10, le PA 11, le PA 12, le PA 10.11, le PA 6.10, le PA6.12, le PA 6.13 et de leurs mélanges.

[0054] A titre d'exemple de copolyamide, il est possible de citer des copolymères de caprolactame et de lauryllactame (PA 6.12), des copolymères de caprolactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6.66), des copolymères de caprolactame, de lauryllactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6.12.66), des copolymères de caprolactame, de lauryllactame, d'acide amino-11-undécanoique, d'acide azélaïque et d'hexaméthylène diamine (PA 6.69.11.12), des copolymères de caprolactame, de lauryllactame, d'acide amino-11-undécanoïque, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6.66.11.12), des copolymères de lauryllactame, d'acide azélaïque et d'hexaméthylène diamine (PA 69.12), des copolymères d'acide amino-11-undécanoïque, d'acide téréphtalique et de décaméthylène diamine (PA 11.10T).

[0055] De préférence, le nombre moyen d'atomes de carbone (C) par rapport à l'atome d'azote (N) du polyamide rPA et/ou vPA est supérieur ou égal à 8, notamment supérieur ou égal à 10, de préférence supérieur ou égal à 11. De manière particulièrement préférée, le nombre moyen d'atomes de carbone (C) par rapport à l'atome d'azote (N) du polyamide rPA et/ou vPA est 11 ou 12.

[0056] De préférence, le polyamide rPA et le vPA sont indépendamment choisi parmi du PA 11, du PA 10.10, du PA 10.12, du PA 12, du PA 12.12, du PA 10.14 ou du PA 12.14 et leurs mélanges, de préférence du PA11 ou du PA12 ou un mélange de ceux-ci.

[0057] La nomenclature utilisée pour définir les polyamides est décrite dans la norme ISO 1874-1:2010 "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.

[0058] De préférence, le polyamide du polyamide rPA et le polyamide vPA sont de nature

identique. Par exemple, le polyamide vierge est du vPA11, le polyamide à recycler rPA est un rPA11. Selon un autre exemple, le polyamide vierge est du vPA12, le polyamide à recycler rPA est un rPA12.

[0059] Le polyamide vierge vPA a généralement une viscosité inhérente inférieure ou égale à 1,50, notamment inférieure ou égale à 1,40, de préférence inférieure ou égale à 1,30. Au sens de la demande, la viscosité inhérente est telle que mesurée à l'aide d'un tube Ubbelohde à 20°C sur une solution à 0,5% en poids dans le m-crésol selon la norme ISO 307 de 2019.

[0060] Généralement, la viscosité inhérente du polyamide vierge vPA est inférieure à celle de la poudre du mélange, typiquement la viscosité inhérente du polyamide vierge vPA est inférieure d'au moins 10%, notamment d'au moins 20%, de préférence d'au moins 30% à celle de la poudre du mélange.

[0061] La poudre du mélange a généralement une viscosité inhérente supérieure ou égale à 1,50, de préférence, supérieure ou égale à 1,60, et le plus souvent de l'ordre de 1,70 à 5,00.

[0062] Généralement, l'indice de polydispersité en poids Ip du polyamide vierge vPA est inférieur à celui du polyamide à recycler rPA. Typiquement l'indice de polydispersité Ip du polyamide vierge vPA est inférieur d'au moins 20%, notamment d'au moins 35%, de préférence d'au moins 50% à l'indice de polydispersité Ip du polyamide à recycler rPA. L'indice de polydispersité en poids Ip est le rapport de la masse moléculaire moyenne en poids Mw par rapport à la masse moléculaire en nombre Mn.

[0063] Généralement, l'indice de polydispersité en z Iz du polyamide vierge vPA est inférieur à celui du polyamide à recycler rPA. Typiquement l'indice de polydispersité Iz du polyamide vierge vPA est inférieur d'au moins 30%, notamment d'au moins 50%, de préférence d'au moins 70% à l'indice de polydispersité Iz du polyamide à recycler rPA. L'indice de polydispersité en z Iz est le rapport de la masse moléculaire moyenne en z Mz par rapport à la masse moléculaire en nombre Mn.

[0064] Les masses moléculaires moyennes en nombre Mn, en poids Mw et en z Mz sont mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (ou chromatographie par perméation de gel) selon ISO 16014-1 de 2012. Typiquement, le polyamide est solubilisé dans de l'hexafluoroisoproponol stabilisé avec 0,05 M trifluoroacétate de potassium pendant 24 h à température ambiante (20°C) à une concentration de 1 g/L. La solution obtenue est ensuite filtrée sur membrane PTFE de porosité 0,2µm, puis injectée à un débit de 1 mL/min, dans un système de chromatographie liquide équipé d'un jeu de colonnes PFG de Polymer Standards Service constitué d'une pré-colonne de dimensions 50 x 8 mm, d'une colonne 1000 Å, de dimensions 300 x 8 mm et de taille de particule 7 µm, et d'une colonne 100 Å, de dimensions 300 x 8 mm et de taille de particule 7 µm, Les masses molaires sont mesurées par l'indice de réfraction et sont

exprimées en équivalents PMMA, utilisé comme étalon de calibration, puis converties en g/mol.

[0065] Le mélange de l'étape a) comprend :

[0066] de 5 à 90% en poids, généralement de 5 à 70% en poids, notamment de 20 à 65% en poids, de préférence de 40 à 60% en poids, de polyamide vierge vPA,

[0067] de 10 à 95% en poids, généralement de 30 à 95% en poids, notamment de 35 à 80% en poids, de préférence de 40 à 60% en poids, de polyamide à recycler rPA,

[0068] par rapport au poids total du mélange.

[0069] Le mélange de l'étape a) peut comprendre d'autres composants que le polyamide vierge vPA ou le polyamide à recycler rPA.

[0070] Le mélange de l'étape a) peut comprendre un agent limiteur de chaine comprenant au moins une, de préférence au moins deux fonctions, chacune choisie indépendamment parmi les acides carboxyliques et amines. Ce mode de réalisation est particulièrement préféré lorsque la proportion en polyamide à recycler rPA au sein du mélange est supérieure à 50% en poids.

[0071] Cet agent limiteur de chaine peut être un diacide carboxylique, une diamine ou un aminoacide. Il permet de réagir avec les fonctions amide, amine ou acide carboxylique du rPA et/ou du vPA lors du malaxage à l'état fondu et de diminuer la viscosité inhérente de la composition de polyamides obtenue par le procédé.

[0072] L'aminoacide peut être choisi parmi les acides aminocaproïque, l'amino-7-heptanoïque, l'amino-11-undécanoïque, l'amino-12-dodécanoïque, et/ou leur mélange.

[0073] La proportion en poids d'agent limiteur de chaine au sein du mélange est généralement comprise entre 0 et 4% en poids, notamment entre 0,01 à 4 % en poids, de préférence de 0,1 à 1%, avantageusement de 0,2 à 0,8 %.

[0074] Afin d'assurer de bonnes propriétés (flexibilité, tenue à l'éclatement, tenue à la déchirure, rhéologie, morphologie d'alliage, compatibilisation, homogénéité, constance, adhésion) et, en particulier, de bonnes propriétés de résistance aux chocs et aux chocs après vieillissement (notamment vieillissement oxydatif à haute température), il est possible d'ajouter au mélange un modifiant choc, notamment de nature élastomère et préférentiellement polaire.

[0075] Ainsi, le mélange peut comprendre jusqu'à 20% en poids, par rapport au poids total du mélange, d'un modifiant choc constitué par un polymère non rigide présentant un module de flexion inférieur à 100 MPa mesuré selon la norme ISO 178 de 2010.

[0076] Ce polymère non rigide est, de préférence, le plus souple possible et présente une température de transition vitreuse Tg la plus basse possible, c'est-à-dire inférieure à 0°C. Ce modifiant choc est au besoin fonctionnalisé chimiquement de façon à pouvoir réagir avec le polyamide et à former un alliage compatible avec eux.

[0077] Le modifiant choc est, de préférence, constitué d'une ou plusieurs polyoléfines, une partie ou la totalité de celles-ci portant une fonction choisie parmi les fonctions acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, époxyde et toute autre fonction susceptible de réagir chimiquement avec les polyamides, typiquement avec ses bouts de chaîne amine (cas de l'acide carboxylique, l'anhydride maléique) ou ses bouts de chaînes acides (cas de l'époxyde, en particulier du méthacrylate de glycidyle). Par exemple, la polyoléfine est choisie parmi : un copolymère d'éthylène et de propylène à caractère élastomère (EPR), un copolymère ethylène-butène, un copolymère ethylène-octène, un copolymère éthylène-propylène-diène à caractère élastomère (EPDM) et un copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle, par exemple l'EPR greffé anhydride tel l'Exxelor VA1803 d'Exxon, ou le copolymère de polyéthylène, d'acrylate d'éthyle et d'anhydride maléique (coPE/EA/MAH) tel que le Lotader 4700 de la société SK.

[0078] Le mélange peut également comprendre des additifs des polyamides, tels que : des pigments, des colorants, des stabilisants à la lumière (UV) et/ou à la chaleur, des plastifiants, des agents tensio-actifs, des azurants optiques, des anti-oxydants, les cires naturelles, des agents de démoulage, des charges, des fibres de renforts ou leurs mélanges.

[0079] Les charges envisagées incluent les charges minérales, telles que celles choisies dans le groupe, donné à titre non- limitatif, comprenant le talc, le kaolin, la magnésie, les scories, la silice, le noir de carbone, les nanotubes de carbone, le graphite expansé ou non, l'oxyde de titane.

[0080] Les fibres de renfort sont choisies parmi les fibres, en particulier courtes. Les fibres peuvent être d'origine synthétique, notamment des fibres de verre ou de carbone, ou naturelle, typiquement d'origine végétale comme des fibres de lin, roseau, bambou ou chanvre.

[0081] Les stabilisants usuels utilisés avec des polymères sont des phénols, des phosphites, des absorbeurs UV, des stabilisants du type HALS (Hindered Amine Light Stabiliser), des iodures métalliques ou des thioéthers. On peut citer l'Irganox 1010, 245, 1098, l'Irgafos 168, 126, le Tinuvin 312, 770, l'Iodide P201 de la société Ciba, le Nylostab S-EED de la société Clariant, le AO 412S de la société Adeka Palmarole.

[0082] De préférence, les additifs du mélange peuvent être présents en une quantité inférieure ou égale à 10%, et plus particulièrement inférieure à 5% en poids par rapport au poids du mélange.

[0083] La somme des polyamide vierge vPa et de la poudre comprenant le polyamide à recycler rPa représente généralement au moins 40% en poids, notamment au moins 60% en poids, voire au moins 80% en poids du mélange, parfois au moins 95% du mélange, voire même 100% du mélange.

[0084] De préférence, le mélange est exempt d'agent de cristallisation (tel qu'un sel in-

organique d'acide organique, par exemple de benzoate de sodium, potassium ou calcium) et/ou d'agent de lubrification (tel qu'un stéarate de zinc, de calcium ou de magnésium).

[0085] De préférence, le mélange est exempt d'H_3PO_2 et/ou d'H_3PO_3. Au sens de la demande, d'H_3PO_2 et d'H_3PO_3ne sont pas considérés comme desadditifs. Les poudres non transformée issue de la fabrication additive par frittage recyclées présentent l'avantage de contenir peu voire pas d'espèces précurseurs de la formation de phosphine, contrairement aux poudres de polyamides vierges. Cet avantage permet de pouvoir transformer (par extrusion, injection en particulier) les poudres 3D recyclées de façon plus sécuritaire que les poudres de polyamides vierges.

[0086] Dans un mode de réalisation, le mélange est constitué d'un mélange de :

[0087] de 5 à 70% en poids, notamment de 20 à 65% en poids, de préférence de 40 à 60% en poids, de polyamide vierge vPA,

[0088] de 30 à 95% en poids, notamment de 35 à 80% en poids, de préférence de 40 à 60% en poids, de polyamide à recycler rPA,

[0089] de 0 et 4% en poids, notamment entre 0,01 à 4 % en poids, de préférence de 0,1 à 1%, avantageusement de 0,2 à 0,8 % d'un agent limiteur de chaine, notamment tel que défini ci-dessus,

[0090] de 0 à 20% en poids, notamment 0 à 10% en poids d'un modifiant choc, notamment tel que définis ci-dessus, et

[0091] de 0 à 10% en poids, notamment 0 à 5% en poids d'additifs, notamment tels que définis ci-dessus,

[0092] par rapport au poids total du mélange.

[0093] Le procédé comprend une étape b) de malaxage à l'état fondu dudit mélange, ce par quoi est obtenue une composition de polyamides.

[0094] La composition selon l'invention est particulièrement simple à préparer puisqu'il suffit de réaliser un malaxage à l'état fondu d'un mélange de vPA et de rPA.

[0095] Typiquement, la température lors du malaxage est supérieure d'au moins 5°C, de préférence supérieure d'au moins 10°C par rapport à la température de fusion la plus élevée entre celle du vPA et du rPA. Cette température doit généralement rester inférieure à 330°C de façon à éviter une dégradation thermique des polyamides.

[0096] Typiquement, la température lors du malaxage 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.

[0097] Généralement, le temps de séjour du mélange lors du malaxage est de moins de 10 minutes, notamment moins de 5 minutes, ou moins de 3 minutes voire moins.

[0098] Ce procédé de malaxage à l'état fondu est réalisé de préférence en mono-vis, bi-vis co-rotatives ou en comalaxeur de type BUSS.

[0099] Le procédé comprend une étape c) de récupération de la composition de polyamides obtenue après le malaxage à l'état fondu. L'étape de la récupération c) peut être réalisée avec les méthodes connues de l'homme du métier.

[0100] Elle comprend généralement une extrusion de la composition de polyamides obtenue après le malaxage à l'état fondu.

[0101] L'extrusion peut être réalisée dans un mélangeur sous cisaillement tel qu'une extrudeuse à simple ou double vis.

[0102] L'extrusion peut être réalisée au travers une filière de granulation pour produire des granulés. Le diamètre médian en volume Dv50 des granulés est avantageusement compris dans une gamme allant de 1 à 10 mm et en particulier de 2 à 4 mm. En alternative, l'extrusion peut être réalisée au travers d'une filière vers un laminoir refroidi dans lequel le mélange se solidifie ou bien à l'aide d'une calandreuse. Ensuite, le mélange solidifié peut être amené à un concasseur pour produire des écailles. Ces écailles présentent typiquement une taille moyenne de 5x5x1 mm.

[0103] 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 généralement 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.

[0104] 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.

[0105] L'étape de récupération peut être suivie d'une étape de broyage pour obtenir la composition sous forme d'écailles ou de poudre.

[0106] Ces formes sont adaptées à sa mise en forme ultérieure par extrusion, injection ou surmoulage.

[0107] Le procédé peut être discontinu (« batch » en anglais).

[0108] Le procédé peut être continu.

[0109] Selon un deuxième objet, l'invention concerne une composition de polyamides susceptible d'être obtenue par le procédé décrit ci-dessus.

[0110] Les modes de réalisation décrits ci-dessus, notamment pour le mélange et ses constituants et leurs proportions, et la forme de la composition obtenue, sont bien sûr applicables, puisque la composition de polyamides est susceptible d'être obtenue à partir du procédé décrit ci-dessus.

[0111] Avantageusement, la composition selon l'invention présente un meilleur allongement à la rupture tel que mesuré par la norme ISO 527 1A de 2019 qu'une composition identique excepté que le polyamide à recycler rPA est remplacé par du polyamide vierge vPA (donc par rapport à une composition exempte de rPA).

[0112] Avantageusement, la composition selon l'invention a une meilleure résistance au

choc à froid qu'une composition identique excepté que le polyamide à recycler rPA est remplacé par du polyamide vierge vPA (donc par rapport à une composition exempte de rPA). La résistance au choc à froid est avantageusement améliorée d'au moins 10 %, de préférence d'au moins 30 %, en particulier d'au moins 50%. La résistance au choc peut être déterminée selon la norme iso 179-1eA de 2010.

[0113] Avantageusement, à l'état fondu, la composition selon l'invention a de meilleures propriétés rhéologiques aux fréquences représentatives de mise en œuvre (par exemple à une fréquence angulaire entre 5 et 500 rad/s) par extrusion, injection ou surmoulage qu'une composition identique excepté que le polyamide à recycler rPA est remplacé par du polyamide vierge vPA (donc par rapport à une composition exempte de rPA), ce qui est un avantage pour la mise en forme de la composition par extrusion ou injection.

[0114] Sans vouloir être liés à des théories particulières, le polyamide à recycler rPA de la poudre présente généralement une masse moléculaire plus élevée et un indice de polydispersité Iz (Mz/Mn) et/ou Ip (Mw/Mn) supérieur au polyamide vierge vPA de nature identique. Par exemple, le rPA11 présente généralement une masse moléculaire plus élevée et un indice de polydispersité Iz (Mz/Mn) et/ou Ip (Mw/Mn) supérieur à celui du vPA11. Cela permet, lors de l'additivation de cette poudre dans un grade de polyamide vierge, d'augmenter la tenue aux chocs à froid ainsi que l'allongement à la rupture des articles (par rapport à un article exempt de rPA).

[0115] Cela permet également d'améliorer la processabilité / mise en œuvre de la composition selon l'invention. En effet, l'indice de polydispersité Iz (Mz/Mn) supérieur de la composition de polyamides selon l'invention par rapport à celui du polyamide vierge vPA permet d'améliorer la tenue du melt (composition à l'état fondu) lors de l'extrusion, du moulage ou du surmoulage pour former un article ou une pièce.

[0116] De plus, le rPA présente davantage de fonctions oxydées que le vPA, et donc plus de groupes polaires. L'ajout de rPA dans un grade de vPA, confère de meilleures propriétés d'adhésion et favorise ainsi la mise en œuvre de la composition selon l'invention par surmoulage. L'amélioration des propriétés d'adhésion peut par exemple être mise en évidence avec un test de pelage à l'interface de deux pièces associées par surmoulage.

[0117] En effet, lors du procédé de fabrication additive, de nouvelles espèces issues des mécanismes d'oxydation, notamment des fonctions amides et/ou du méthylène en alpha desdites fonctions amides, telles que des fonctions amides primaires, nitriles, groupements méthyle en fin de chaine ($CH_3(CH_2)_n$, les alcènes (CH_2=CH-), formamides, imides, acides carboxyliques et alcools, apparaissent dans la structure des polyamides.

[0118] L'infra rouge permet la détection de la présence ou l'absence desdites nouvelles espèces issues des mécanismes d'oxydations.

[0119] Ainsi la bande d'absorption de 1700 à 1740cm^{-1} correspond à un imide, celle de 1680 à 1720 cm^{-1} au carbonyle de l'acide carboxylique et celle de 3580 à 3670 cm-1 correspond à la fonction alcool de l'acide carboxylique.

[0120] La bande d'absorption de 3580 à 3670 cm^{-1} correspond à la fonction alcool libre.

[0121] La fonction amide est caractérisée d'une part par un couple de bandes d'absorption de 3100 à 3500 cm^{-1} et de 1560 à 1640 cm^{-1} qui correspond au groupement NH de l'amide et d'autre part par la bande d'absorption de 1650 à 1700 cm^{-1} qui correspond au groupement carbonyle de l'amide.

[0122] La quantification desdites nouvelles espèces issues des mécanismes d'oxydation est quant à elle effectuée par RMN du proton dans le dichlorométhane-d^2, en ajoutant de l'HFIP (hexafluoroisopropanol) pour solubiliser le polyamide.

[0123] Par exemple, 20 mg de polymère peuvent être dissous dans 0,7 mL de solvant avec un ratio HFIP/CD2Cl2 de 1/3.

[0124] Certaines des fonctions mentionnées ci-dessous peuvent être par exemple observées en RMN du 13C. Ainsi la raie à 36 ppm correspond au CH_2en α de l'amide primaire, celle à 34 ppm correspond au CH2 en α de l'acide carboxylique. Ces espèces peuvent être quantifiées en intégrant l'aire sous les raies et en les comparant à l'aire sous la raie 37.1 ppm correspondant à l'amide secondaire.

[0125] De façon similaire, les raies correspondant aux groupements carbonylés des fonctions amides primaire, acides carboxyliques et amides secondaires sont observées à 181.2 ppm, 179.6 ppm et 177.4 ppm respectivement.

[0126] La raie à 16.7 ppm correspond au CH_2 en α du groupement nitrile.

[0127] Le groupement formamide donne un déplacement chimique à 163.0 ppm et 166.3 ppm.

[0128] D'autres fonctions mentionnées ci-dessus peuvent être observées en RMN du proton (1H RMN) le solvant HFIP/CD2Cl2 tel que décrit ci-dessus. La raie des groupements CHO des formamides sort à 7.92 et 8.01 ppm. La raie correspondant aux CH_2 en α des amides primaires peut être observée à 2.30 ppm. La raie 0.9 ppm correspond aux groupement CH_3 de type CH_3-$(CH_2)_n$. La raie à 2.40 ppm correspond au CH_2 en α de la fonction nitrile. De façon similaire à ce qui est décrit pour la RMN du carbone, les ratios de nouvelles fonctions par rapport aux amides secondaires peuvent être déterminés en intégrant l'aire sous les raies et les comparant à l'aire sous la raie correspondant au CH_2 en α l'amide secondaire (2.20 ppm).

[0129] De préférence, la viscosité inhérente de la composition de polyamides selon l'invention est plus faible d'au moins 10%, notamment d'au moins 20%, de préférence d'au moins 30%, par rapport à celle de la poudre du mélange utilisé à l'étape a).

[0130] De préférence, lorsque le nombre moyen d'atomes de carbone (C) par rapport à l'atome d'azote (N) du polyamide rPA et du vPA est supérieur ou égal à 8, notamment

supérieur ou égal à 10, de préférence supérieur ou égal à 11, en particulier lorsque le polyamide vierge et le polyamide à recycler utilisés comme produits de départ dans le mélange sont indépendamment du PA11 ou du PA12, la viscosité inhérente de la composition de polyamides selon l'invention 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, ou encore inférieure ou égale à 1,10. Par exemple, la viscosité inhérente de la composition de polyamides 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).

[0131] De préférence, lorsque le nombre moyen d'atomes de carbone (C) par rapport à l'atome d'azote (N) du polyamide rPA et du vPA est supérieur ou égal à 8, notamment supérieur ou égal à 10, de préférence supérieur ou égal à 11, en particulier lorsque le polyamide vierge et le polyamide à recycler utilisés comme produits de départ dans le mélange sont indépendamment du PA11 ou du PA12, l'indice de fluidité (« melt flow index » MFI ou « melt flow rate » MFR en anglais) de la composition selon l'invention, tel que mesuré à 235 °C, sous 2,16 kg, est compris entre 0,1 et 60 cm^3/10 min, avantageusement entre 0,2 et 45 cm^3/10 min.

[0132] Généralement, l'indice de polydispersité en z Iz des polyamides de la composition selon l'invention est supérieur à celui du polyamide vierge utilisé comme produit de départ dans le mélange, et/ou l'indice de polydispersité en poids Ip des polyamides de la composition est supérieur à celui du polyamide vierge utilisé comme produit de départ dans le mélange.

[0133] De préférence, l'indice de polydispersité en z Iz (Mz/Mn) des polyamides de la composition selon l'invention est supérieur ou égal à 3,0, typiquement supérieur ou égal à 3,5, notamment supérieur ou égal à 4,0, de préférence supérieur ou égal à 5,0 et/ou l'indice de polydispersité en poids Ip (Mw/Mn) des polyamides de la composition est supérieur ou égal à 1,5, typiquement supérieur à 2,0, notamment supérieur ou égal à 2,5, de préférence supérieur à 3,0, voire même supérieur à 4,0. Généralement, l'indice de polydispersité en z Iz est inférieur à 30,0, notamment inférieur à 25,0, de préférence inférieur à 15,0 et/ou l'indice de polydispersité en poids Ip est inférieur à 20,0, notamment inférieur à 15,0, de préférence inférieur à 8,0, de manière particulièrement préférée inférieur à 7,0.

[0134] Selon un troisième objet, l'invention concerne le procédé de préparation d'un article comprenant une étape d'extrusion, de moulage ou de surmoulage de la composition selon l'invention, ce par quoi un article est obtenu.

[0135] Selon un quatrième objet, l'invention concerne un procédé de préparation d'un article comprenant les étapes de :

[0136] a) fourniture d'un mélange comprenant :

[0137] de 5 à 90% en poids de polyamide vierge vPA,

[0138] de 10 à 95% en poids de polyamide à recycler rPA,

[0139] par rapport au poids total du mélange,

[0140] le polyamide à recycler rPA étant sous forme d'une poudre non transformée issue de la fabrication additive par frittage ou d'un procédé de revêtement par poudrage ou par projection électrostatique,

[0141] b) malaxage à l'état fondu dudit mélange, ce par quoi est obtenue une composition de polyamides,

[0142] c) récupération de ladite composition de polyamides,

[0143] d) extrusion, moulage ou surmoulage de la composition récupérée, ce par quoi un article est obtenu.

[0144] Selon un cinquième objet, l'invention concerne l'article susceptible d'être obtenu selon le procédé ci-dessus.

[0145] L'article est de préférence un article façonné, tel que fibre, tissu, film, feuille, jonc, tube, pièce extrudée, pièce injectée, comprenant la composition telle que définie ci-dessus. Ainsi, la composition selon la présente invention est avantageuse pour la fabrication d'articles, en particulier d'articles ou éléments d'articles de sport, devant notamment présenter à la fois une bonne résistance au choc et une bonne endurance aux agressions mécaniques, chimiques, UV, thermiques. Parmi ces articles de sport, on peut citer des éléments de chaussures de sport, des ustensiles de sport tels que des patins à glace ou autres articles de sports d'hiver et d'alpinisme, des fixations de skis, des raquettes, des battes de sport, des planches, des fers à cheval, des palmes, des balles de golf, des véhicules de loisirs, en particulier ceux destinés aux activités par temps froid. On peut également mentionner, d'une manière générale, les articles de loisirs, de bricolage, les outils et équipements de voirie soumis aux agressions climatiques et mécaniques, les articles de protection, tels que les visières des casques, les lunettes, ainsi que les branches de lunettes. On peut citer aussi, à titre d'exemples non limitatifs, les éléments de voiture, tels que protège-phares, rétroviseurs, petites pièces de voitures tout terrain, les réservoirs, en particulier, de cyclomoteurs, motos, scooters, soumis aux agressions mécaniques et chimiques, la visserie, les articles cosmétiques soumis aux agressions mécaniques et chimiques, les bâtons de rouges à lèvres, les manomètres, les éléments de protection esthétiques tels que les bouteilles de gaz. On peut également mentionner les objets ou pièces d'objets pour l'électronique nécessitant un respect des côtes, par exemple des pièces de téléphones portables, d'ordinateurs, de tablettes…

[0146] Avantageusement, l'article selon l'invention présente généralement une exsudation moindre qu'un article préparé à partir d'une composition dans laquelle le polyamide à recycler rPA est remplacé par du polyamide vierge vPA (donc par rapport à une composition exempte de rPA11 ou de rPA12). Typiquement, l'exsudation est déterminée

sur des plaques 1 mm qui sont placées 7 jours à 70°C et 62 % HR (humidité relative). L'exsudation se manifeste par l'apparition d'un dépôt sur la surface et est estimée visuellement.

[0147] Sans vouloir être lié à une théorie particulière, l'augmentation des masses molaires des chaines de polyamides des déchets de poudres impliquerait une moindre proportion d'oligomères dans ceux-ci. Or, ces oligomères sont généralement responsables de l'exsudation. L'article selon l'invention a ainsi une exsudation plus faible que celle d'un article obtenu à partir de polyamide exclusivement vierge.

[0148] L'invention est illustrée avec la figure et les exemples qui suivent, qui sont fournis à titre non limitatif.

[0149] La [Fig.1][Fig.1] représente des courbes de rhéologie du PA 11 vierge (vPA11), du PA 12 vierge (vPA12), d'une poudre de PA11 à recycler (rPA11) non transformée issue de la fabrication additive par frittage, d'une poudre de PA12 à recycler (rPA12) non transformée issue de la fabrication additive par frittage, d'une composition obtenue par malaxage à chaud de 50% en poids de vPA11 et de 50% en poids de poudre de vPA11, et d'une composition obtenue par malaxage à chaud de 50% en poids de vPA12 et de 50% en poids de poudre de vPA12.

[0150] Exemples

[0151] Exemple 1 : Rhéologie de compositions selon l'invention

[0152] Pour deux types de PA homopolymères (PA11 (de viscosité inhérente de 1,0 et fourni par Arkema) et PA12 (de viscosité inhérente de 1,0 et fourni par AESNO TL)) on a déterminé la rhéologie des polyamides à l'état fondu utilisés comme produits de départs dans le mélange (PA vierge et poudre de PA à recycler non transformée issue de la fabrication additive par frittage). Ces polyamides, mélangés avec une proportion de 50% en poids de vPA et de 50% en poids de rPA par rapport au poids du mélange, ont alors été malaxés à l'état fondu conformément au procédé selon l'invention pour former deux compositions de polyamides.

[0153] Les courbes de rhéologie sont illustrées à la [Fig.1].

[0154] Les analyses en rhéologie capillaire montrent que, aux fréquences représentatives de la mise en œuvre par extrusion ou injection, les deux compositions selon l'invention présentent une meilleure la tenue sous forme fondue que les polyamides vierges vPA, ce qui est un avantage pour la mise en forme de la composition par extrusion ou injection.

[0155] Exemple 2 : Viscosité inhérente, indice de polydispersité Ip et Iz d'une composition selon l'invention

[0156] Un vPA11 vierge et une poudre de rPA11 à recycler non transformée issue de la fabrication additive par frittage ont été mélangés avec une proportion de 50% en poids de vPA11 et de 50% en poids de rPA par rapport au poids du mélange, et ont alors été

malaxés à l'état fondu conformément au procédé selon l'invention pour former une composition de polyamides.

[0157] Il s'est avéré impossible de mettre en œuvre la poudre de rPA11 par injection. La viscosité inhérente du rPA11 étant trop elevée (Ip et Iz larges), le mélange était trop visqueux pour être utilisé en injection et ne remplissait pas correctement les moules, conduisant à des pièces avec des défauts et un mauvais aspect de surface. Par contre, la composition obtenue par le malaxage a pu être injectée sans difficulté.

[0158] Le tableau 1 ci-dessous fournit les viscosités inhérentes et indices de polydispersité Ip et Iz des produits de départ et de la composition selon l'invention.

[0159] [Tableaux1]

	Méthode	PA11 vierge	PA11 vierge + 50% Poudre 3D PA11 à recycler	100% poudre 3D PA11 à recycler
Module (Mpa)	ISO 527 1A (2019)	1437	1432	
E break nominal (%)	ISO 527 1A (2019)	114	252	Difficultés lors de la mise en œuvre car viscosité inhérente très élevée
Contrainte à la rupture (Mpa)	ISO 527 1A (2019)	33,4	45,5	Difficultés lors de la mise en œuvre car viscosité inhérente très élevée
V Choc à 23°C (Kj/m^2)	iso 179 1eA de 2010	8	8	Difficultés lors de la mise en œuvre car viscosité inhérente très élevée
V Choc à -30°C (Kj/m^2)	iso 179 1eA de 2010	9	12	Difficultés lors de la mise en œuvre car viscosité inhérente très élevée
Viscosité inhérente	selon la norme ISO 307* de 2019	1,01	1,07	2,75
Ip = Mw/Mn	calculé à partir de Mw et Mn mesurées selon ISO 16014-1 :2012	1,8	3,0	8,4
Iz = Mz/Mn	calculé à partir de Mz et Mn mesurées selon ISO 16014-1 :2012	2,7	5,9	24,4

[0160] * telle que mesurée à l'aide d'un tube Ubbelohde à 20°C sur une solution à 0,5% en poids dans le m-crésol sauf que la température de mesure est de 20°C au lieu de 25°C

[0161] Viscosités inhérentes et indices de polydispersité Ip et Iz des produits de départ et de

la composition selon l’invention

Revendications

[Revendication 1] Procédé de préparation d'une composition de polyamides comprenant les étapes de :
a) fourniture d'un mélange comprenant :
de 5 à 90% en poids de polyamide vierge vPA,
de 10 à 95% en poids de polyamide à recycler rPA,
par rapport au poids total du mélange,
le polyamide à recycler rPA étant sous forme d'une poudre non transformée issue de la fabrication additive par frittage ou d'un procédé de revêtement par poudrage ou par projection électrostatique ou de poudre obtenue par broyage d'une pièce à base de polyamide d'un objet à recycler,
b) malaxage à l'état fondu dudit mélange, ce par quoi est obtenue une composition de polyamides,
c) récupération de ladite composition de polyamides.

[Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel le polyamide à recycler rPA et le polyamide vierge vPA sont des homopolyamides.

[Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le nombre moyen d'atomes de carbone (C) par rapport à l'atome d'azote (N) du polyamide à recycler rPA et/ou du polyamide vierge vPA est supérieur ou égal à 8, notamment supérieur ou égal à 10, de préférence supérieur ou égal à 11.

[Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le polyamide à recycler rPA et le polyamide vierge vPA sont indépendamment choisis parmi du PA11 ou du PA12.

[Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le polyamide à recycler rPA et le polyamide vierge vPA sont de nature identique, de préférence :
le polyamide vierge est du vPA11 et le polyamide à recycler rPA est un rPA11, ou
le polyamide vierge est du vPA12 et le polyamide à recycler rPA est un rPA12.

[Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la viscosité inhérente du polyamide vierge vPA est inférieure à celle de la poudre du mélange, typiquement la viscosité inhérente du polyamide vierge vPA est inférieure d'au moins 10%, notamment d'au moins 20%, de préférence d'au moins 30% à celle de la poudre du mélange.

[Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel

l'indice de polydispersité en poids Ip (Mw/Mn) du polyamide vierge vPA est inférieur d'au moins 20%, notamment d'au moins 35%, de préférence d'au moins 50% par rapport à l'indice de polydispersité Ip du polyamide à recycler rPA,
ou l'indice de polydispersité Iz (Mz/Mn) du polyamide vierge vPA est inférieur d'au moins 30%, notamment d'au moins 50%, de préférence d'au moins 70%, par rapport à l'indice de polydispersité Iz du polyamide à recycler rPA.

[Revendication 8] Composition de polyamides susceptible d'être obtenue selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

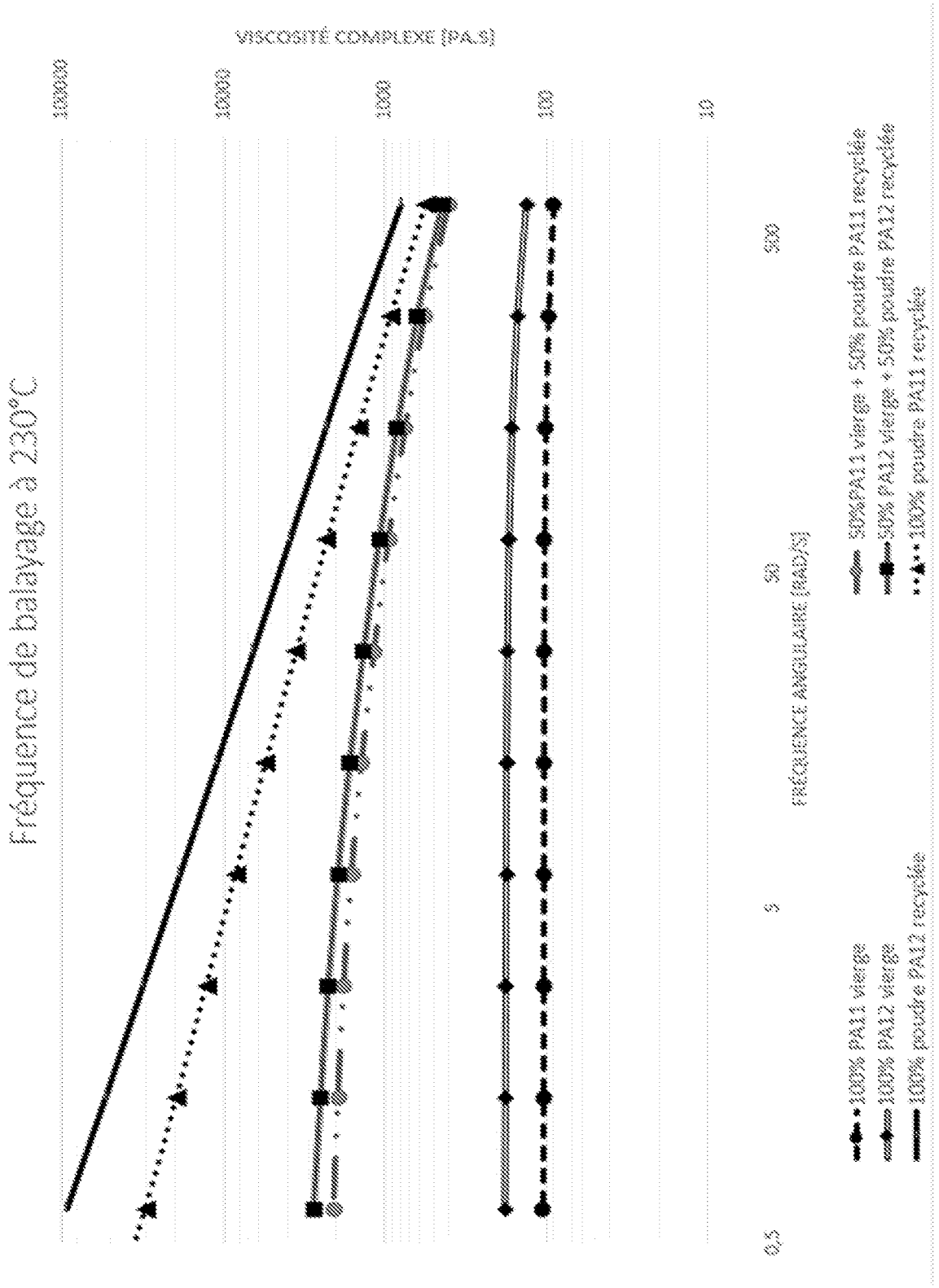
[Revendication 9] Composition de polyamides selon la revendication 8, dans laquelle l'indice de polydispersité en z Iz (Mz/Mn) des polyamides de la composition est supérieur à celui du polyamide vierge utilisé comme produit de départ dans le mélange, et/ou l'indice de polydispersité en poids Ip des polyamides de la composition est supérieur à celui du polyamide vierge utilisé comme produit de départ dans le mélange.

[Revendication 10] Composition de polyamides selon la revendication 8 ou 9, dans laquelle l'indice de polydispersité en z Iz des polyamides de la composition (Mz/Mn) est supérieur ou égal à 3,0, typiquement supérieur ou égal à 3,5, notamment supérieur ou égal à 4,0, de préférence supérieur ou égal à 5,0 et/ou l'indice de polydispersité en poids Ip des polyamides de la composition (Mw/Mn) est supérieur ou égal à 1,5, typiquement supérieur à 2,0, notamment supérieur ou égal à 2,5, de préférence supérieur à 3,0, voire même supérieur à 4,0.

[Revendication 11] Procédé de préparation d'un article comprenant une étape d'extrusion, de moulage ou de surmoulage de la composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, ce par quoi un article est obtenu.

[Revendication 12] Article susceptible d'être obtenu selon le procédé selon la revendication 11.

[Fig. 1]


Fréquence de balayage à 230°C
VISCOSITÉ COMPLEXE (PA.S)
100000
10000
1000
100
10
0,5
5
50
500
FRÉQUENCE ANGULAIRE (RAD/S)
100% PA11 vierge
100% PA12 vierge
100% poudre PA12 recyclée
50%PA11 vierge + 50% poudre PA11 recyclée
50% PA12 vierge + 50% poudre PA12 recyclée
100% poudre PA11 recyclée

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 910142
FR 2209690

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 3 110 584 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 26 novembre 2021 (2021-11-26) * pages 29-30, par. 0326, 0329-0334, 0338, 0345 ; page 32, par. 0372 ; page 35, revendication 1 *	1-12	C08L77/00 C08L77/02 C08J11/06 B09B3/38 B09B101/75
X	CN 109 517 370 A (HUNAN FARSOON HIGH TECH CO LTD) 26 mars 2019 (2019-03-26) * page 9, par. 0085-86, table 1, Fig. 1 ; page 2, revendication 9 *	1-6,8, 11,12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B09B B09C C09J C08J C08L B65D B29B B05B C08G

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
19 avril 2023	Stefaniu, Cristina

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2209690 FA 910142

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **19-04-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3110584 A1	26-11-2021	CN 115667384 A	31-01-2023
		EP 4153671 A1	29-03-2023
		FR 3110584 A1	26-11-2021
		KR 20230013047 A	26-01-2023
		WO 2021234265 A1	25-11-2021
CN 109517370 A	26-03-2019	AUCUN	

EPO FORM P0465