



(22) Date de dépôt/Filing Date: 2003/10/22

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2004/04/23

(30) Priorité/Priority: 2002/10/23 (02.13219) FR

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ C08J 3/00, C08J 3/12

(71) Demandeur/Applicant:
ATOFINA, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
ALLEN, JEAN-PHILIPPE, FR;
BLONDEL, PHILIPPE, FR;
DOUAIS, PATRICK, FR

(74) Agent: OGILVY RENAULT

(54) Titre : AUGMENTATION DU POINT DE FUSION ET DE L'ENTHALPIE DE FUSION DES POLYAMIDES PAR UN TRAITEMENT A L'EAU

(54) Title: INCREASE IN THE MELTING POINT AND ENTHALPY OF FUSION OF POLYAMIDES BY MEANS OF A WATER TREATMENT

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne un procédé pour augmenter au moins l'un des deux paramètres suivants d'un polyamide : (i) sa température de fusion et (ii) son enthalpie de fusion ΔH_f . Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que l'on met en contact ce polyamide à l'état solide avec de l'eau ou de la vapeur d'eau à une température proche de sa température de cristallisation pendant une durée suffisante pour effectuer cette augmentation, puis on sépare l'eau ou la vapeur d'eau du polyamide et on sèche le polyamide. Le procédé selon l'invention permet d'augmenter la température de fusion ainsi que l'enthalpie de fusion des polyamides sans modification notable de la température de cristallisation. L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'objets en polyamide par agglomération de poudres de polyamide par fusion utilisant un rayonnement, les poudres ayant été traitées selon le procédé précité ou résultant d'un broyage de granulés traités selon le procédé cité plus haut.

ABRÉGÉ

La présente invention concerne un procédé pour augmenter au moins l'un des deux paramètres suivants d'un polyamide : (i) sa température de fusion et (ii) son enthalpie de fusion ΔH_f . Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que l'on met en contact ce polyamide à l'état solide avec de l'eau ou de la vapeur d'eau à une température proche de sa température de cristallisation pendant une durée suffisante pour effectuer cette augmentation, puis on sépare l'eau ou la vapeur d'eau du polyamide et on sèche le polyamide. Le procédé selon l'invention permet d'augmenter la température de fusion ainsi que l'enthalpie de fusion des polyamides sans modification notable de la température de cristallisation. L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'objets en polyamide par agglomération de poudres de polyamide par fusion utilisant un rayonnement, les poudres ayant été traitées selon le procédé précité ou résultant d'un broyage de granulés traités selon le procédé cité plus haut.

AUGMENTATION DU POINT DE FUSION ET DE L'ENTHALPIE DE FUSION DES POLYAMIDES PAR UN TRAITEMENT À L'EAU.

La présente invention concerne l'augmentation du point de fusion et de l'enthalpie de fusion des polyamides par un traitement à l'eau. Ce procédé permet d'augmenter la température de fusion T_f ainsi que l'enthalpie de fusion des polyamides sans modification notable de la température de cristallisation T_c (appelée aussi température de solidification). Ces propriétés des polyamides sont utiles dans de nombreux usages et, en particulier, dans la technologie d'agglomération de poudres de polyamide par fusion utilisant un rayonnement tel que par exemple un faisceau laser (laser sintering).

La technologie d'agglomération de poudres de polyamide sous faisceau laser sert à fabriquer des objets en trois dimensions tels que des prototypes et des modèles. On dépose une fine couche de poudre de polyamide sur une plaque horizontale maintenue dans une enceinte chauffée à une température située entre la température de cristallisation T_c et la température de fusion T_f de la poudre de polyamide. Le laser agglomère des particules de poudre en différents points de la couche de poudre selon une géométrie correspondant à l'objet, par exemple à l'aide d'un ordinateur ayant la forme de l'objet en mémoire et le restituant sous forme de tranches. Ensuite, on abaisse la plaque horizontale d'une valeur correspondant à l'épaisseur d'une couche de poudre (par exemple, entre 0,05 et 2mm et généralement de l'ordre de 0,1mm), puis on dépose une nouvelle couche de poudre et le laser agglomère des particules de poudre selon une géométrie correspondant à cette nouvelle tranche de l'objet. La procédure est répétée jusqu'à ce qu'on ait fabriqué tout l'objet. On obtient un bloc de poudre contenant à l'intérieur l'objet. Les parties qui n'ont pas été agglomérées sont donc restées à l'état de poudre. Ensuite, on refroidit doucement l'ensemble et l'objet se solidifie dès que sa température descend en dessous de la température de cristallisation T_c . Après refroidissement complet, on sépare l'objet de la poudre qui peut être réutilisée pour une autre opération.

Il est recommandé que la poudre ait un écart $T_f - T_c$ le plus grand possible afin d'éviter les phénomènes de déformation (ou "curling") lors de la fabrication. En effet au temps t_0 , immédiatement après l'action du faisceau laser, la température de l'échantillon est supérieure à la température de cristallisation (T_c) de la poudre mais l'apport d'une nouvelle couche de poudre plus froide fait chuter rapidement la température de la pièce en dessous de T_c et entraîne des déformations.

Par ailleurs, une enthalpie de fusion (ΔH_f) la plus élevée possible est requise afin d'obtenir une bonne définition géométrique des pièces fabriquées. En effet, si cette dernière est trop faible, l'énergie amenée par le laser est suffisante pour fritter par conduction thermique les particules de poudre proches des parois en construction et ainsi la précision géométrique de la pièce n'est plus satisfaisante.

Il est clair que tout ce qui vient d'être expliqué pour l'agglomération de poudres de polyamide sous faisceau laser est valable quelque soit le rayonnement qui provoque la fusion.

Le brevet américain No. 6.245.281 décrit l'utilisation de poudres de polylauryllactame (PA 12) dans la technologie d'agglomération de poudres sous faisceau laser. Ces poudres sont telles que leur T_f est comprise entre 185 et 189°C, leur T_c est comprise entre 138 et 143°C et leur ΔH_f vaut 112±17 J/g. Ces poudres sont fabriquées selon le procédé décrit dans le brevet américain No. 4.334.056. Dans ce dernier, on fabrique d'abord du PA 12, on le dissout dans l'éthanol entre 130 et 150°C, puis on refroidit doucement en dessous de 125°C sous agitation. Le PA 12 précipite sous forme de poudre.

La Société Demanderesse a maintenant trouvé un moyen beaucoup plus simple pour augmenter l'écart entre T_f et T_c ainsi que l'enthalpie de fusion ΔH_f d'un polyamide. Il suffit de mettre ce polyamide à l'état solide en contact avec de l'eau ou de la vapeur d'eau à une température proche de sa température de

cristallisation T_c pendant une durée suffisante pour effectuer cette augmentation. À l'issue de ce traitement, la température de cristallisation n'est pas (ou peu) modifiée. On peut effectuer ce traitement sur des granulés ou de la poudre de polyamide. On peut ensuite broyer les granulés pour faire de la
5 poudre. L'avantage de faire ce traitement sur des poudres est qu'on fabrique la poudre selon une granulométrie ou une répartition granulométrique qu'on choisit, puis on effectue le traitement à l'eau pour obtenir les caractéristiques voulues d'écart entre T_f et T_c ainsi qu'une valeur suffisamment élevée de ΔH_f . Dans le procédé de l'art antérieur, il est difficile d'ajuster simultanément
10 l'agitation et le refroidissement. De plus, l'utilisation d'éthanol chaud présente un risque d'inflammation.

La présente invention a donc pour objet un procédé pour augmenter au moins l'un des deux paramètres suivants d'un polyamide : (i) sa température de fusion et (ii) son enthalpie de fusion ΔH_f . Le procédé selon l'invention est
15 caractérisé en ce que:

- a) on met en contact le polyamide à l'état solide avec de l'eau ou de la vapeur d'eau à une température proche de sa température de cristallisation T_c pendant une durée suffisante pour effectuer l'augmentation précitée;
- b) on sépare l'eau ou la vapeur d'eau du polyamide; et
- 20 c) on sèche le polyamide.

Le polyamide peut être un homopolyamide ou un copolyamide. Il peut 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.

Avantageusement le polyamide est sous forme divisée telle que de la
25 poudre ou des granulés. Les granulés ainsi traités peuvent être ensuite broyés pour faire des poudres.

De préférence, le traitement à l'eau ou à la vapeur d'eau est effectué pendant une durée comprise entre 5 et 100 heures.

Le traitement à l'eau ou à la vapeur d'eau peut aussi être précédé d'un traitement conventionnel au méthanol pour extraire les oligomères éventuels
5 contenus dans le polyamide.

Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, l'eau ou la vapeur d'eau contient du méthanol. On peut ainsi simultanément extraire des oligomères ou des impuretés contenues dans le polyamide à traiter. Il est recommandé de rincer le polyamide avant de le sécher pour bien enlever toute
10 trace de méthanol.

La présente invention concerne aussi un procédé de fabrication d'objets en polyamide par agglomération de poudres de polyamide par fusion utilisant un rayonnement, les poudres ayant été traitées selon le procédé précité ou résultant d'un broyage de granulés traités selon le procédé précité. À titre
15 d'exemple de rayonnement, on peut citer celui fourni par un faisceau laser (le procédé s'appelle alors "laser sintering"). On peut encore citer le procédé dans lequel un masque est disposé entre la couche de poudre et la source du rayonnement, les particules de poudre protégées du rayonnement par le masque ne sont pas agglomérées.

20 S'agissant du polyamide, on entend par polyamide les produits de condensation :

- d'un ou plusieurs aminoacides, tels les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque d'un ou plusieurs lactames tels que caprolactame, oenantholactame et lauryllactame;
- 25 - d'un ou plusieurs sels ou mélanges de diamines telles l'hexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine, la métaxylyènediamine, le bis-p aminocyclohexylméthane et la triméthylhexaméthylène diamine avec

des diacides tels que les acides isophtalique, téréphtalique, adipique, azélaïque, subérique, sébacique et dodécanedicarboxylique.

À titre d'exemples de polyamide, on peut citer le polycapronamide (PA 6), le polyhexaméthylèneadipamide (PA 6,6) le poly(undécanoamide) (PA 11) et le polylauryllactame (PA 12).

On peut aussi utiliser des copolyamides. On peut citer les copolyamides résultant de la condensation d'au moins deux acides alpha oméga aminocarboxyliques ou de deux lactames ou d'un lactame et d'un acide alpha oméga aminocarboxylique. On peut encore citer les copolyamides résultant de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un acide dicarboxylique. On peut encore citer les copolyamides résultant de la condensation d'une diamine aliphatique avec un diacide carboxylique aliphatique et au moins un autre monomère choisi parmi les diamines aliphatiques différentes de la précédente et les diacides aliphatiques différents du précédent.

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

À titre d'exemples d'acide alpha oméga aminocarboxylique, on peut citer l'acide amino-undécanoïque et l'acide aminododécanoïque. À titre d'exemples d'acide dicarboxylique, on peut citer l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide isophtalique, l'acide butanedioïque, l'acide 1,4 cyclohexyldicarboxylique, l'acide téréphtalique, le sel de sodium ou de lithium de l'acide sulphisophtalique, les acides gras dimérisés et l'acide dodécanedioïque $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$; les acides gras dimérisés ont une teneur en dimère d'au moins 98% et sont de préférence hydrogénés.

La diamine peut être une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes, elle peut être arylique et/ou cyclique saturée. À titre d'exemples, on peut citer l'hexaméthylènediamine, la pipérazine, la tetraméthylène diamine, l'octaméthylène diamine, la décaméthylène diamine, la dodécaméthylène diamine, le 1,5 diaminohexane, le 2,2,4-triméthyl-1,6-diamino-hexane, les polyols diamine, l'isophorone diamine (IPD), le méthyl pentaméthylènediamine (MPDM), la bis(aminocyclohexyl) méthane (BACM) et la bis(3-méthyl-4 aminocyclohexyl) méthane (BMACM).

À titre d'exemples de copolyamide, on peut citer des copolymères de caprolactame et de lauryle lactame (PA 6/12), des copolymères de caprolactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/6-6), des copolymères de caprolactame, de lauryle lactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/12/6-6), des copolymères de caprolactame, de lauryle lactame, d'acide amino 11 undécanoïque, d'acide azélaïque et d'hexaméthylène diamine (PA 6/6-9/11/12), des copolymères de caprolactame, de lauryle lactame, d'acide amino 11 undécanoïque, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/6-6/11/12), des copolymères de lauryle lactame, d'acide azélaïque et d'hexaméthylène diamine (PA 6-9/12).

On peut aussi utiliser des mélanges de polyamide. Ce sont par exemple des mélanges de polyamides aliphatiques et de polyamides semi-aromatiques et des mélanges de polyamides aliphatiques et de polyamides cycloaliphatiques.

On peut citer par exemple les compositions transparentes décrites dans la demande européenne publiée No. 1227131 comprenant en poids, le total étant 100%:

- 5 à 40% d'un polyamide amorphe (B) qui résulte essentiellement de la condensation:

- soit d'au moins une diamine choisie parmi les diamines cycloaliphatiques et les diamines aliphatiques et d'au moins un diacide choisi, 5 parmi les diacides cycloaliphatiques et les diacides aliphatiques, l'un au moins de ces motifs diamines ou diacides étant cycloaliphatique,
 - soit d'un acide alpha oméga amino carboxylique cycloaliphatique,
 - soit d'une combinaison de ces deux possibilités, et
 - éventuellement d'au moins un monomère choisi parmi les acides 10 alpha oméga amino carboxyliques ou les éventuels lactames correspondants, les diacides aliphatiques et les diamines aliphatiques,
- 0 à 40% d'un polyamide souple (C) choisi parmi les copolymères à blocs polyamide et blocs polyéther et les copolyamides,
 - 0 à 20% d'un compatibilisant (D) de (A) et (B),
 - 15 • 0 à 40% d'un modifiant souple (M),
 - sous réserve que (C)+(D)+(M) est compris entre 0 et 50%,
 - le complément à 100% d'un polyamide (A) semi cristallin.

On peut encore citer les compositions transparentes décrites dans la demande européenne publiée No. 1227132 comprenant en poids, le total étant 20 100%:

- 5 à 40% d'un polyamide amorphe (B) qui résulte essentiellement de la condensation d'au moins une diamine éventuellement cycloaliphatique, d'au moins un diacide aromatique et éventuellement d'au moins un monomère choisi

parmi les acides alpha oméga amino carboxyliques, les diacides aliphatiques et les diamines aliphatiques,

- 0 à 40% d'un polyamide souple (C) choisi parmi les copolymères à blocs polyamide et blocs polyéther et les copolyamides,

- 5
- 0 à 20% d'un compatibilisant (D) de (A) et (B),
 - sous réserve que (C)+(D) est compris entre 2 et 50% et que (B)+(C)+(D) n'est pas inférieur à 30%,
 - le complément à 100% d'un polyamide (A) semi cristallin.

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

10

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

15

1) séquences polyamide à bouts de chaîne diamines avec des séquences polyoxyalkylène à bouts de chaînes dicarboxyliques;

2) séquences polyamide à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences polyoxyalkylène à bouts de chaînes diamines obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de séquences polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylées aliphatique appelées polyétherdiols;

20

3) séquences polyamide à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides. On utilise avantageusement ces copolymères.

Les séquences polyamide à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation d'acides alpha-oméga aminocarboxyliques, de lactames ou de diacides carboxyliques et diamines en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne.

- 5 Le polyéther peut être par exemple un polytétra méthylène glycol (PTMG). Ce dernier est aussi appelé polytétrahydrofurane (PTHF).

La masse molaire en nombre $\overline{Mn}$ des séquences polyamide est comprise entre 300 et 15 000, et de préférence entre 600 et 5 000. La masse $\overline{Mn}$ des séquences polyéther est comprise entre 100 et 6 000, et de préférence entre 200
10 et 3 000.

Les polymères à blocs polyamide et blocs polyéther peuvent aussi comprendre des motifs répartis de façon aléatoire. Ces polymères peuvent être préparés par la réaction simultanée du polyéther et des précurseurs des blocs polyamide.

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

Ces polymères à blocs polyamide et blocs polyéther qu'ils proviennent de la copolycondensation de séquences polyamide et polyéther préparées auparavant ou d'une réaction en une étape présentent, par exemple, des duretés shore D pouvant être comprises entre 20 et 75 et avantageusement entre 30 et
25 70 et une viscosité inhérente entre 0,8 et 2,5 mesurée dans le métacrésol à 25°C pour une concentration initiale de 0,8 g/100 ml. Les MFI ("Melt Flow Index") peuvent être compris entre 5 et 50 (235°C sous une charge de 1 kg).

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

Des polymères à blocs polyamide et polyéther sont décrits dans les brevets américains Nos. 4.331.786, 4.115.475, 4.195.015, 4.839.441, 4.864.014, 4.230.838 et 4.332.920.

De préférence, le rapport de la quantité en poids de copolymère à blocs polyamide et blocs polyéther sur la quantité en poids de polyamide est compris entre 1/99 et 15/85.

S'agissant du mélange de polyamide et d'au moins un autre polymère, il se présente sous forme d'un mélange à matrice polyamide et le ou les autres polymères forment la phase dispersée. À titre d'exemples de cet autre polymère on peut citer les polyoléfines, les polyesters, le polycarbonate, le PPO (abréviation de polyphenylene oxide), le PPS (abréviation de polyphenylene sulfide), les élastomères.

Le polyamide, qu'il soit ou non en mélange avec au moins un autre polymère, peut contenir des charges, des pigments, des antioxydants et des anti-UV pourvu qu'au cours du traitement à l'eau ou à la vapeur, il ne soit pas altéré.

Le procédé de l'invention est particulièrement utile pour les polyamides choisis parmi le PA 11, le PA 12, les polyamides aliphatiques résultant de la condensation d'une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes de carbone et

d'un diacide aliphatique ayant de 9 à 12 atomes de carbone et les copolyamides 11/12 ayant soit plus de 90% de motifs 11 soit plus de 90% de motifs 12.

À titre d'exemples de polyamides aliphatiques résultant de la condensation d'une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes de carbone et
5 d'un diacide aliphatique ayant de 9 à 12 atomes de carbone, on peut citer :

- le PA 6-12 résultant de la condensation de l'hexaméthylène diamine et de l'acide 1,12-dodecanedioïque,

- le PA 9-12 résultant de la condensation de la diamine en C9 et de l'acide 1,12-dodecanedioïque,

- 10 - le PA 10-10 résultant de la condensation de la diamine en C10 et de l'acide 1,10-decanedioïque,

- le PA 10-12 résultant de la condensation de la diamine en C9 et de l'acide 1,12-dodecanedioïque.

Quant aux copolyamides 11/12 ayant soit plus de 90% de motifs 11 soit
15 plus de 90% de motifs 12, ils résultent de la condensation de l'acide amino 1-undecanoïque avec le lauryllactame (ou l'alpha oméga amino acide en C12).

Avantageusement, le polyamide contient un catalyseur organique ou minéral qu'on a ajouté au cours de la polycondensation. De préférence, on utilise de l'acide phosphorique ou hypophosphorique. La quantité de catalyseur
20 peut être jusqu'à 3000 ppm par rapport à la quantité de polyamide, et avantageusement entre 50 et 1000 ppm.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un mélange de polyamides.

S'agissant des granulés et des poudres, les granulés peuvent être des
25 particules de quelques mm à 1 cm. Ce sont par exemple ceux qu'on obtient en

sortie d'une extrudeuse. Quant aux poudres, elles peuvent être de différentes taille. Par exemple, les poudres utiles dans le procédé de laser sintering peuvent avoir une taille jusqu'à 350µm et sont avantageusement de taille comprise entre
5 10 et 100µm. De préférence, le D50 est de 60µm, c'est-à-dire que 50% des particules ont une taille inférieure à 60µm.

S'agissant du traitement avec de l'eau ou de la vapeur d'eau, la T_f et le ΔH_f sont le plus souvent simultanément augmentés. On a noté aussi que la T_c n'est pas (ou peu) modifiée, cette modification éventuelle est au plus de
10 quelques °C (par exemple 1 à 3°C).

À propos de la température, l'expression "proche de la T_c du polyamide" signifie une température dans une plage entre 10°C en dessous de T_c et 10°C au dessus de T_c . De préférence, la température est dans une plage entre 5°C en dessous de T_c et 5°C au dessus de T_c . Par exemple pour le PA 11, elle est entre
15 150 et 160°C.

La durée de traitement est variable selon la nature des polyamides et leur état physique (poudre, granulés, ou pièces plus grosses). Cependant, on a noté qu'il y avait déjà une augmentation sensible de T_f et/ou ΔH_f au bout de quelques heures. Pour obtenir le plein effet du traitement, on a noté que la
20 durée était comprise entre 5 et 100 heures. Ce traitement permet d'augmenter le point de fusion des PA de 10 à 15°C et d'obtenir des enthalpies de fusion, par exemple de l'ordre de 100 à 110 J/g. Un tel traitement thermique des poudres polyamides dans l'eau ou dans la vapeur d'eau permet un réarrangement des chaînes moléculaires augmentant le point de fusion et l'enthalpie associée. Ces
25 valeurs sont obtenues par les méthodes habituelles telles que DSC (abréviation de differential scanning calorimetry). Ainsi, une poudre de PA 11 de caractéristiques suivantes avant traitement :

- Tf comprise entre 185 et 190°C,
- Tc comprise entre 150 et 160°C,
- ΔH_f égale à 80 ± 5 J/g,

5 devient de caractéristiques suivantes après traitement:

- Tf comprise entre 195 et 205°C,
- Tc comprise entre 150 et 160°C,
- ΔH_f égale à 100 ± 5 J/g.

Le traitement peut s'effectuer dans tout dispositif de mise en contact. Par
10 exemple, on introduit le polyamide dans un récipient résistant à la pression, on
introduit de l'eau ou de la vapeur, ou de l'eau puis de la vapeur, ou seulement
de l'eau, puis on chauffe à l'aide d'une résistance électrique ou d'une double
enveloppe contenant un fluide de chauffage ou tout dispositif équivalent. Ces
techniques sont connues en elles mêmes. L'homme de métier détermine
15 facilement la pression en fonction de la température de l'eau ou de la vapeur.
On peut aussi effectuer ce traitement à une pression supérieure à la pression
correspondant à la température de l'eau, par exemple en introduisant de l'azote
dans le dispositif de mise en contact. En effet, la pression peut avoir un effet
sur l'augmentation du point de fusion. Après le traitement, il suffit de séparer le
20 polyamide de l'eau ou de la vapeur par tout moyen, puis de le sécher. Ces
techniques sont connues en elles mêmes.

Les modes de réalisation de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme suit :

1. Procédé de traitement d'un polyamide ayant une température de cristallisation, une température de fusion et une enthalpie de fusion, pour
5 augmenter la température de fusion et/ou l'enthalpie de fusion dudit polyamide, caractérisé en ce que:

a) on met en contact le polyamide à l'état solide avec de l'eau ou de la vapeur d'eau à une température proche de sa température de cristallisation pendant une durée suffisante pour effectuer l'augmentation de sa température
10 de fusion et/ou de son enthalpie de fusion;

b) on sépare l'eau ou la vapeur d'eau du polyamide; et

c) on sèche le polyamide.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape (a) est effectuée à une température comprise dans une plage entre 10°C en dessous
15 de la température de cristallisation et 10°C au dessus de la température de cristallisation.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'étape (a) est effectuée à une température comprise dans une plage entre 5°C en dessous de la température de cristallisation et 5°C au dessus de la
20 température de cristallisation.

4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que l'étape (a) est effectuée pendant une durée comprise entre 5 et 100 heures.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le polyamide est choisi dans le groupe constitué par le
25 poly(undécanoamide), le polylauryllactame, les polyamides aliphatiques résultant de la condensation d'une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes

de carbone et d'un diacide aliphatique ayant de 9 à 12 atomes de carbone et les copolyamides ayant soit plus de 90% de motifs acide amino 11 undécanoïque, soit plus de 90% de motifs lauryle lactame.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5,
5 caractérisé en ce que le polyamide est sous forme de granulés ou de poudre.

7. Procédé de fabrication d'objets en polyamide par agglomération de poudres de polyamide par fusion utilisant un rayonnement, caractérisé en ce que les poudres utilisées ont été traitées par le procédé tel que défini dans la revendication 6, ou résulte d'un broyage de granulés traités par un procédé tel
10 que défini dans la revendication 6.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le rayonnement provient d'un faisceau laser.