

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 135 644**

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

②1 N° d'enregistrement national : **22 04841**

⑤1 Int Cl⁸ : **B 29 B 17/02 (2022.01), C 08 J 11/08, 11/02**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 20.05.22.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la demande : 24.11.23 Bulletin 23/47.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension : Polynésie-Fr

⑦① Demandeur(s) : *EXPLEO FRANCE Société par Action simplifiée — FR, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public — FR et UNIVERSITE PAUL SABATIER (TOULOUSE III) Etablissement public — FR.*

⑦② Inventeur(s) : DANTRAS Eric, FRANCESCHI Sophie, LACABANNE Colette, MISTOU Nicolas, PEREZ Emile et PONTEINS Philippe.

⑦③ Titulaire(s) : *EXPLEO FRANCE Société par Action simplifiée, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public, UNIVERSITE PAUL SABATIER (TOULOUSE III) Etablissement public.*

⑦④ Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤④ Procédé de recyclage d'un préimprégné à base de résine époxyde et utilisation associée.

⑤⑦ L'invention se rapporte à un procédé de recyclage d'un préimprégné comprenant au moins une résine époxyde et des renforts, qui comprend les étapes successives suivantes : (1) une mise en contact du préimprégné avec une composition comprenant un ou plusieurs carbonates organiques choisis parmi les carbonates de dialkyle et les carbonates d'alkylène, ou une ou plusieurs lactones, (2) une séparation de la phase solide comprenant les renforts R de la phase liquide issue de l'étape (1), et (3) une collecte de la phase liquide issue de l'étape (2).

L'invention se rapporte également à l'utilisation de cette composition pour le recyclage d'un tel préimprégné.

Pas de figure.

FR 3 135 644 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé de recyclage d'un préimprégné à base de résine époxyde et utilisation associée

Domaine technique

- [0001] La présente invention se rapporte au domaine du recyclage de matériaux composites comprenant une résine thermodurcissable ainsi que des renforts, cette résine thermodurcissable étant formée par au moins une résine époxyde qui n'est pas ou que partiellement réticulée.
- [0002] L'invention se rapporte plus particulièrement à un procédé de recyclage mettant en œuvre une composition particulière permettant de dégrader ces matériaux composites et de récupérer notamment les renforts qu'ils contiennent.
- [0003] L'invention se rapporte également à l'utilisation de cette composition particulière pour le recyclage des matériaux composites mentionnés ci-dessus.

État de la technique antérieure

- [0004] Les matériaux composites renforcés par des fibres de carbone sont, en raison de leur légèreté, de leur haute résistance et de leur grande rigidité, utilisés dans une grande variété de domaines allant des applications sportives et de loisirs aux applications automobiles et aéronautiques.
- [0005] Ces matériaux composites sont classiquement obtenus à partir de matériaux intermédiaires, appelés préimprégnés. Ces préimprégnés sont formés par des fibres de carbone qui sont généralement longues, continues et alignées et qui sont imprégnées d'une résine thermodurcissable telle qu'une résine époxyde, également connue sous la dénomination de résine époxy, cette résine thermodurcissable n'étant pas ou peu réticulée. La production de matériaux composites moulés est réalisée par empilement et pressage de plusieurs couches (ou plis) de tels préimprégnés qui sont ensuite polymérisées et réticulées suivant un cycle de température et de pression adaptées.
- [0006] Or, la production de ces matériaux composites moulés génère de nombreuses chutes de préimprégnés qui ne sont pas réutilisables. De plus, ces préimprégnés ont une durée de conservation limitée.
- [0007] Actuellement, les préimprégnés à base de résine époxyde et de fibres de carbone périmés ainsi que les chutes de moulage de ces préimprégnés ne sont pas recyclés mais mis en décharge ou incinérés. Dans les deux cas, il s'agit d'une nuisance pour l'environnement car ces préimprégnés ne sont, d'une part, pas biodégradables et, d'autre part, leur combustion peut générer des produits toxiques.
- [0008] Aussi, se pose la question du recyclage des préimprégnés, qu'il s'agisse de chutes de préimprégnés ou bien de préimprégnés périmés, dans le but de séparer et de récupérer

les matières recyclables dont font partie les fibres de carbone.

- [0009] Ceci est d'autant plus vrai que les fibres de carbone sont des renforts de haute valeur ajoutée, notamment au regard de leur procédé de fabrication qui est long, consomme beaucoup d'énergie et rejette du dioxyde de carbone. En effet, les fibres de carbone sont classiquement obtenues à partir de polyacrylonitrile, qui est un polymère pétrosourcé, qui est d'abord soumis à une oxydation ménagée à des températures comprises entre 200 °C et 300 °C puis à une carbonisation sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 1000 °C et 1500 °C.
- [0010] Plusieurs procédés de recyclage des fibres de carbone contenues dans les matériaux composites réticulés sont connus à ce jour, parmi lesquels des procédés mécaniques (broyage), thermiques (pyrolyse) et chimiques (avec la mise en œuvre de solvants), et pourraient éventuellement être transposables au recyclage des préimprégnés en tant que tels.
- [0011] Toutefois, on constate que les procédés mécaniques et thermiques conduisent à une dégradation au moins partielle des fibres de carbone. Quant aux procédés chimiques, ils mettent en œuvre des réactions qui doivent être conduites à des températures ou des pressions élevées, dans des conditions de pH agressives et/ou en présence de réactifs ou solvants pouvant être toxiques, polluants ou non recyclables, voire visés par la réglementation REACH de l'Agence Européenne des Produits Chimiques ECHA comme, par exemple, le *N,N*-diméthylformamide et la *N*-méthyl-2-pyrrolidone.
- [0012] Compte tenu des contraintes qui viennent d'être mentionnées, on observe qu'aucun procédé de recyclage permettant de récupérer pour le moins les fibres de carbone de tels préimprégnés n'existe à l'heure actuelle à l'échelle industrielle.
- [0013] Le but de la présente invention est, par conséquent, de pallier les inconvénients des procédés mécaniques, thermiques et chimiques de l'art antérieur et de proposer un procédé de recyclage, par voie chimique, d'un préimprégné comprenant au moins une résine époxyde, qui n'est pas ou qui n'est que partiellement réticulée, pour en libérer, sans les dégrader, les fibres de carbone contenues dans ce préimprégné. Le but est de recycler ces fibres, étant précisé que le recyclage sera considéré comme d'autant plus performant que les fibres de carbone recyclées seront propres, qu'elles conserveront leurs qualité et longueur initiales et, préférentiellement, qu'elles ne seront pas enchevêtrées.
- [0014] Ce procédé de recyclage doit, en outre, pouvoir être transposé sur le plan industriel et se caractériser par un impact environnemental et énergétique qui soit le plus faible possible. En particulier, le procédé doit pouvoir être mis en œuvre dans des conditions opératoires, notamment de température et de pression, qui soient douces, en présence de solvants et, le cas échéant, de réactifs qui soient respectueux de l'environnement, non toxiques, non polluants, recyclables et compatibles avec la réglementation

REACH.

[0015] Un autre but de l'invention est de proposer un procédé qui ne se limite pas uniquement au recyclage des fibres de carbone contenues dans le préimprégné, mais qui soit également adapté au recyclage de tout type de renforts, que ces renforts se présentent sous la forme de fibres, de nappes, de tissus ou sous la forme de charges particulières, que ces renforts soient en carbone ou en tout autre matériau tel que, par exemple, en verre ou en matière végétale.

Exposé de l'invention

[0016] Les buts précédemment énoncés ainsi que d'autres sont atteints, en premier lieu, par un procédé de recyclage d'un préimprégné P comprenant une résine thermodurcissable qui n'est pas ou qui n'est que partiellement réticulée, ce préimprégné P comprenant au moins une résine époxyde et des renforts R.

[0017] Selon l'invention, ce procédé comprend les étapes (1) à (3) successives suivantes :

(1) une mise en contact du préimprégné P avec une composition comprenant un ou plusieurs carbonates organiques (a) choisis parmi les carbonates de dialkyle (a1) et les carbonates d'alkylène (a2), ou une ou plusieurs lactones (a'),

(2) une séparation de la phase solide comprenant les renforts R de la phase liquide issue de l'étape (1), et

(3) une collecte de la phase liquide issue de l'étape (2).

[0018] Le procédé de recyclage selon l'invention met en œuvre une composition qui comprend un ou plusieurs carbonates organiques (a), ou bien une ou plusieurs lactones (a'), qui sont des solvants de haut point d'ébullition, ininflammables et non corrosifs, et qui permet de dégrader, de manière performante et dans des conditions douces, un préimprégné comprenant au moins une résine époxyde peu ou pas réticulée ainsi que des renforts R.

[0019] Le procédé selon l'invention se caractérise donc par une mise en œuvre aisée, qui est transposable industriellement et sans risques en termes de sécurité industrielle et environnementale.

[0020] Grâce au procédé selon l'invention, il est possible de dégrader, de manière performante, le préimprégné P et de récupérer, non seulement les renforts R mais également la ou les résines époxyde, étant précisé que ces renforts R sont récupérés sans détérioration de leur structure ni de leur matière constitutive. Ainsi, les renforts R, d'une part, et/ou la ou les résines époxyde, d'autre part, peuvent à nouveau faire l'objet d'une utilisation ultérieure, la ou les résines pouvant notamment imprégner les renforts R pour former un nouveau préimprégné P.

[0021] Lors de l'étape (1) de mise en contact du préimprégné P avec la composition qui comprend un ou plusieurs carbonates organiques (a), se produit la dégradation du pré-

imprégné P, moyennant quoi on obtient une phase solide qui comprend les renforts R et une phase liquide qui comprend la ou les résines époxyde issues de cette dégradation.

- [0022] Dans une variante, le préimprégné P se présente sous la forme d'une structure formée par un seul pli (couche) ou, au contraire, formée par plusieurs plis (couches).
- [0023] Le préimprégné P peut ne comprendre qu'une seule résine époxyde ou bien, au contraire, comprendre un mélange de deux, trois, voire plus, résines époxyde, chacune de ces résines n'étant pas ou que partiellement réticulée.
- [0024] Dans une variante, les renforts R peuvent être choisis parmi des fibres, des nappes, des tissus et des charges particulières.
- [0025] Dans le cas où les renforts R sont formés par des fibres, ces fibres peuvent être continues, longues ou courtes, monodirectionnelles ou multidirectionnelles.
- [0026] Dans le cas où les renforts R sont formés par des charges particulières, ces charges peuvent se présenter sous la forme de particules ou de billes.
- [0027] Les renforts R peuvent être formés par des matières végétales, par des matières minérales, par du verre ou encore par du carbone.
- [0028] Dans une variante avantageuse, les renforts R sont formés par des fibres de verre ou par des fibres de carbone.
- [0029] L'étape (1) de mise en contact peut être conduite, ou non, sous agitation.
- [0030] Dans un premier mode de réalisation du procédé selon l'invention, cette composition comprend un ou plusieurs carbonates organiques (a), ce ou ces carbonates organiques (a) étant choisis parmi les carbonates de dialkyle (a1) et les carbonates d'alkylène (a2) ou bien comprend une ou plusieurs lactones (a').
- [0031] Dans un second mode de réalisation du procédé selon l'invention, la composition mise en œuvre dans l'étape (1) est constituée d'un ou de plusieurs carbonates organiques (a) choisis parmi les carbonates de dialkyle (a1) et les carbonates d'alkylène (a2) ou bien est constituée d'une ou plusieurs lactones (a').
- [0032] Ainsi, la composition peut ne comprendre qu'un seul carbonate organique ou bien qu'une seule lactone, ou n'être constituée que d'un seul carbonate organique, soit un carbonate de dialkyle (a1), soit un carbonate d'alkylène (a2) ou bien que d'une seule lactone.
- [0033] La composition peut également comprendre, ou être constituée par, un mélange de deux, trois, voire plus, carbonates organiques (a), notamment un mélange de plusieurs carbonates de dialkyle (a1), un mélange de plusieurs carbonates d'alkylène (a2) ou encore un mélange d'un ou plusieurs carbonates de dialkyle (a1) avec un ou plusieurs carbonates d'alkylène (a2).
- [0034] Dans une variante de l'invention, le ou les carbonates de dialkyle (a1), qui sont également connus sous la désignation d'alkylcarbonates acycliques, sont choisis parmi

le carbonate de diméthyle et le carbonate de diéthyle.

- [0035] Dans une variante de l'invention, le ou les carbonates d'alkylène (a2), qui sont également connus sous la désignation d'alkylcarbonates cycliques, sont choisis parmi le carbonate d'éthylène et le carbonate de propylène.
- [0036] Dans une variante avantageuse, le carbonate d'alkylène (a2) est le carbonate de propylène.
- [0037] Le carbonate de propylène présente, en effet, de nombreux avantages. C'est un solvant polaire aprotique biodégradable, ininflammable, non corrosif, non toxique, qui présente un point d'ébullition de 242 °C. Étant obtenu par réaction de l'époxyde de propylène et du dioxyde de carbone CO_2 , il permet en outre de valoriser ce CO_2 . De surcroît, le carbonate de propylène est miscible avec le peroxyde d'hydrogène pour un maximum de réactivité. Le carbonate de propylène est donc un solvant dit "solvant vert", qui peut être utilisé à grande échelle et à coût maîtrisé.
- [0038] La composition peut également comprendre, ou être constituée par, un mélange de deux, trois, voire plus, lactones (a').
- [0039] Dans une variante de l'invention, la ou les lactones (a') sont choisies parmi l' α -acétolactone, la β -propiolactone, la γ -butyrolactone, la δ -valérolactone et la γ -valérolactone.
- [0040] Dans une variante avantageuse, la ou les lactones (a') sont choisies parmi la δ -valérolactone et la γ -valérolactone.
- [0041] Dans le premier mode de réalisation du procédé selon l'invention, cette composition peut comprendre, en outre :
- (b) une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , et/ou
 - (c) un ou plusieurs acides organiques choisis parmi les acides monocarboxyliques (c1) comprenant au moins 10 atomes de carbone et les acides polycarboxyliques (c2).
- [0042] La présence de peroxyde d'hydrogène, qui est un réactif dont les seuls sous-produits susceptibles d'être formés sont l'eau et l'oxygène, et/ou d'au moins un acide organique (c), permet de catalyser la réaction de dégradation du préimprégné P et, par conséquent, d'accélérer la récupération des renforts R par rapport à une composition qui ne comporterait pas de peroxyde d'hydrogène et/ou d'acide(s) organique(s) (c).
- [0043] Ce ou ces acides organiques (c) sont choisis parmi les acides monocarboxyliques (c1) comprenant au moins 10 atomes de carbone et les acides polycarboxyliques (c2).
- [0044] Si d'un point de vue réactionnel, n'importe quel acide monocarboxylique permet de catalyser la réaction de dégradation du préimprégné P, le choix se porte sur les acides monocarboxyliques (c1) comprenant au moins 10 atomes de carbone pour des raisons de sécurité industrielle.
- [0045] La composition selon l'invention peut ne comprendre qu'un seul acide organique (c)

ou bien, au contraire, un mélange de deux, trois, voire plus, acides organiques (c), notamment un mélange de plusieurs acides monocarboxyliques (c1), un mélange de plusieurs acides polycarboxyliques (c2) ou encore un mélange d'un ou plusieurs acides monocarboxyliques (c1) avec un ou plusieurs acides polycarboxyliques (c2).

- [0046] Dans une variante de l'invention, l'acide monocarboxylique (c1) est l'acide palmitique.
- [0047] Dans une variante de l'invention, le ou les acides polycarboxyliques (c2) sont choisis parmi les acides dicarboxyliques, par exemple l'acide tartrique, et les acides tricarboxyliques, par exemple l'acide citrique.
- [0048] Le ou les acides dicarboxyliques (c2) sont avantageusement choisis parmi l'acide tartrique et l'acide citrique.
- [0049] Dans une variante avantageuse permettant de limiter le nombre de composés présents dans la composition selon l'invention, cette dernière ne comprend qu'un acide organique (c). De préférence, cet acide organique (c) est l'acide tartrique ou l'acide citrique.
- [0050] Selon une variante du premier mode de réalisation du procédé selon l'invention, la proportion molaire de carbonate(s) organique(s) (a) ou de lactone(s) (a') dans la composition est comprise entre 15 % mol et 40 % mol. De manière avantageuse, cette proportion molaire de carbonate(s) organique(s) (a) ou de lactone(s) (a') dans la composition est comprise entre 20 % mol et 35 % mol et, de préférence, entre 35 % mol et 30 % mol.
- [0051] Selon une autre variante, la proportion molaire de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (b) dans la composition est comprise entre 30 % mol et 85 % mol. De manière avantageuse, cette proportion molaire de solution aqueuse d' H_2O_2 (b) dans la composition est comprise entre 60 % mol et 80 % mol et, de préférence, entre 68 % mol et 74 % mol. Quelle que soit la proportion molaire de solution aqueuse d' H_2O_2 (b) dans la composition, la proportion molaire de peroxyde d'hydrogène pur dans la composition est comprise entre 5 % mol et 20% mol.
- [0052] Selon une autre variante, la proportion molaire d'acide(s) organique(s) (c) dans la composition est comprise entre 0,1 % mol et 1,1 % mol. De manière avantageuse, cette proportion molaire d'acide(s) organique(s) (c) dans la composition est comprise entre 0,4 % mol et 0,6 % mol et, de préférence, entre 0,48 % mol et 0,55 % mol.
- [0053] À l'issue de l'étape (1) du procédé selon l'invention, on obtient une phase solide qui comprend les renforts R et une phase liquide qui comprend de la ou des résines époxyde issues de cette dégradation.
- [0054] Lors de l'étape (2) du procédé selon l'invention, on réalise la séparation de la phase solide comprenant les renforts R de la phase liquide issue de l'étape (1).

- [0055] Cette étape (2) de séparation peut être conduite par toute technique de séparation solide/liquide connue, par exemple par filtration ou par centrifugation.
- [0056] À l'issue de l'étape (2), est mise en œuvre une étape (3) de collecte de la phase liquide, cette phase liquide comprenant de la ou des résines époxyde issues de la dégradation du préimprégné P.
- [0057] Dans une variante avantageuse, le procédé de recyclage selon l'invention peut, en outre, comprendre au moins l'une des étapes (0) et (4) suivante :
- (0) une mise en place d'un moyen de maintien mécanique d'au moins une des extrémités du préimprégné P, et
 - (4) une récupération de résine(s) époxyde à partir de la phase liquide collectée à l'étape (3).
- [0058] L'étape (0), qui est réalisée avant l'étape (1) du procédé selon l'invention, consiste à mettre en place au moins un moyen de maintien mécanique au niveau de l'une ou de plusieurs des extrémités du préimprégné P de manière à optimiser le maintien, après la mise en œuvre de l'étape (1), de l'agencement initial des renforts R dans le préimprégné P avant la mise en œuvre de cette étape (1).
- [0059] Dans une variante avantageuse, lors de l'étape (0), on positionne au moins deux moyens de maintien mécanique, le premier sur une première extrémité du préimprégné P et le deuxième, sur une deuxième extrémité de ce préimprégné P, cette deuxième extrémité étant de préférence opposée à la première.
- [0060] En particulier, dans le cas où le préimprégné P comprend des renforts R se présentant sous la forme de fibres longues et alignées, le maintien mécanique d'au moins une extrémité du préimprégné P, avantageusement de deux de ses extrémités, de préférence opposées, permet d'assurer le maintien de l'alignement des fibres et donc d'éviter un enchevêtrement de ces fibres qui serait particulièrement préjudiciable pour leur réutilisation ultérieure.
- [0061] Selon une première variante, ce ou ces moyens de maintien mécanique peuvent notamment être assurés par un collage des renforts R situés au niveau de l'une ou de plusieurs des extrémités du préimprégné P.
- [0062] Ce collage peut notamment être réalisé en trempant la ou les extrémités du préimprégné P dans une cire fondue, cire qui, après refroidissement, va assurer le maintien de l'alignement de l'ensemble des fibres sur toute la longueur du préimprégné P. Ces cires doivent bien entendu être choisies de manière à ne pas subir de dissolution et/ou de dégradation lors de l'étape (1) de mise en contact du préimprégné P avec la composition comprenant un ou plusieurs carbonates organiques (a). À titre d'exemples, on peut citer la cire de carnauba, la cire de candelilla, la cire d'abeille, la cire de tournesol, la paraffine, la cire de canne à sucre ou encore la cire de son de riz.
- [0063] Ce collage peut également être réalisé en mettant à profit la nature thermodurcissable

de la ou des résines époxyde du préimprégné P. Ainsi, l'une ou plusieurs des extrémités du préimprégné P peuvent être solidarisées par réticulation de la ou des résines époxyde présentes au niveau de ces extrémités, par une application localisée d'une pression mécanique et d'un chauffage, par exemple à une température supérieure ou égale à 200 °C.

- [0064] Qu'il soit réalisé au moyen d'une cire ou par polymérisation, le collage de l'une ou de plusieurs des extrémités du préimprégné P est avantageusement réalisé sur une portion du préimprégné qui est la plus limitée possible, idéalement jusqu'à ne coller que 1 à 2 % de la longueur totale des renforts R.
- [0065] Selon une seconde variante, ce ou ces moyens de maintien mécanique peuvent notamment être assurés par un serrage mécanique de l'une ou de plusieurs des extrémités du préimprégné P, par exemple à l'aide de pinces telles que des pinces métalliques de type Mohr. De telles pinces permettent non seulement de maintenir mécaniquement l'alignement des fibres pendant la mise en œuvre du procédé selon l'invention, et notamment lors que l'étape (1) de mise en contact du préimprégné P avec la composition, mais également de lester ce préimprégné P dans la composition pendant la durée de cette étape (1).
- [0066] Selon une variante particulièrement avantageuse, le procédé de recyclage selon l'invention peut, en outre, comprendre une étape (4) additionnelle qui est réalisée après l'étape (3) de collecte de la phase liquide issue de l'étape (2) et qui consiste à récupérer la ou les résines époxyde contenues dans cette phase liquide.
- [0067] Le procédé selon l'invention permet donc de récupérer, en vue d'une réutilisation ultérieure éventuelle, la ou les résines époxyde issues de la dégradation du préimprégné P, favorisant ainsi le recyclage de l'ensemble des éléments constitutifs de ce préimprégné P.
- [0068] Cette étape (4) de récupération peut être réalisée par précipitation de cette ou ces résines époxyde, par exemple au moyen d'une distillation.
- [0069] Dans une variante avantageuse du procédé selon l'invention, au moins l'étape (1) de mise en contact du préimprégné P avec la composition est réalisée à la pression atmosphérique.
- [0070] Dans une variante avantageuse du procédé selon l'invention, au moins l'étape (1) de mise en contact du préimprégné P avec la composition est réalisée à une température comprise entre 0 °C et 90 °C, avantageusement entre 15 °C et 80 °C et, de préférence, entre 20 °C et 75 °C.
- [0071] Le fait d'agiter et/ou de chauffer la composition avec laquelle le préimprégné P est mis en contact permet d'augmenter la cinétique de dégradation de ce préimprégné P.
- [0072] Dans une variante du procédé selon l'invention, l'étape (1) de mise en contact du préimprégné P avec la composition est conduite pendant une durée d'au moins 12 h, cette

durée étant avantageusement comprise entre 18 h et 36 h.

[0073] Dans une variante avantageuse, le procédé de recyclage selon l'invention peut, en outre, après l'étape (2), l'étape (2') suivante :

(2') un rinçage des renforts R séparés à l'étape (2).

[0074] L'étape (2') est une étape de traitement additionnelle conduite sur les renforts R qui ont été séparés et récupérés à l'issue de l'étape (2) du procédé selon l'invention. Cette étape (2') consiste à rincer ces renforts R tels que récupérés à l'issue de l'étape (2) de manière à éliminer toute trace résiduelle de résine époxyde qui pourrait rester au niveau de leur surface.

[0075] Ce rinçage peut notamment être conduit au moyen de la composition particulière décrite ci-dessus ou bien d'une solution comprenant un composé chimique connu pour ses propriétés de dissolution des résines époxyde, par exemple au moyen d'une solution comprenant du diméthylsulfoxyde (DMSO), le DMSO étant préféré par rapport aux composés chlorés que sont le 1,1-dichloroéthane (CH_2Cl_2) ou le 1,1,1-trichloroéthane (CHCl_3).

[0076] Dans un mode de réalisation particulier, le procédé de recyclage selon l'invention comprend, en outre, après l'étape (3) et, le cas échéant, avant l'étape (4), au moins un cycle complémentaire comprenant les sous-étapes (i), (ii) et (iii) successives suivantes :

- (i) une mise en contact du préimprégné P avec la phase liquide collectée à l'étape (3),
- (ii) une séparation de la phase solide comprenant les renforts R de la phase liquide issue de l'étape (i), et
- (iii) une collecte de la phase liquide issue de l'étape (i).

[0077] Dans ce mode de réalisation particulier, il est aussi bien envisageable de procéder à la mise en œuvre d'un unique cycle complémentaire que de plusieurs cycles complémentaires.

[0078] Les conditions de mise en œuvre décrites précédemment en lien avec les étapes (1) à (3) sont transposables à ces étapes (i) à (iii).

[0079] La présente invention se rapporte, en deuxième lieu, à l'utilisation d'une composition particulière pour le recyclage d'un préimprégné P comprenant des renforts R et une résine thermodurcissable qui n'est pas ou qui n'est que partiellement réticulée, cette résine thermodurcissable étant formée par au moins une résine époxyde.

[0080] Selon l'invention, cette composition particulière est une composition telle que définie ci-dessus, c'est-à-dire une composition qui comprend un ou plusieurs carbonates organiques (a) choisis parmi les carbonates de dialkyle (a1) et les carbonates d'alkylène (a2), ou une ou plusieurs lactones (a').

[0081] Dans un mode de réalisation particulier, la composition dont l'utilisation fait l'objet de la présente invention est constituée d'un ou de plusieurs carbonates organiques (a)

choisis parmi les carbonates de dialkyle (a1) et les carbonates d'alkylène (a2) ou bien d'une ou plusieurs lactones (a').

- [0082] Les caractéristiques décrites précédemment en liaison avec la composition et, notamment, les caractéristiques relatives aux composés (a), (a1), (a2), (a') et, le cas échéant, (b), (c), (c1) et (c2) pouvant former cette composition ainsi qu'à leurs proportions molaires respectives, sont bien entendu applicables à la présente utilisation pour le recyclage du préimprégné P.
- [0083] Comme indiqué précédemment, ce préimprégné P comprend au moins une résine époxyde et des renforts R, la ou les résines n'étant pas ou que partiellement réticulées.
- [0084] L'utilisation selon l'invention permet de dégrader, dans des conditions douces et respectueuses de l'environnement, le préimprégné P pour récupérer la ou les résines époxyde ainsi que les renforts R, sans détérioration de leur structure et de leur matière constitutive.
- [0085] Le préimprégné P peut ne comprendre qu'une seule résine époxyde ou bien, au contraire, comprendre un mélange de deux, trois, voire plus, résines époxyde, chacune de ces résines n'étant pas ou que partiellement réticulée.
- [0086] Ces renforts R peuvent notamment être choisis parmi des fibres, des nappes, des tissus et des charges particulières.
- [0087] Dans le cas où les renforts R sont formés par des fibres, ces fibres peuvent être continues, longues ou courtes, monodirectionnelles ou multidirectionnelles.
- [0088] Dans le cas où les renforts R sont formés par des charges particulières, ces charges peuvent se présenter sous la forme de particules ou de billes.
- [0089] Les renforts R peuvent être formés par des matières végétales, par des matières minérales, par du verre ou encore par du carbone.
- [0090] Dans une variante avantageuse, les renforts R sont formés par des fibres de verre ou par des fibres de carbone.
- [0091] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture des exemples qui suivent et qui se rapportent à la préparation de différentes compositions de recyclage ainsi qu'à leur mise en œuvre pour recycler un préimprégné P.
- [0092] Il est précisé que ces exemples ne sont donnés qu'à titre d'illustration des objets de l'invention et ne constituent en aucun cas une limitation de ces objets.

Brève description des dessins

- [0093] [Fig.1] correspond à un cliché photographique des renforts tels qu'obtenus à l'issue du test 1.
- [0094] [Fig.2] correspond à un cliché photographique des renforts tels qu'obtenus à l'issue du test 2.
- [0095] [Fig.3A]

[0096] [Fig.3B]

[0097] [Fig.3C] correspondent à des clichés pris au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB) des renforts tels que récupérés à l'issue du test 1, avec des grossissements respectifs de 500, 1500 et 3000.

[0098] **Exposé détaillé de modes de réalisation particuliers**

[0099] Les tests ont été conduits sur des échantillons découpés dans un même rouleau de préimprégné P, ce préimprégné P comprenant une résine époxyde partiellement réticulée et des fibres de carbone en tant que renforts R.

[0100] Les échantillons se présentent sous la forme de rectangles d'environ 40 mg et de dimensions 3 cm x 1,5 cm x 0,125 mm.

[0101] Différentes compositions de recyclage ont été préparées à partir de carbonate de propylène (noté CP) ou de γ -valérolactone (notée γ -Val) en tant que solvant.

Exemple 1

[0102] Les extrémités opposées d'échantillons de préimprégné P ont été successivement trempées dans une cire fondue, en l'espèce dans une cire d'abeille (test 1) et dans une cire de carnauba (test 2).

[0103] Après refroidissement de chacune des cires à la température ambiante, les échantillons ont été placés, sans agitation, dans du carbonate de propylène préalablement chauffé à une température de 25 °C, pendant une durée de 24 h, puis pendant 1 h dans du diméthylsulfoxyde (DMSO).

[0104] Au terme de la durée considérée de mise en contact des échantillons des tests 1 et 2 avec le carbonate de propylène, ceux-ci ont été extraits du carbonate de propylène. Ils ont été tout d'abord lavés à deux reprises à l'eau puis à deux reprises à l'éthanol avant d'être placés pendant 1 h dans une étuve à 70 °C.

[0105] Au terme de ce séchage, on récupère des fibres de carbone bien alignées, sans trace de résine époxyde visible à l'œil nu, comme le montrent les clichés des figures 1 et 2.

[0106] Pour confirmer cette observation, la quantité de résine époxyde résiduelle, qui correspond à la résine époxyde encore présente au niveau de la surface des fibres de carbone au terme de la mise en contact avec le carbonate de propylène, a été déterminée par analyse thermique gravimétrique (ATG). Les résultats de l'ATG montrent l'absence de résine époxyde résiduelle au niveau de la surface des fibres de carbone.

[0107] L'alignement des fibres de carbone ainsi que l'absence de résine époxyde résiduelle à la surface desdites fibres de carbone sont, en outre, confirmés par les clichés MEB des [Fig.3A], [Fig.3B] et [Fig.3C].

Exemple 2

[0108] Le protocole opératoire mis en œuvre pour la conduite des tests a été le suivant : différentes compositions ont été préparées par introduction et, le cas échéant, mélange des

différents composés, dans leurs proportions molaires respectives, tels que mentionnés dans le Tableau 1 ci-dessous.

- [0109] Un échantillon de préimprégné P a été placé sans agitation, pendant une durée comprise entre 1 h et 24 h, dans chacune des compositions préalablement chauffées à une température comprise entre 25 °C et 70 °C, les conditions de durée et de température étant précisées dans le Tableau 1.
- [0110] Au terme de la durée considérée de mise en contact de l'échantillon avec la composition considérée, les fibres de carbone ont été récupérées par filtration au moyen d'une toile de Nylon présentant une taille de pores de 5 µm.
- [0111] Les fibres de carbone ainsi récupérées ont été tout d'abord lavées à deux reprises à l'eau puis à deux reprises à l'éthanol avant d'être placées pendant 1 h dans une étuve à 70 °C.
- [0112] Au terme de ce séchage, la quantité de résine époxyde résiduelle au niveau de la surface des fibres de carbone au terme de la mise en contact avec la composition, a été déterminée par ATG. Les résultats correspondants sont indiqués en pourcentage de résine époxyde encore présente au niveau de la surface des fibres de carbone, noté % de résine dans le Tableau 1. Il est précisé que le recyclage est considéré :
- comme "excellent", si le pourcentage de résine époxyde résiduelle est strictement inférieur à 1 % (noté <1),
 - comme "bon", si le pourcentage de résine époxyde résiduelle est compris entre 1 % et 10 %, et
 - comme "mauvais", si le pourcentage de résine époxyde résiduelle est strictement supérieur à 10 %, étant précisé qu'un pourcentage de 34 % signifie que le préimprégné P n'a pas été dégradé.

[Table 1]

Test	Composition	Proportions molaires	Durée (h)	Température (°C)	% de résine (%)
1	CP	100	24	25	<1
2	CP	100	1	70	6,8
3	γ-Val	100	1	70	<1

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de recyclage d'un préimprégné P comprenant au moins une résine époxyde et des renforts R, ce procédé comprenant les étapes (1) à (3) successives suivantes :
- (1) une mise en contact du préimprégné P avec une composition comprenant un ou plusieurs carbonates organiques (a) choisis parmi les carbonates de dialkyle (a1) et les carbonates d'alkylène (a2), ou une ou plusieurs lactones (a'),
- (2) une séparation de la phase solide comprenant les renforts R de la phase liquide issue de l'étape (1), et
- (3) une collecte de la phase liquide issue de l'étape (2).
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel la composition mise en œuvre dans l'étape (1) est constituée d'un ou de plusieurs carbonates organiques (a) choisis parmi les carbonates de dialkyle (a1) et les carbonates d'alkylène (a2).
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le ou les carbonates de dialkyle (a1) sont choisis parmi le carbonate de diméthyle et le carbonate de diéthyle.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le ou les carbonates d'alkylène (a2) sont choisis parmi le carbonate d'éthylène et le carbonate de propylène, le carbonate d'alkylène (b2) étant avantageusement le carbonate de propylène.
- [Revendication 5] Procédé selon la revendication 1, dans lequel la ou les lactones (a') sont choisies parmi l' α -acétolactone, la β -propiolactone, la γ -butyrolactone, la δ -valérolactone et la γ -valérolactone et, avantageusement, parmi la δ -valérolactone et la γ -valérolactone.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comprenant, en outre, au moins l'une des étapes (0) et (4) suivante :
- (0) une mise en place d'un moyen de maintien mécanique d'au moins une des extrémités du préimprégné P, et
- (4) une récupération de résine(s) époxyde à partir de la phase liquide collectée à l'étape (3),
- l'étape (0) étant réalisée avant l'étape (1) et l'étape (4) étant réalisée après l'étape (3).
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant, en outre, après l'étape (2), l'étape (2') suivante :
- (2') un rinçage des renforts R séparés à l'étape (2).

- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant, en outre, après l'étape (3) et, le cas échéant, avant l'étape (4), au moins un cycle complémentaire comprenant les sous-étapes (i), (ii) et (iii) successives suivantes :
- (i) une mise en contact du préimprégné P avec la phase liquide collectée à l'étape (3),
 - (ii) une séparation de la phase solide comprenant les renforts R de la phase liquide issue de l'étape (i), et
 - (iii) une collecte de la phase liquide issue de l'étape (i).
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel au moins l'étape (1) est réalisée à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 0 °C et 90 °C, avantageusement entre 15 °C et 80 °C et, de préférence, entre 20 °C et 75 °C.
- [Revendication 10] Utilisation d'une composition comprenant un ou plusieurs carbonates organiques (a) choisis parmi les carbonates de dialkyle (a1) et les carbonates d'alkylène (a2) ou une ou plusieurs lactones (a') pour le recyclage d'un préimprégné P comprenant au moins une résine époxyde et des renforts R.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou utilisation selon la revendication 10, dans lequel les renforts R sont choisis parmi des charges particulières, des nappes, des tissus et des fibres, ces fibres pouvant être continues, longues ou courtes, monodirectionnelles ou multidirectionnelles.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 et 11 ou utilisation selon la revendication 10 ou 11, dans lequel le préimprégné P se présente sous la forme d'une structure formée par un ou plusieurs plis.

[Fig. 1]

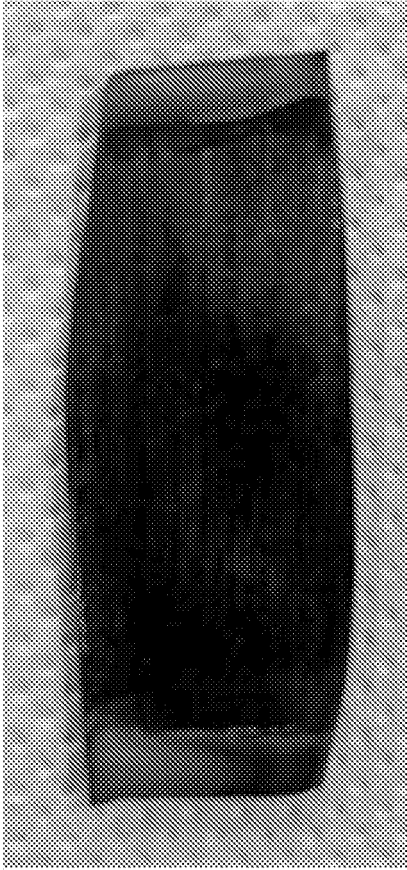


FIG. 1

[Fig. 2]



FIG. 2

[Fig. 3A]

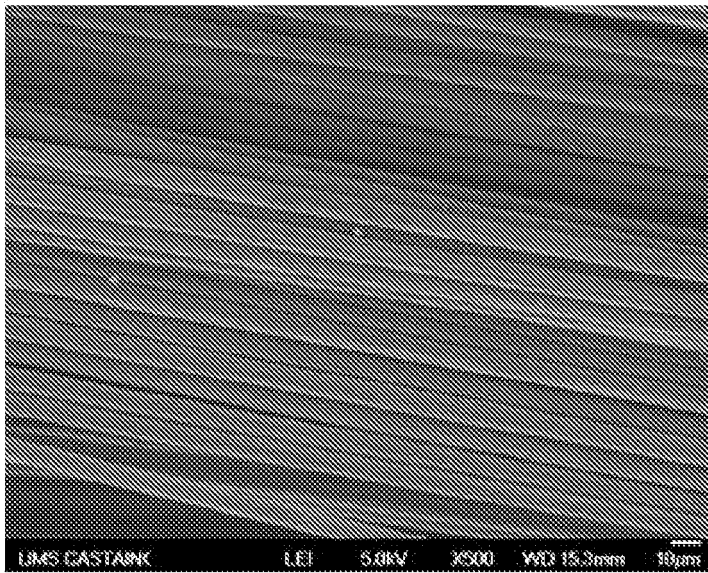


FIG. 3A

[Fig. 3B]

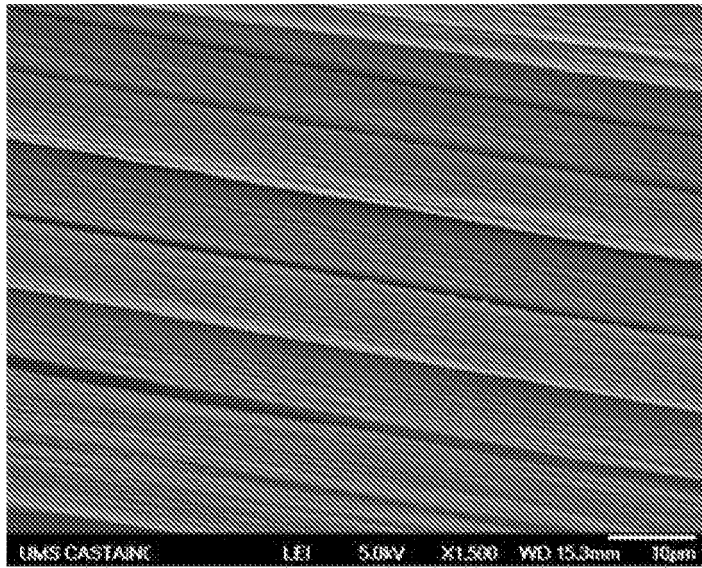


FIG. 3B

[Fig. 3C]

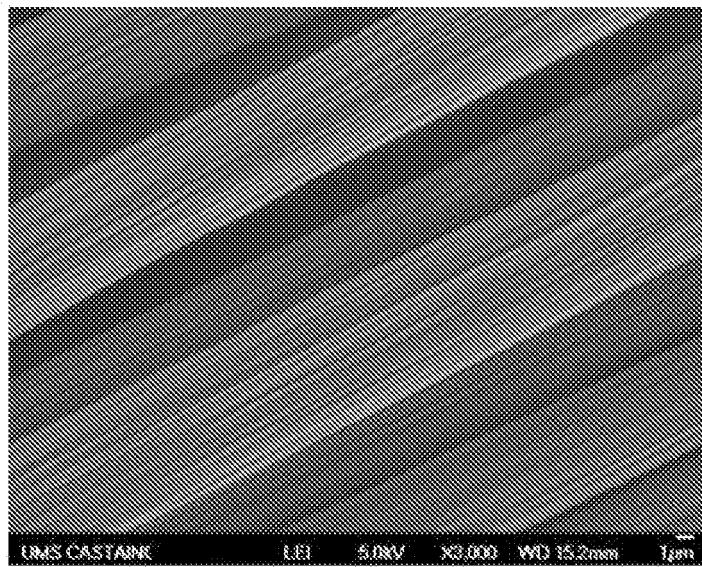


FIG. 3C

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 907671
FR 2204841

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	<p>JP 2013 107973 A (TORAY FINECHEMICALS CO LTD; JAPAN ECOLOGY CORP) 6 juin 2013 (2013-06-06) * revendications 1,2,5-7 * * alinéa [0040] * * alinéa [0062] *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-12	B29B17/02 C08J11/08 C08J11/02
X	<p>JP 2017 052865 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 16 mars 2017 (2017-03-16) * revendications 1,6,7 * * alinéa [0011] * * alinéa [0027] * * alinéa [0039] * * alinéa [0044] *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-12	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p> <p>C08J B29B B29K C03C B08B</p>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21 décembre 2022		Costantini, Nicola	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p> <p>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</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2204841 FA 907671**

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 **21-12-2022**
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
JP 2013107973 A	06-06-2013	JP 5809028 B2	10-11-2015
		JP 2013107973 A	06-06-2013

JP 2017052865 A	16-03-2017	JP 6540996 B2	10-07-2019
		JP 2017052865 A	16-03-2017
