

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 26.09.19.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.04.21 Bulletin 21/13.

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 SA — FR.

72 Inventeur(s) : DUBOIS Jean-Luc.

73 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE SA.

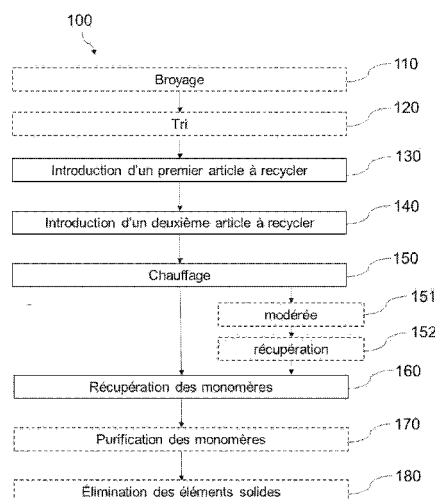
74 Mandataire(s) : A.P.I. Conseil.

54 Procédé de recyclage conjoint d'articles composites à base de matrice de polymère thermoplastique.

57 L'invention porte sur un procédé de recyclage (100)
d'un premier article (10) à recycler comportant un matériau
composite à base de renfort fibreux et d'une matrice de po-
lymère thermoplastique, de préférence (méth)acrylique, car-
actérisé en ce que ledit procédé de recyclage comprend les
étapes suivantes :

- introduction (130) du premier article (10) dans un sys-
tème (1) adapté pour le recyclage de polymère thermoplas-
tique,
- introduction (140), dans le système (1) adapté pour le
recyclage de polymère thermoplastique, d'un deuxième ar-
ticle (20) à recycler comportant une résine de polymère ther-
moplastique, et ne comportant pas de renfort fibreux,
- chauffage (150) des articles (10,20) à recycler à une
température donnée, dans ledit système (1) adapté pour le
recyclage de polymère thermoplastique, afin de dépolymé-
riser les polymères thermoplastiques, de préférence
(méth)acrylique, et former des monomères de base desdits
polymères thermoplastiques, et
- récupération (160) des monomères de base constitutifs
desdits polymères thermoplastiques.

Figure à publier avec l'abrégié : FIGURE 1.



Description

Titre de l'invention : Procédé de recyclage conjoint d'articles composites à base de matrice de polymère thermoplastique

Domaine technique

- [0001] La présente invention concerne de manière générale le recyclage d'articles en matériau composite à base de matrice de polymère thermoplastique et en particulier un procédé de recyclage d'articles en matériau composite à base de renfort fibreux et de matrice de polymère thermoplastique, tel que notamment un polymère thermoplastique (méth)acrylique. L'invention concerne en outre un système de recyclage d'articles en matériau composite pouvant mettre en œuvre un tel procédé.
- [0002] L'invention est utile dans tous les secteurs de l'industrie confrontés aux problématiques de recyclage de déchets composites à matrice polymère thermoplastique, notamment à matrice polymère thermoplastique (méth)acrylique, postconsommation tels que les produits en fin de vie, ou de déchets industriels tels que des produits défectueux ou des chutes provenant d'opérations de plasturgie.

Technique antérieure

- [0003] Les matériaux composites sont largement utilisés dans différents secteurs industriels : les transports (automobile, ferroviaire), les sports et loisirs, le sanitaire, l'éolien, le nautisme ou encore l'aéronautique. Ces matériaux composites (aussi appelé « composites » par raccourci) sont une combinaison macroscopique d'au moins deux matériaux non miscibles entre eux. Généralement, le matériau composite se compose d'une matrice en polymère qui forme une phase continue d'une part, et d'un matériau de renforcement (ou renfort) qui est en général un renfort fibreux d'autre part. Il existe aussi des composites constitués d'une matrice polymère et de charge minérale, par exemple du quartz, du marbre, de la silice, de l'hydroxyde d'aluminium, du dioxyde de titane. Optionnellement, le matériau composite comporte aussi des additifs. Ces matériaux sont par ailleurs souvent associés à d'autres éléments tels que des inserts métalliques, du bois ou des mousses afin de fabriquer des articles destinés à diverses industries. Leur recyclage est un enjeu majeur dans un contexte de transition vers une économie circulaire pour une utilisation efficace des ressources et une réduction des impacts environnementaux des produits tout au long de leur cycle de vie.
- [0004] Le recyclage d'articles comprenant un composite à base d'une matrice en polymère ou composite polymère peut être réalisé suivant plusieurs méthodes. Ces méthodes impliquent généralement la dégradation thermique du polymère, c'est-à-dire qu'une élévation de la température du polymère cause la perte des propriétés mécaniques et physiques du polymère puis sa dépolymérisation.

- [0005] On connaît la pyrolyse qui est un procédé thermique consistant à placer l'article à traiter dans une enceinte adéquate puis à chauffer l'enceinte afin que la chaleur soit transférée à l'article. La température de pyrolyse est généralement comprise entre 400 et 1300°C afin de permettre la décomposition chimique de la matrice en polymère. La pyrolyse de l'article conduit à la formation de gaz, d'un résidu huileux et d'un résidu solide comprenant le renfort du composite, des charges inorganiques et un solide carbonneux. Les gaz obtenus après pyrolyse peuvent être valorisés dans la fabrication de nouveaux articles en polymère, et le résidu solide obtenu après pyrolyse est notamment valorisé dans la manufacture d'autres produits tels que des matériaux d'isolation. Cette méthode de recyclage présente généralement un rendement en monomère (e.g. méthacrylate de méthyle) médiocre. En effet, il est bien connu de la littérature que les matériaux composites conduisent, lors de la pyrolyse, à la formation de plus de résidus et à de moins bons rendements en monomères que le polymère pur.
- [0006] On connaît également les procédés sur lit fluidisé dans lesquels le lit fluidisé peut être un lit de sable de silice, par exemple. Dans ce procédé, l'article comprenant un composite est généralement préalablement broyé et est placé dans un réacteur à lit fluidisé contenant le lit fluidisé. La fluidisation est réalisée à l'aide d'un flux gazeux chauffé à température généralement supérieure à 400°C. Dans ce lit, la matrice est rapidement chauffée et gazéifiée débarrassant ainsi le renfort de la matrice. Une partie du renfort est alors emporté hors du lit dans le flux gazeux vers une chambre de combustion secondaire. Une autre partie est entraînée avec le solide constituant le lit fluidisé, et emmenée dans une capacité où le solide est réchauffé, et les résidus carbonés brûlés avant d'être retournés dans le réacteur à lit fluidisé. Comme pour la pyrolyse, cette méthode n'est pas conçue de manière à optimiser le rendement en monomère.
- [0007] En particulier, le poly (méthyle méthacrylate) (PMMA) est un polymère thermoplastique bien établi et connu pour ses propriétés optiques. Commercialisé, par exemple sous le nom Altuglas®, environ 300 000 tonnes de PMMA sont produites en Europe chaque année. Bien que le PMMA puisse être converti en monomère par dépolymérisation thermique, seuls environ 30 000 tonnes de déchets de PMMA sont collectées pour être recyclées chaque année en Europe. En outre, pour une large part, le recyclage du PMMA en Europe repose actuellement sur un procédé au plomb (lit de plomb fondu) qui ne permet pas de retraiter les qualités inférieures du PMMA (e.g. sous la forme de composites ou fortement additivés) car ces qualités inférieures conduisent à la formation d'une quantité élevée de résidus et à de faibles rendements en monomères.
- [0008] Il apparaît que les méthodes connues de recyclage d'articles comprenant un matériau composite font intervenir diverses étapes de chauffage qui ne permettent pas, en par-

ticulier en présence d'un composite fibreux, une formation de monomères à de haut rendements.

- [0009] Dès lors, d'un point de vue énergétique et environnemental, il est souhaitable de pouvoir disposer d'une méthode de recyclage permettant une amélioration du rendement de formation de monomère lors du recyclage de composites fibreux à base de matrice de polymère thermoplastique, par exemple (méth)acrylique.

[Problème technique]

- [0010] L'invention a pour but de remédier aux inconvénients de l'art antérieur. L'invention vise notamment à proposer une solution simple et efficace pour dépolymériser un polymère constitutif d'un article en matériau composite à base de renfort fibreux.

[Brève description de l'invention]

- [0011] A cet effet, l'invention porte sur un procédé de recyclage d'un premier article à recycler comportant un matériau composite à base de renfort fibreux et d'une matrice de polymère thermoplastique, de préférence (méth)acrylique, caractérisé en ce que ledit procédé de recyclage comprend les étapes suivantes :
- [0012] - introduction du premier article à recycler dans un système adapté pour le recyclage de polymère thermoplastique,
- [0013] - introduction, dans le système adapté pour le recyclage de polymère thermoplastique, d'un deuxième article à recycler comportant une résine de polymère thermoplastique, de préférence (méth)acrylique, et ne comportant pas de renfort fibreux,
- [0014] - chauffage des articles à recycler à une température donnée, dans ledit système adapté pour le recyclage de polymère thermoplastique, afin de dépolymériser les polymères thermoplastiques, de préférence (méth)acryliques, et former des monomères de base desdits polymères thermoplastiques, et
- [0015] - récupération des monomères de base constitutifs desdits polymères thermoplastiques.
- [0016] Comme cela sera détaillé par la suite et dans les exemples, un tel procédé permet d'améliorer le rendement de production de monomère de base.
- [0017] **Selon d'autres caractéristiques optionnelles du procédé :**
- [0018] – Il comprend une étape de purification des monomères de base préalablement récupérés. En effet, étant donné que les polymères thermoplastiques des premier et deuxième articles à recycler peuvent être différents, le procédé selon l'invention peut conduire à la production d'une grande diversité de monomères qui pourront être séparés lors d'une étape de purification, par exemple une distillation. En effet, les premier et deuxième articles à recycler bien que comportant chacun un polymère, de préférence (méth)acrylique, peuvent comporter des comonomères et des additifs différents.

- Il comprend une étape d'élimination des éléments solides produits lors de l'étape de chauffage des premier et deuxième articles à recycler. Cela permet, considérant la présence de renforts fibreux et éventuellement de charges, de débarrasser le système de recyclage de matière solide pouvant nuire aux performances en particulier dans le cadre d'un système de recyclage continu.
- La matrice de polymère thermoplastique du premier article est une matrice de poly(méthacrylate de méthyle). Le poly(méthacrylate de méthyle), dépolymérisable en méthacrylate de méthyle (MAM) est particulièrement adapté au procédé selon l'invention.
- Le premier article à recycler et le deuxième article à recycler sont introduits à un ratio massique compris entre 0,1 et 1,5, de préférence à un ratio massique compris entre 0,1 et 0,5, de façon plus préférée à un ratio massique compris entre 0,2 et 0,4. Comme cela est présenté dans les exemples de tels ratio permettent une amélioration significative des rendements.
- Le premier article à recycler présente un pourcentage massique de renfort fibreux supérieur à 30 %, de préférence supérieur à 50 %, de façon plus préférée supérieur à 70 %. Plus le pourcentage massique de renfort fibreux dans l'article à recycler est élevé plus le rendement de récupération de monomère de base est habituellement faible. Néanmoins, dans ces conditions de rendement faible, les gains permis par le procédé selon l'invention sont élevés. Ainsi, alors que ce type de matériaux est très difficilement recyclable par les techniques classiques le procédé selon l'invention présente un avantage marqué. En particulier, le pourcentage massique de renfort fibreux correspond ici à la masse de renfort fibreux dans le premier article à recycler par rapport à la masse totale du premier article à recycler.
- Le deuxième article à recycler se présente sous la forme d'un sirop à température ambiante (e.g. 18°C) et présente un pourcentage massique en monomère thermoplastique, de préférence en monomère (méth)acrylique, équivalent supérieur à 80 %, de préférence supérieur à 90 %, de préférence supérieur à 95 %.
- Dans un autre mode de réalisation, le deuxième article à recycler présente un pourcentage massique en monomère thermoplastique, de préférence en monomère (méth)acrylique équivalent inférieur à 95 %, préférentiellement inférieur à 90%, de préférence inférieur à 80 %, de façon plus préférée inférieur à 70 %. En effet, bien que l'invention puisse fonctionner avec des plaques coulées de polymère thermoplastique méthacrylique substantiellement pure, l'invention permet un gain en rendement combiné de récupération de monomère de base plus élevé lorsque le deuxième article présente des

- renforts, additifs ou charges, sans dégradation importante de la pureté.
- Dans un autre mode de réalisation, le deuxième article à recycler présente un pourcentage massique en monomère méthacrylate de méthyle équivalent inférieur à 95 %, préférentiellement inférieur à 90%, de préférence inférieur à 80 %, de façon plus préférée inférieur à 70 %. Comme précédemment, l'invention permet un gain en rendement combiné de récupération de monomère de base plus élevé lorsque le deuxième article présente polymères ou copolymères n'étant pas à base de méthacrylate de méthyle. Cela est particulièrement avantageux lorsque la matrice de polymère thermoplastique du premier article à recycler est du PMMA.
 - Le système adapté pour le recyclage de polymère thermoplastique est sélectionné parmi :
 - un système de dépolymérisation en extrudeuse et/ou convoyeur,
 - un système de dépolymérisation en tambour tournant, et
 - un système de dépolymérisation sur plaques chauffantes, de préférence en continu.
 - lors de l'étape de chauffage, les premier et deuxième articles à recycler sont chauffés à une température comprise entre 200°C et 1500°C, de préférence à une température comprise entre 300°C et 600°C.
 - il comporte en outre un chauffage modéré des polymères thermoplastiques, de préférence (méth)acryliques, de façon à les liquéfier au moins en partie. Un tel chauffage modéré permet une liquéfaction mais pas de dépolymérisation. Il peut être réalisé à une température sensiblement égale à 270°C, une telle température doit être suffisante pour permettre le déplacement des polymères thermoplastiques liquéfiés. Le chauffage modéré peut être un chauffage modéré du deuxième article ou un chauffage modéré du deuxième et du premier article à recycler. La réalisation d'un chauffage modéré peut permettre une amélioration des gains en rendement.
 - une récupération du renfort fibreux du premier article à recycler, ladite récupération étant réalisée par l'un au moins des procédés suivants : la centrifugation, l'égouttage, l'essorage, le pressage, le filtrage, le tamisage et/ou le cyclonage. Lors du chauffage de l'article à recycler comportant un renfort fibreux, il est possible de séparer la matrice polymérique dudit article afin de récupérer le renfort fibreux afin d'augmenter le degré de pureté des monomères récupérés par la suite et éventuellement de réutiliser le renfort fibreux sans que celui-ci ne soit dégradé.

[0019] L'invention porte en outre sur un système de recyclage d'un premier article à recycler comportant un matériau composite à base de renfort fibreux et d'une matrice

de polymère thermoplastique, de préférence (méth)acrylique, ledit système étant caractérisé en ce qu'il comprend :

- [0020] – un moyen d'acheminement dudit premier article à recycler,
 - un moyen d'acheminement d'un deuxième article à recycler comportant une résine de polymère thermoplastique, de préférence (méth)acrylique, et ne comportant pas de renfort fibreux, et
 - un réacteur adapté pour le chauffage des articles à recycler et pour la dépolymérisation des polymères thermoplastiques, de préférence (méth)acryliques, et la formation de monomères de base desdits polymères thermoplastiques.
- [0021] Avantageusement mais non limitativement, un système de recyclage selon l'invention comprend un deuxième réacteur adapté pour le chauffage modéré d'un des articles à recycler, de préférence du deuxième article à recycler, ledit deuxième réacteur comprenant une ouverture agencée pour communiquer fluidiquement avec le premier réacteur.
- [0022] Dans un mode de réalisation particulier, un système de recyclage selon l'invention comprend un moyen de récupération de monomères de base constitutifs des polymères thermoplastiques.
- [0023] Dans un mode de réalisation préférée, un système de recyclage selon l'invention comprend un moyen de mise en mouvement desdits premier et deuxième articles à recycler.
- [0024] D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description suivante donnée à titre d'exemple illustratif et non limitatif, en référence aux Figures annexées :
- [0025] [fig.1] représente un diagramme d'étapes du procédé de recyclage selon un mode de réalisation de l'invention ;
- [0026] [fig.2] représente un schéma illustratif montrant un exemple de système de recyclage selon un mode de réalisation de l'invention ;
- [0027] [fig.3] représente un schéma d'une vue en coupe de côté montrant un exemple de système de recyclage comportant une extrudeuse selon un mode de réalisation de l'invention ; et
- [0028] [fig.4] représente un schéma d'une vue en coupe de côté montrant un exemple de système de recyclage comportant des supports chauffants selon un mode de réalisation de l'invention.
- [0029] [fig.5] représente un schéma d'une vue en coupe du dessus montrant un exemple de système de recyclage comportant un tambour tournant selon un mode de réalisation de l'invention.
- [0030] Des aspects de la présente invention sont décrits en référence à des organigrammes et / ou à des schémas fonctionnels de procédés ou de systèmes (ou dispositifs) selon des

modes de réalisation de l'invention. Sur les figures, les organigrammes et les schémas fonctionnels illustrent l'architecture, la fonctionnalité et le fonctionnement d'implémentations possibles de systèmes et de procédés selon divers modes de réalisation de la présente invention. A cet égard, chaque bloc dans les organigrammes ou blocs-diagrammes peut représenter un système, un dispositif ou un module pour mettre en œuvre la ou les fonctions logiques spécifiées. Dans certaines implémentations, les fonctions associées aux blocs peuvent apparaître dans un ordre différent que celui indiqué sur les figures. Par exemple, deux blocs montrés successivement peuvent, en fait, être exécutés sensiblement simultanément, ou les blocs peuvent parfois être exécutés dans l'ordre inverse, en fonction de la fonctionnalité impliquée.

[Description de l'invention]

- [0031] Dans la suite de la description, on entend par « **monomère** », une molécule qui peut subir une polymérisation.
- [0032] Le terme « **polymérisation** » tel qu'utilisé se rapporte au procédé de transformation d'un monomère ou d'un mélange de monomères en un polymère.
- [0033] On entend par « **polymère** », soit un copolymère soit un homopolymère. Un « copolymère » est un polymère regroupant plusieurs unités monomères différentes et un « homopolymère » est un polymère regroupant des unités monomères identiques.
- [0034] Le terme « **dépolymérisation** » tel qu'utilisé se rapporte au procédé de transformation d'un polymère en un ou plusieurs monomère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) de masse moléculaire réduite par rapport à la masse moléculaire du polymère initial.
- [0035] On entend par « **monomère de base** », l'unité monomère la plus importante constitutive d'un polymère. Ainsi, dans le PMMA, le monomère de base est le MAM.
- [0036] On entend par « **polymèrithermoplastique** » ou « **thermoplastique** », un polymère qui, de manière répétée, peut être ramolli ou fondu sous l'action de la chaleur et qui adopte de nouvelles formes par application de chaleur et de pression. Des exemples de thermoplastiques sont, par exemple : le polyéthylène haute densité (PEHD) notamment utilisé pour la production des sacs plastiques ou pour la construction automobile ; le polyéthylène téréphtalate (PET) ou encore le polychlorure de vinyle (PVC) utilisés notamment pour la production de bouteilles en plastique ; le Polystyrène (PS) utilisé dans le secteur de l'emballage et de la construction ; le Polyméthacrylate de Méthyle (PMMA). Ainsi, l'utilisation des thermoplastiques touche des secteurs très variés, allant de l'emballage à l'automobile, et la demande en matière plastique reste élevée.
- [0037] On entend par « **polymère thermoplastique(méth)acrylique** » ou « **polymère (méth)acrylique** », un homopolymère ou un copolymère à base de monomère (méth)acrylique, lequel est par exemple choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acide méthacrylique,

l'acide acrylique, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de cyclohexyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle et leurs mélanges. Le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) est un exemple particulier de polymère (méthacrylique) obtenu par polymérisation d'un monomère de méthacrylate de méthyle.

[0038] Le terme « **PMMA** », au sens de l'invention, désigne des homo- et co-polymères de méthacrylate de méthyle (MAM), le rapport en poids de MAM dans le PMMA étant de préférence d'au moins 70 % en poids pour le copolymère de MAM. On entend par « copolymère à base de méthacrylate de méthyle » un copolymère ayant au moins un monomère de méthacrylate de méthyle. Par exemple, un copolymère à base méthacrylate de méthyle peut être un copolymère comprenant au moins 70 %, de préférence 80 %, avantageusement 90 % en poids de MAM dans le PMMA.

[0039] On entend par « **matrice de polymère** » une matière solide à base de polymère servant de liant dans le cadre d'un matériau composite. La « **matrice** » comporte des polymères et/ou des oligomères et peut également comporter des additifs et/ou des charges. Ainsi, une « **matrice de polymère (méth)acrylique** », se rapporte à tout type de matrice comportant des polymères, oligomères, ou copolymères acryliques et méthacryliques. Cependant, on ne sortirait pas du cadre de l'invention si la matrice de polymère (méth)acrylique comprenait jusqu'à 49 % en poids, de préférence moins de 40 % en poids, de composés non acryliques, par exemple sous la forme de monomères, polymères, copolymères ou copolymères à blocs, choisis par exemple dans le groupe suivant : acide lactique, butadiène, isoprène, styrène, styrène substitué tel que l' α -methylstyrène ou le tert-butylstyrène, cyclosiloxanes, vinylnaphthalènes et vinyl pyridines.

[0040] L'expression « **résine de polymère** » correspond au sens de l'invention à une matière solide à base de polymère. La « **résine de polymère** » comporte des polymères et/ou des oligomères et peut également comporter des additifs et/ou des charges. La résine de polymère peut se présenter sous forme solide ou liquide (notamment sous la forme d'un sirop). Les additifs et/ou des charges pouvant en particulier améliorer certaines propriétés telles que la tenue aux chocs ou la tenue en température. Ainsi, une « **résine de polymère (méth)acrylique** », se rapporte à tout type de résine comportant des polymères, oligomères, ou copolymères acryliques et méthacryliques. Cependant, on ne sortirait pas du cadre de l'invention si la résine de polymère (méth)acrylique comprenait jusqu'à 49 % en poids, de préférence moins de 40 % en poids de composés non acryliques, par exemple sous la forme de monomères, polymères, copolymères ou copolymères à blocs, choisis par exemple dans le groupe suivant : méthacrylonitrile, acide lactique, butadiène, isoprène, styrène, styrène substitué tel que l' α -methylstyrène

ou le tert-butylstyrène, cyclosiloxanes, vinylnaphthalènes et vinyl pyridines.

- [0041] Par « **Sirop** » on entend au sens de l'invention, une composition liquide présentant une viscosité dynamique comprise entre 10 mPa*s et 10 000 mPa*s à 25 °C. La viscosité dynamique du sirop est dans une plage de 10 mPa*s à 10000 mPa*s, de préférence de 20 mPa*s à 7000 mPa*s et avantageusement de 20 mPa*s à 5000 mPa*s. La viscosité du sirop peut être aisément mesurée avec un rhéomètre ou un viscosimètre. La viscosité dynamique est mesurée à 25 °C.
- [0042] Par « **composite** » on entend au sens de l'invention, un matériau multi-composants comprenant au moins deux composants non miscibles dans lequel au moins un composant est un polymère et l'autre composant peut par exemple être un renfort tel qu'un renfort fibreux ou des charges.
- [0043] Par « **renfort** » on entend un matériau solide non dépolymérisable ou gazéifiable tel qu'un « renfort fibreux » ou une « charge minérale » qui généralement restent en fin de recyclage.
- [0044] Par « **renfort fibreux** » on entend un ensemble de fibres, des stratifils unidirectionnels ou un mat à filament continu, des tissus, des feutres ou des non-tissés qui peuvent se présenter sous la forme de bandes, nappes, tresses, mèches ou pièces. Dans le cadre de l'invention, un renfort fibreux correspondra de préférence à un renfort comportant des fibres d'une longueur supérieure à 10 mm, de façon plus préférée supérieure à 20 mm et de façon encore plus préférée supérieure à 3 cm.
- [0045] Par « **charges minérales** » on entend toutes charges pulvérulentes par exemple du quartz, du marbre, de la silice, de l'hydroxyde d'aluminium, du dioxyde de titane.
- [0046] L'expression « **ratio massique** » au sens de l'invention correspond à un ratio relatif aux poids des articles à recycler.
- [0047] L'expression « **pourcentage massique en monomère méthacrylique équivalent** » au sens de l'invention correspond à une teneur massique en monomère méthacrylique théorique par rapport au poids total de l'article à recycler. Ce pourcentage est de préférence calculé sans tenir compte d'une éventuelle fraction méthacrylique qui pourrait être contenue dans des charges, des additifs, présents dans la masse de l'article. Une masse de monomère méthacrylique théorique peut correspondre à une fraction massique provenant de monomères méthacryliques dans un polymère ou un copolymère.
- [0048] L'expression « **liquéfier au moins en partie des polymères thermoplastiques** » au sens de l'invention correspond à l'initiation d'une étape de fusion au moins partielle des polymères thermoplastiques contenu dans les articles à recycler. En fonction des polymères considérés, la température doit permettre au polymère thermoplastique en fusion de présenter une viscosité suffisante pour permettre l'extrusion du polymère sans le décomposer totalement.

- [0049] On entend par « **sensiblement égale** » au sens de l'invention une valeur variant de moins de 30 % par rapport à la valeur comparée, de préférence de moins de 20 %, de façon encore plus préférée de moins de 10 %.
- [0050] Dans la description des modes de réalisation qui va suivre et dans les Figures annexées, les mêmes références sont utilisées pour désigner les mêmes éléments ou des éléments similaires.
- [0051] Le recyclage des matériaux et plus encore des matériaux composites nécessite la prise en compte de nombreux paramètres de façon à ce que le recyclage présente un bilan carbone et énergétique plus favorable par rapport au bilan énergétique de la fabrication initiale.
- [0052] En particulier pour le recyclage de matériaux composites à matrice de polymère thermoplastique, de préférence (méth)acrylique, le problème technique à résoudre est d'augmenter la productivité lors de la dépolymérisation de composites à matrice de polymère thermoplastique (méth)acrylique. En effet, les solutions classiquement apportées consistent à augmenter la température de dépolymérisation. Mais dans le cas d'une matrice de polymère thermoplastique (méth)acrylique, l'augmentation de température n'a que peu d'effets sur la vitesse de dépolymérisation.
- [0053] De manière surprenante, l'inventeur a découvert que lorsque l'on procède à des mélanges de composites et de différents grades de matrice de polymère thermoplastique, avantageusement mais non limitativement (méth)acrylique, le rendement en monomère obtenu dans un laps de temps donné, se trouve amélioré. On entend par là que le rendement est supérieur à ce qu'il aurait été en dépolymérisant les deux fractions indépendamment sur cette même durée.
- [0054] Ainsi, l'inventeur a développé un procédé de recyclage de matériaux composites à base de matrice de polymère thermoplastique, de préférence (méth)acrylique, présentant un rendement en monomère amélioré. Comme cela sera présenté dans les exemples, le gain en rendement est d'autant plus marqué pour certains ratios massiques entre le composite et les autres grades de matrice de polymère thermoplastique, de préférence (méth)acrylique. En outre, il est également proposé un système de recyclage pouvant mettre en œuvre un tel procédé.
- [0055] La présente invention permet d'obtenir une production de méthacrylate de méthyle satisfaisante en particulier à partir de matériaux à base de matrice (méth)acrylate faiblement recyclables (i.e. présentant de faible rendement de production de méthacrylate de méthyle).
- [0056] La présente invention concerne donc notamment un **procédé de recyclage d'un article en matériau composite**. L'article en matériau composite, ou premier article à recycler, peut notamment être un article en matériau composite à base de renfort fibreux et d'une matrice de polymère thermoplastique, de préférence une matrice de

polymère thermoplastique (méth)acrylique. En particulier, il est à noter que l'article à recycler peut-être un produit manufacturé ou une partie d'un produit manufacturé en fin de vie, ou un déchet de production d'un tel produit. Dans les deux cas, une étape préalable de tri peut s'avérer nécessaire afin d'éliminer les déchets non dépolymérisables ou tout produit non-dépolymérisable contribuant aussi à des pertes de rendement énergétique.

- [0057] Comme cela a été mentionné, les matériaux composites à base de renfort fibreux présentent des rendements en monomères recyclés, qu'ils soient molaires ou massiques, plus faibles que des matériaux non composites (e.g. rendements calculés après récupération d'un condensat et séparation des monomères de base sur la base d'une teneur en monomères de base théorique). Or, la présente technologie est particulièrement adaptée à de tels matériaux. Un rendement massique de monomère de base récupéré par rapport au monomère équivalent peut être calculé en prenant en compte la teneur massique en monomère récupéré à partir du condensat et la teneur massique en monomère théorique dans l'article à recycler. Néanmoins un tel calcul présuppose de pouvoir déterminer la teneur massique en monomère théorique dans l'article recyclé. Cela est possible dans certaines expériences contrôlées mais s'avère plus difficile lors de l'utilisation industrielle de l'invention. Ainsi, dans les exemples, il est mentionné une amélioration du rendement massique. Cela est basé sur une augmentation de la masse de monomère de base récupérée en utilisant un procédé selon l'invention en comparaison à une masse de monomère de base récupéré avec les techniques de l'art antérieur.
- [0058] Dans le matériau composite, la matrice en polymère thermoplastique est intimement liée au renfort. Le renfort fibreux peut être vu comme une armature, souvent à base de fibres de verre ou de carbone. Par exemple, le renfort fibreux peut être un tissu, des voiles, des feutres ou tout autre matériau fibreux. Le renfort fibreux sera par exemple à base de fibres de verre, de fibres de carbone ou de fibres de basalte, ou encore des fibres métalliques ou végétales.
- [0059] Le polymère thermoplastique (méth)acrylique peut être un homopolymère ou un copolymère à base de monomère (méth)acrylique, lequel est par exemple choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de cyclohexyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle et leurs mélanges.
- [0060] En particulier, le matériau composite de l'article à recycler est à base de PMMA et de renfort fibreux.
- [0061] Les principales étapes d'un procédé de recyclage selon l'invention sont détaillées à la

figure 1. En particulier, un procédé 100 de recyclage selon l'invention comporte une introduction 130 d'un premier article 10 à recycler dans un système 1 adapté pour le recyclage de polymère thermoplastique, une introduction 140 dans le système 1 d'un deuxième article 20 à recycler comportant une résine de polymère thermoplastique, de préférence (méth)acrylique, mais ne comportant pas de renfort fibreux, un chauffage 150 des articles à une température donnée et une récupération 160 des monomères de base constitutifs des polymères thermoplastiques, de préférence (méth)acryliques. Le deuxième article 20 à recycler peut aussi contenir des additifs pour améliorer certaines propriétés : par exemple la tenue aux chocs, la tenue en température. Généralement, de tels additifs peuvent interférer avec la dépolymérisation.

- [0062] Le deuxième article à recycler peut également se présenter sous la forme d'un sirop à température ambiante et présenter un pourcentage massique en monomère thermoplastique, de préférence en monomère méth(acrylique) équivalent supérieur à 70%, par exemple supérieur à 75 %, de façon préférée supérieur à 80 %, de façon plus préférée supérieur à 90 %, de façon encore plus préférée supérieur à 95 %. En effet, un tel sirop est obtenu soit lors de la préparation de plaques coulées lors de la prépolymérisation de méthacrylate de méthyle, soit par dissolution de PMMA dans du méthacrylate de méthyle. De préférence lors de l'utilisation du deuxième article, un additif inhibiteur de polymérisation est ajouté au deuxième article. Un tel additif peut être de l'hydroquinone, de la MEHQ (4-Methoxyphenol), de la phénothiazine, du Topanol (2,4-Dimethyl-6-tert-butylphenol). Un tel sirop peut avantageusement mais non limitativement consister en une résine Elium® sous forme liquide.
- [0063] En outre, comme cela sera détaillé par la suite, un procédé 100 selon l'invention peut comporter des étapes de broyage 110, de tri 120, de purification 170 des monomères de base préalablement récupérés, d'élimination 180 des éléments solides produits lors de l'étape de chauffage.
- [0064] La présente invention comporte le recyclage conjoint de deux articles présentant des grades différents. En particulier, un premier article est un matériau composite comportant un renfort fibreux alors qu'un second article ne comporte pas de renfort fibreux.
- [0065] En outre, comme cela sera détaillé par la suite, c'est notamment cette combinaison de matériaux présentant des grades différents qui permet à la présente invention d'atteindre des rendements de monomères supérieurs aux rendements de ces matériaux recyclés séparément. Ainsi, la présente invention permet d'atteindre des rendements en monomère corrects, c'est-à-dire au moins supérieurs aux rendements de ces matériaux recyclés séparément, à partir de matériaux généralement considérés comme faiblement recyclables.
- [0066] Le système de grade est une classification propre aux industries spécialisées dans la

manufacture de matériaux et en particulier de matériaux composites. Ce système permet de refléter la qualité d'un matériau et en partie sa composition. Ainsi, le grade d'un matériau sera par exemple influencé par :

- [0067] – la présence ou non de renfort, et le type de renfort utilisé,
- les caractéristiques de la matrice utilisée : le polymère ou l'éventuelle combinaison de polymère formant la matrice, avec par exemple la présence ou non d'une réticulation, et
- la présence ou non d'additifs.

[0068] Ainsi, dans le cadre de la présente invention, le premier article à recycler 10 présente de préférence un premier grade tandis que le deuxième article à recycler 20 présente un deuxième grade différent du premier grade.

[0069] En particulier, le **premier article** 10 à recycler comporte un renfort fibreux tandis que le deuxième article 20 à recycler ne comporte pas de renfort fibreux.

[0070] Le **premier article** 10 à recycler, ainsi que le **deuxième article** 20 à recycler, peuvent comporter des additifs tels que des additifs plastiques, des additifs pour améliorer la tenue à la température, des additifs pour améliorer la tenue aux chocs, des co-monomères par exemple des acrylates ou autre pour bloquer / ralentir la dépolymérisation. Ils peuvent également comporter des charges minérales telles que alumine, quartz, marbre, hydroxyde d'aluminium et oxyde de titane. En particulier, le polymère thermoplastique, de préférence (méth)acrylique, peut comprendre au moins un additif tel qu'un stabilisant, un pigment, un plastifiant tel que les phtalates, un promoteur d'adhésion, un absorbeur UV, un antioxydant, un retardateur de flamme, un colorant, un lubrifiant, un agent de démoulage, un agent antistatique, un fongicide, un tensioactif et/ou des billes de polymère réticulées, un additif de résistance aux chocs, etc. En effet, l'ajout d'un additif permet généralement d'améliorer les propriétés de la composition thermoplastique. Par exemple, les charges améliorent la résistance thermique ou chimique, les plastifiants permettent de réduire la rigidité, les stabilisants préviennent la dégradation des polymères, les antistatiques empêchent le dépôt de poussière, les lubrifiants limitent l'usure, les retardateurs de flamme offrent une meilleure résistance au feu etc. Néanmoins, la présence de tels additifs présage habituellement d'un faible rendement de récupération de monomère de base en cas de recyclage par dépolymérisation.

[0071] De façon préféré, le deuxième article 20 à recycler comporte au moins 50 % massique de polymère thermoplastique, par exemple (méth)acrylique, de façon plus préférée au moins 60 % massique de polymère thermoplastique, par exemple (méth)acrylique et de façon encore plus préférée au moins 70 % massique de polymère thermoplastique, par exemple (méth)acrylique.

[0072] En outre, le deuxième article 20 à recycler n'est avantageusement pas un article

considéré habituellement aisément recyclable. Ainsi, il peut comporter de façon préférée au moins 5 % massique de charge (telle qu'une charge minérale), de façon plus préférée au moins 10 % massique de charge et de façon encore plus préférée au moins 15 % massique de charge.

- [0073] Dans un mode de réalisation particulier, le deuxième article 20 à recycler comporte au moins entre 0.5 % et 25 % massique de comonomère acrylique ou non-acrylique, de préférence entre 1% et 10 % massique.
- [0074] De façon préféré, le deuxième article 20 à recycler comporte au moins 5 % massique d'additifs par rapport au poids total de composition thermoplastique, par exemple (méth)acrylique, de préférence au moins 10 % massique, de façon plus préférée au moins 15 % massique.
- [0075] De façon préféré, le deuxième article 20 à recycler comporte jusqu'à 50 % massique d'additifs par rapport au poids total de composition thermoplastique, par exemple (méth)acrylique, de préférence moins de 40 % massique, de façon plus préférée moins de 30 % massique, de façon encore plus préférée moins de 25 % massique. Avantageusement mais non limitativement, le deuxième article 20 à recycler comporte jusqu'à 50 % en masse d'un additif de type modifiant choc acrylique et/ou méthacrylate-butadiène-styrène et/ou agents de mise en œuvre acryliques, de préférence jusqu'à 25 %. Un tel additif modifiant choc a pour fonction d'améliorer la résistance à l'impact des matières thermoplastiques. Dans un mode de réalisation particulier, le deuxième article 20 à recycler comporte jusqu'à 30 % d'un additif de type poly acide lactique. L'additif de type poly acide lactique est une résine thermoplastique issue de ressources végétales renouvelables et est certifiée compostable. Une telle résine peut également être associée avec des additifs de type modifiant choc.
- [0076] En particulier, le deuxième article 20 à recycler peut comporter une résine de polymère thermoplastique au moins en partie réticulée.
- [0077] Comme cela est présenté à **la figure 1**, un procédé 100 de recyclage selon l'invention peut comporter une **étape préalable de tri120**. L'étape de tri peut être une étape dans laquelle le premier article 10 à recycler comprenant un matériau composite à base de renfort fibreux est séparé et isolé. Par exemple, il peut être séparé et isolé d'articles ne comprenant pas de matériau composite, et/ou il peut être séparé et isolé de contaminants tels que du verre, du sable, du bois, d'autres polymères, de mousses ou des métaux. L'étape de tri permet également la séparation et le tri des matières plastiques par famille. Par exemple, il est possible de trier les polymères thermoplastiques d'une part et les polymères thermodurcissables d'autre part, ainsi que différents thermoplastiques entre eux. Le tri peut aussi permettre d'éliminer des portions issues du broyage qui ne sont pas en matériau composite.
- [0078] Le tri peut être réalisé par toutes les méthodes de triage adaptées au recyclage de

polymère. Une méthode de tri possible peut impliquer un système de décantation dans lequel les déchets sont placés dans un bac d'eau et/ou de saumure, ou un liquide organique. Les éléments lourds se retrouvent au fond du bac, et peuvent être évacués via un système de sas pneumatique. Les éléments à recycler peuvent être extraits du bac à l'aide d'une vis sans fin (en tête ou en pied suivant leur densité). Le tri peut aussi comprendre un tri magnétique afin d'extraire des particules métalliques. Le tri peut aussi comprendre une séparation par courants de Foucault pour éliminer certains métaux comme le cuivre et l'aluminium. On peut aussi combiner les technologies de séparation comme par exemple le tri par densité dans une solution, et la séparation magnétique. La méthode de tri peut utiliser des technologies spectroscopiques telles que le Raman ou les Infra-rouges, afin de reconnaître la composition des matériaux. Des méthodes de tri utilisant les propriétés de triboélectriques des matériaux ou leurs propriétés d'adhésion à chaud peuvent aussi être utilisées. Le tri peut être réalisé dans un centre de tri. L'étape de tri permet avantageusement d'évacuer des éléments qui pourraient détériorer les divers dispositifs utilisés dans la mise en œuvre du procédé 100 de recyclage.

[0079] En outre, par exemple afin de faciliter l'introduction de l'article dans le réacteur adapté au recyclage de polymère, l'article peut être broyé au préalable. Ainsi, dans un mode de réalisation, le procédé 100 de recyclage de l'article comprend une étape de broyage 110 de l'article, mise en œuvre avant l'étape 120 de la Figure 1 – et dans ce cas-là il s'agit plus d'un concassage que d'un broyage fin car les opérations de tri s'en retrouvent facilitées. L'étape de broyage permet de réduire les dimensions de l'article à recycler (le premier et/ou le deuxième) et peut par exemple être réalisée à l'aide de tout broyeur mécanique approprié. On peut aussi utiliser des technologies de broyage sans contact. Les premier et deuxième articles à recycler sont réduits à des dimensions permettant l'introduction du broyat ainsi obtenu dans un dispositif adapté pour le recyclage selon l'invention. Les particules obtenues après broyage peuvent par exemple présenter des dimensions (e.g. rayon, diamètre, diamètre médian, longueur, largeur, hauteur,) telles qu'au moins une dimension est comprise entre 1 mm et 100 mm, de préférence entre 3 mm et 50 mm. De préférence, l'une des dimensions au moins du deuxième article à recycler 20 est inférieure à 30 mm. Les premier et deuxième articles à recycler peuvent alors prendre la forme de copeaux, de granulés ou de poudre. De façon plus préférée, le broyage est réalisé de façon à ce que le deuxième article à recycler présente au moins une de ses dimensions inférieure à la plus grande dimension du premier article à recycler. Les premier et deuxième articles à recycler peuvent également être dans le réacteur sous une forme ou sous plusieurs des formes précitées. Avantagusement, l'étape de broyage/concassage 110 peut permettre de faciliter une étape de tri. Il est néanmoins, en général, plus facile de trier des pièces de grande

dimension, sous réserve que leur composition est homogène. L'opération de broyage a donc aussi pour objectif de créer des morceaux homogènes en composition. C'est pourquoi elle peut être mise en œuvre avant les opérations de tri décrites plus haut.

- [0080] Comme illustré à la figure 1, un procédé 100 de recyclage selon l'invention comporte une étape **d'introduction 140 du premier article 10** dans un système 1 adapté pour le recyclage de polymère thermoplastique. En particulier, le premier article 10 peut être introduit dans un réacteur adapté au recyclage de polymère.
- [0081] Par exemple, l'introduction du premier article 10 à recycler dans le réacteur peut être réalisée à l'aide d'une vis sans fin, d'un tapis convoyeur, d'une trémie ou par un module doseur. Le débit d'alimentation du réacteur d'un premier article à recycler 10 peut être compris entre 10 kg/h et 2000 kg/h, et de préférence entre 50 kg/h et 500 kg/h, de préférence entre 100 kg/h et 400 kg/h.
- [0082] Un procédé 100 de recyclage selon l'invention comporte également une étape **d'introduction 120 d'un deuxième article 20 à recycler** dans le système 1 adapté pour le recyclage de polymère thermoplastique.
- [0083] Le premier article 10 et le deuxième article 20 peuvent être introduits successivement ou simultanément dans le système et en particulier dans un réacteur de dépolymérisation. Ainsi, le deuxième article 20 à recycler ne comportant pas de renfort fibreux peut être introduit avant le premier article 10 à recycler.
- [0084] Alternativement, le premier article 10 et le deuxième article 20 peuvent avoir été mélangés et être introduits simultanément dans le système 1 de recyclage et en particulier dans un réacteur adapté au recyclage de polymères. Les premier et deuxième articles 10, 20, introduits par exemple sous forme de granulés, de copeaux, d'aiguilles, de plaquettes ou encore de poudres présentent une granulométrie sensiblement différente. Avantageusement, l'article 10 à recycler présente des dimensions supérieures à l'article 20 à recycler. Le procédé 100 peut également comporter l'introduction de plusieurs autres articles comportant un polymère thermoplastique, de préférence un polymère thermoplastique (méth)acrylique.
- [0085] De préférence, le premier article 10 à recycler comportant un matériau composite à base de renfort fibreux et de matrice polymère thermoplastique, avantageusement (méth)acrylique, et le ou les deuxièmes articles 20 à recycler à base de résine polymère thermoplastique, de préférence (méth)acrylique, sans renfort fibreux sont introduits à un ratio massique (deuxième(s) article(s)/premier article) compris entre 0,1 et 1,5, de préférence à un ratio compris entre 0,1 et 0,5 et de façon plus préférée à un ratio compris entre 0,2 et 0,4.
- [0086] Comme cela est présenté à la figure 1, un procédé 100 de recyclage selon l'invention comporte également une **étape de chauffage 150** des premier et deuxième articles 10, 20. Le chauffage peut en particulier être réalisé dans un réacteur d'un système 1 adapté

pour le recyclage de polymère thermoplastique, de préférence pour le recyclage d'article composite comportant des polymères thermoplastiques.

[0087] De façon préférée, le système 1 adapté pour le recyclage de résine polymère thermoplastique est sélectionné parmi :

- [0088] – un système de dépolymérisation en extrudeuse/convoyeur,
- un système de dépolymérisation en tambour tournant, et
- un système de dépolymérisation sur plaques chauffantes fonctionnant par exemple en continu.

[0089] Le chauffage est réalisé à une température permettant de dépolymériser les polymères thermoplastiques, de préférence (méth)acrylique, et former des monomères de base des polymères thermoplastique des premier et deuxième articles 10,20.

[0090] En particulier, le chauffage de l'article est réalisé à une température donnée permettant la dépolymérisation du polymère thermoplastique et la génération d'un monomère de base à l'état gazeux. Le chauffage peut par exemple être réalisé à une température comprise entre 200°C et 1500°C, de préférence entre 300 et 600 °C, de manière plus préférée entre 350 et 500 °C et de manière encore plus préférée entre 400 et 450 °C. Le chauffage peut encore être étagé, avec une première zone de chauffage à une température modérée, suivi d'une seconde ou deuxième, et donc de multiples zones de chauffage à température croissante. La température modérée est comprise de préférence entre 200 et 350 °C, de façon plus préférée entre 200 et 300 °C.

[0091] Dans un mode de réalisation préféré, le chauffage des articles à recycler 10,20 est réalisé sous atmosphère inerte, par exemple sous vide, sous azote, sous CO₂ ou sous argon ou substantiellement pauvre en oxygène (par exemple de 0,1 % à 10 % d'oxygène). Une telle atmosphère appauvrie en oxygène peut, par exemple, être obtenue en recyclant les gaz de combustion des effluents légers de l'unité de dépolymérisation.

[0092] De même, de manière avantageuse, un procédé 100 de recyclage selon l'invention de l'article comporte une étape de chauffage modérée 151 du premier et/ou du deuxième article à recycler. De façon plus préférée, un procédé 100 de recyclage selon l'invention comporte une étape de chauffage modérée 151 du deuxième article à recycler. Cette étape de chauffage modéré du ou des articles à recycler peut-être réalisée avant leur introduction dans le réacteur et, le cas échéant, après broyage. Le chauffage modéré peut être réalisé à l'aide de tout moyen de chauffage adapté. Dans une variante, il peut être initié dans le réacteur adapté pour la dépolymérisation de polymère. La température à laquelle l'article est préchauffé peut être 50°C ou plus, par exemple 200°C. Grâce au chauffage modérée du ou des articles à recycler, une partie du polymère peut être passée à l'état fondu ou l'état liquide et/ou la dépolymérisation de la matrice en polymère peut être facilitée.

- [0093] Un procédé 100 de recyclage peut conduire à la déstructuration de la matrice polymère et à sa conversion par exemple en un mélange à l'état fondu ou liquide. Ainsi, l'étape de chauffage 150 peut intégrer une étape de récupération 152 du renfort fibreux. Une telle étape de récupération d'un renfort fibreux peut être effectuée pendant l'étape de chauffage ou une fois celle-ci terminée. Notamment, l'étape de récupération du renfort fibreux peut avoir lieu une fois la récupération des monomères effectuée.
- [0094] Comme cela est présenté à la figure 1, un procédé 100 de recyclage selon l'invention comporte également une **étape de récupération 160** des monomères de base constitutifs des polymères thermoplastiques, de préférence (méth)acryliques.
- [0095] Avantagusement, un procédé 100 selon l'invention peut comporter une étape de condensation de ces monomères de base de l'état gazeux à l'état liquide de façon à obtenir une solution comportant les monomères de base.
- [0096] De façon préférée, cette condensation peut être réalisée par une mise en contact de monomères à l'état gazeux avec des monomères à l'état liquide. Cette mise en contact peut par exemple être réalisée dans un dispositif de type douche, par aspersion des monomères à l'état liquide (i.e. froids) dans une enceinte recueillant les monomères de base à l'état gazeux (i.e. chauds). Dans ce cas, le dispositif peut comprendre un moyen d'introduction d'un stabilisant, ou inhibiteur de polymérisation.
- [0097] Par ailleurs, la condensation du mélange gazeux peut être réalisée de manière fractionnée et conduire à des fractions plus propres contenant le monomère de base, et des fractions moins propres contenant du monomère et des contaminants. Cette fraction contenant des contaminants peut également être réintroduite dans le réacteur afin de permettre une meilleure séparation des monomères contenus dans cette fraction.
- [0098] Un procédé 100 de recyclage selon l'invention peut également comporter une **étape de purification 170** des monomères de base préalablement récupérés.
- [0099] L'étape de purification 170 peut comporter une étape de séparation par distillation, par exemple par l'intermédiaire d'une colonne de distillation. En effet, lors de la dépolymérisation, des impuretés peuvent être formées qu'il faut éliminer par la suite.
- [0100] Un procédé 100 de recyclage selon l'invention peut également comporter une **étape d'élimination 180 des éléments solides** produits lors de l'étape de chauffage des premier et deuxième articles 10,20. Le moyen de séparation pour l'élimination des éléments solides est adapté à l'état de la matrice dans le réacteur ou en sortie du réacteur, à savoir selon que la matrice est convertie en un mélange à l'état fondu ou liquide, ou est convertie en un mélange à l'état gazeux. Dans le cas où le renfort est contenu dans un mélange à l'état fondu ou liquide, le moyen de séparation peut être tout moyen permettant une séparation solide/liquide, comme une grille par exemple.

La séparation peut également se faire par centrifugation au moyen d'une centrifugeuse, ou encore par décantation, filtration, égouttage, essorage, pressage ou tamisage. De manière préférée, la séparation est réalisée par filtration en milieu fondu, pressage ou décantation. Dans le cas où la matrice est gazéifiée/dépolymérisée, le moyen de séparation en phase gazeuse peut comprendre un cyclone ou des filtres, par exemple. Lorsque des filtres sont utilisés, une contre pression est appliquée périodiquement pour désolidariser le solide qui s'est accumulé au filtre. Le gâteau de solide est alors récupéré en dessous du filtre dans une capacité prévue à cet effet. Il est à noter que lors de la dépolymérisation de la matrice, des résidus de polymère peuvent subsister sur le renfort, et la séparation en phase solide des résidus solides peut être faite par exemple par tamisage (séparation fibre de verre/ poudre charbonneuse...). Cette étape d'élimination permet avantageusement de traiter les différents types de résidus solides qui se forment lors de la réaction de dépolymérisation, à savoir les résidus solides entraînés dans la phase gazeuse et les résidus solides qui demeurent compact que l'on retrouvera notamment en sortie de réacteur. Les résidus solides entraînés dans la phase gazeuse risquent potentiellement de colmater l'unité de condensation du monomère. Ces résidus solides doivent donc être filtrés en phase gazeuse (par exemple via un moyen de séparation adapté : cyclone, filtres) ou en phase liquide après la condensation, tandis que les résidus solides qui se déversent en sortie de réacteur restent généralement sous une forme de tapis solide qui peut être tamisé, par exemple pour séparer les différents résidus solides. Les résidus solides chauds doivent/pourvent être refroidis, par exemple par contact direct avec de l'eau. Lors de cette étape de refroidissement, le contact direct entre le solide et le monomère doit être limité pour éviter que ce dernier ne se re-condense directement sur le solide.

[0101] **Selon un autre aspect**, l'invention porte sur un **système 1 de recyclage** d'un premier article 10 comportant un matériau composite à base de renfort et d'une matrice de polymère thermoplastique, de préférence (méth)acrylique.

[0102] Comme cela est illustré schématiquement à la **figure 2**, le système 1 de recyclage selon l'invention comprend un moyen d'acheminement 11 d'un premier article 10 comportant un matériau composite à base de renfort fibreux et d'une matrice de polymère thermoplastique, par exemple (méth)acrylate, un moyen d'acheminement 21 d'un deuxième article 20 à recycler comportant une résine d'un polymère thermoplastique, de préférence (méth)acrylique. Les moyens d'acheminement 11,21 peuvent être une conduite, une vis sans fin, un tapis convoyeur, ou une trémie, un transport pneumatique, un transporteur vibrant, une extrudeuse. En outre, ils peuvent être couplés à un dispositif doseur. Le système 1 de recyclage selon l'invention comprend également un réacteur 50 adapté pour le chauffage des articles 10, 20 en vue de la dépolymérisation des polymères thermoplastiques, de préférence (méth)acryliques, et la

formation de monomères. Par exemple, le chauffage peut être réalisé par une exposition de l'article à des micro-ondes, à des champs électriques pulsés ou à de la vapeur d'eau, par contact avec une surface chaude comme dans une extrudeuse, un convoyeur à vis, un tambour tournant... La surface chaude peut être chauffée par différents moyens : chauffage électrique direct, chauffage par fluide caloporteur (vapeur d'eau, huile, sels fondus...).

- [0103] Le système 1 de recyclage selon l'invention comprend également un moyen de récupération 60 de monomères constitutifs des polymères thermoplastiques, avantageusement mais non limitativement (méth)acryliques.
- [0104] En outre, un système 1 de recyclage selon l'invention peut comporter un ou plusieurs moyens de mise en mouvement des premier 10 et deuxième 20 articles à recycler, un ou plusieurs moyens d'acquisition vidéo 356, décrit en lien avec la figure 4, tels qu'une caméra infrarouge, un ou plusieurs moyens de purification 70 et un ou plusieurs moyens d'élimination des solides 80.
- [0105] Le réacteur d'un système 1 selon l'invention peut être une extrudeuse ou convoyeur, un réacteur adapté pour la pyrolyse, pour la pyrolyse à haute température, pour la pyrolyse en bain de sels fondus, ou un réacteur à lit fluidisé ou un réacteur adapté pour la solvolyse ou encore un réacteur constitué de plaques creuses chauffées par un fluide caloporteur circulant dans les plaques. Néanmoins, il a été identifié des réacteurs permettant des gains de rendement en monomère supérieur tels que : une extrudeuse, un convoyeur, une extrudeuse-convoyeur, un tambour tournant et/ou un ensemble de plaques chauffantes.
- [0106] Un réacteur adapté pour le recyclage de polymère thermoplastique peut également être un réacteur de pyrolyse, par exemple un réacteur de pyrolyse à étages multiples ou un réacteur à cylindre rotatif brassé. Deux configurations sont possibles : soit le cylindre tourne sur son axe, soit un système d'agitation interne assure un mélange et un transfert de chaleur de la paroi vers le polymère.
- [0107] Une extrudeuse-convoyeur est un réacteur comportant une ou plusieurs vis sans fin actionnées chacune dans un fourreau, permettant notamment le brassage des éléments introduits dans ledit fourreau. L'utilisation d'une extrudeuse-convoyeur pour la mise en œuvre du procédé 100 de recyclage est avantageuse d'un point de vue environnemental, de sécurité et de sûreté du procédé 100. En effet, une extrudeuse-convoyeur permet de traiter des polymères fondus de forte viscosité sans avoir recours à l'ajout de solvant pour diminuer la viscosité des polymères fondus. L'extrudeuse-convoyeur présente l'avantage de permettre un transfert thermique efficace du fourreau vers le composite à traiter. L'extrudeuse peut être avantageusement remplacée par un système de convoyeur à vis dans toute ou partie de sa longueur. Avantageusement, le système peut comprendre la combinaison d'un dispositif de type convoyeur en première partie,

suivi d'un dispositif de type extrudeuse et terminé par un dispositif de type convoyeur configuré pour transporter le solide (i.e. renfort) vers la sortie.

- [0108] En référence à la **Figure 3**, un système 1 de recyclage selon l'invention peut comporter une extrudeuse, plus particulièrement une **extrudeuse bi-vis 200** comprenant un orifice 201 par lequel un premier article 10 à recycler comprenant un matériau composite à base de renfort fibreux et d'une matrice de polymère thermoplastique, de préférence (méth)acrylate peut être inséré par exemple au moyen d'un dispositif doseur 210 et d'un moyen d'acheminement 211. De même, un deuxième article 20 à recycler comportant une résine de polymère thermoplastique, de préférence (méth)acrylique peut être inséré par exemple au moyen d'un dispositif doseur 220 et d'un moyen d'acheminement 221. Les premier et deuxième articles 10, 20 à recycler peuvent être sous forme de poudre ou de granulé. Alternativement, les articles peuvent être introduits dans l'extrudeuse après avoir subi une première étape de chauffage. Ainsi, les premier et deuxième articles 10, 20 à recycler sont introduits chaud ou froid et peuvent aussi être chauffés et/ou maintenus en température pendant le traitement.
- [0109] Une extrudeuse bi-vis peut être, par exemple, une extrudeuse de type Clextral®. L'extrudeuse bi-vis comprend deux vis 204, le plus souvent parallèles, tournant à l'intérieur d'un fourreau 250. De manière avantageuse, l'extrudeuse présente un caractère modulable c'est-à-dire que la vis et le fourreau 250 sont des modules assemblés en série, et dont l'assemblage peut être modifié. Ainsi, le fourreau 250 correspond ici au réacteur adapté pour le chauffage des articles 10, 20 en vue de la dépolymérisation des polymères thermoplastiques, à titre d'exemple non limitatif (méth)acrylique, du système 1 de recyclage selon l'invention. Plus généralement, le réacteur 50 du système selon l'invention peut prendre différentes formes à condition que les flux gazeux et la température puissent être contrôlés.
- [0110] Dans l'extrudeuse, un moyen de chauffage 255 externe régulant la température du fourreau 250 est avantageusement configuré pour chauffer les premier et deuxième articles 10, 20 à recycler et porter la matrice polymérique et la résine polymérique à l'état fondu. La température dans le réacteur peut être comprise entre 50°C et 550 °C et elle peut être contrôlée au moyen de capteurs de température non représentés sur la Figure.
- [0111] La dépolymérisation peut conduire à des produits sous forme de gaz qui sont extraits hors de l'extrudeuse afin d'être traités. Les résidus solides sont quant à eux évacués par un moyen adapté 202. En particulier, le réacteur est apte à opérer en dépression ou sous flux de gaz, pour emmener le monomère qui se forme vers une unité de condensation via un moyen de collecte. Les gaz produits peuvent être dirigés via un conduit 208 vers un dispositif de récupération 260 afin d'être condensés. Le condensat

obtenu peut ensuite être collecté dans une chambre 209 prévue à cet effet.

[0112] Afin de permettre la récupération de gaz issus de la mise en œuvre du procédé 100 de recyclage, le système 200,1 adapté pour le recyclage peut comprendre un ou plusieurs dispositifs de purification. Par exemple, le système peut comprendre un dispositif de purification, non représenté sur les figures, pouvant correspondre à un système de séparation par distillation, par exemple une colonne de distillation. La colonne de distillation permet la séparation de composés en fonction de leur température d'ébullition.

[0113] Un autre type de système avantageux pour le recyclage d'un premier article 10 comportant un matériau composite à base de renfort fibreux et d'une matrice de polymère thermoplastique, de préférence (méth)acrylique, comporte un dispositif constitué de plaques creuses, chauffées par un circuit de fluide caloporteur (vapeur sous pression, huile, sels fondus). Au cours de son traitement l'article avance sur les plaques de températures croissantes dans un premier temps. Le résidu solide finit son passage dans le réacteur en passant sur des plaques qui sont à température plus basse et où l'échange de chaleur se fait depuis le résidu vers le fluide caloporteur. Le fluide caloporteur ainsi réchauffé peut alors servir à préchauffer l'article vers l'entrée du réacteur.

[0114] Ainsi, en particulier et en référence au schéma de la **Figure 4**, un système 300 de recyclage selon l'invention comporte **une enceinte 350 équipée de plaques chauffantes** 351, 352. Le système comporte en particulier deux réservoirs 312, 322 permettant de stocker respectivement le premier article 10 à recycler et le deuxième article 20 à recycler. Ces réservoirs sont connectés à l'enceinte 350 par l'intermédiaire de conduites d'acheminement 311, 321 et permettent d'y introduire lesdits articles à recycler, de préférence préalablement broyés/concassés/délaminés dans la granulométrie adaptée. Comme cela est illustré à la figure 4, le système comporte un ou plusieurs supports chauffants 352 (telle qu'une plaque chauffante) sur lesquels le deuxième article 20 à recycler est amené et configuré pour permettre la montée en température du polymère thermoplastique qui va commencer à fondre sous l'effet de la température avant de tomber sur un deuxième support chauffant 351. Alternativement et selon une configuration non illustrée, un système de recyclage selon l'invention est agencé de façon à permettre au premier article 10 à recycler de tomber sur le deuxième article 20 à recycler, ledit deuxième article à recycler ayant subi préalablement un chauffage modéré.

[0115] En outre, le système peut comporter un moyen de mise en mouvement 355 (par exemple actionné par un piston, des pales ou des griffes) agencé pour pousser le deuxième article 20 vers un deuxième support chauffant 351. Comme illustré, le deuxième support chauffant 351 (telle qu'une plaque chauffante) est agencé de façon à recevoir le premier article 10 à recycler et pour le mettre en contact avec le deuxième

article 20 à recycler au moins partiellement fondu. En outre, le deuxième support chauffant 351 est configuré de façon à permettre à la matrice polymérique de dépolymériser sous l'effet de la température. Dans l'enceinte 350, les premier et deuxième articles 10, 20 à recycler sont chauffés et les matrice et résine polymériques sont dépolymérisées grâce aux supports chauffants 351, 352 à température régulée. Le système est alors configuré pour maintenir une température suffisamment élevée pour dépolymériser les polymères thermoplastiques, de préférence (méth)acrylique. La température dans l'enceinte peut être comprise entre 50°C et 550 °C et elle peut être contrôlée au moyen de capteurs de température non représentés sur la Figure 4. Le système peut alors être agencé de façon à pousser le mélange des premier et deuxième articles 10, 20 à recycler vers un troisième support chauffant (ou de multiples étages en cascade) ou vers un moyen de séparation 381 tel qu'un tamis ou une grille permettant de séparer les résidus solides en fonction de leur diamètre. Un tel moyen de séparation peut par exemple être utilisé pour séparer les résidus de fibres 15 des autres charges pouvant être contenues dans le deuxième article 20 à recycler. En outre, le moyen de séparation 381 peut être couplé à un moyen de mise en mouvement 382 (e.g. piston, moteur) permettant d'améliorer et/ou accélérer la séparation. Les résidus solides peuvent ensuite être évacués par un moyen adapté 302.

- [0116] Dans le réacteur, les polymères, de préférence méth(acrylique), sont dépolymérisés sous l'action de la chaleur pour notamment conduire au monomère méthacrylate de méthyle, dans le cas d'articles à recycler composés de polymère thermoplastique méth(acrylique), sous forme de gaz. Les gaz produits 358 peuvent être dirigés via un conduit 359 vers un système de refroidissement 360 afin d'être condensés. Le condensat obtenu peut ensuite être collecté dans une chambre prévue à cet effet. L'enceinte ainsi que la chambre sont de préférence en dépression ou sous flux de gaz, pour emmener le monomère qui se forme vers une unité de condensation. Une unité de condensation est plus particulièrement apte à condenser le mélange de monomère de base à l'état gazeux. En outre, comme précédemment présenté en lien avec la figure 3, le réacteur est apte à opérer en dépression ou sous flux de gaz, pour emmener le monomère qui se forme vers une unité de condensation via un moyen de collecte. En particulier, les gaz produits peuvent être dirigés via un conduit 359 vers un dispositif de récupération 360 afin d'être condensés. Le condensat obtenu peut ensuite être collecté dans une chambre 309 prévue à cet effet. Afin de permettre la récupération de gaz issus de la mise en œuvre du procédé 100 de recyclage, le système 300 adapté pour le recyclage peut comprendre un ou plusieurs dispositifs de purification. Par exemple, le système peut comprendre un dispositif de purification, non représenté sur les figures, pouvant correspondre à un système de séparation par distillation, par exemple une colonne de distillation. La colonne de distillation permet la séparation de composés en

fonction de leur température d'ébullition.

- [0117] En outre, les gaz produits dans le réacteur peuvent être entraînés vers un séparateur gaz/solide tel qu'un cyclone. Un tel séparateur peut être interne ou externe au réacteur. Il peut aussi y avoir une multiplicité de séparateurs en série, internes et externes, ayant pour objectif de récupérer les particules du renfort. Ainsi, les particules solides entraînées dans la phase gaz sont filtrées/séparées soit en phase gaz avant le condenseur soit en phase liquide après le condenseur.
- [0118] Dans un troisième mode de réalisation, le système adapté pour le recyclage d'un premier article 10 comportant un matériau composite à base de renfort fibreux et d'une matrice de polymère thermoplastique (méth)acrylique, comporte un dispositif de type **mélangeur-convoyeur**, par exemple un mélangeur-convoyeur de type « Paddle Dryer ». Ce dispositif comprend un réacteur dans lequel une hélice/pale rotative est disposée. L'hélice permet donc de mélanger et d'homogénéiser un mélange d'un premier article et deuxième article à recycler. Le mélangeur-convoyeur présente l'avantage de permettre le traitement de grandes quantités de déchets/résidus solides. Il permet également un bon transfert de chaleur entre la paroi et les déchets. Un tel dispositif peut être utilisé à basse température pour sécher un solide, mais dans le cadre de l'invention, en augmentant la température, il est possible d'induire une dépolymérisation.
- [0119] Un quatrième mode de réalisation d'un système 400 de recyclage selon l'invention est illustré à la **figure 5**. Un tel système peut comprendre un dispositif de type tambour tournant dans lequel l'ensemble du réacteur est mis en rotation selon un axe longitudinal. Alternativement, le tambour est fixe et c'est une hélice/pale qui tourne (type Paddle-dryer).
- [0120] Le dispositif de type tambour tournant comporte avantageusement un réacteur 450 comprenant un orifice 403 par lequel un premier article 10 à recycler, comportant un matériau composite à base de renfort fibreux et d'une matrice de polymère thermoplastique, de préférence (méth)acrylique, peut être inséré par exemple au moyen d'un dispositif doseur 410 et d'un moyen d'acheminement 411. De même, un deuxième article 20 à recycler comportant une résine de polymère thermoplastique, de préférence (méth)acrylique, peut être inséré par exemple au moyen d'un dispositif doseur 420 et d'un moyen d'acheminement 421. Comme décrit précédemment, un réacteur d'un système selon l'invention peut prendre différentes formes à condition que les flux gazeux et la température puissent être contrôlés, ainsi un réacteur d'un système selon l'invention peut être adapté à un dispositif de type tambour tournant.
- [0121] Les premier et deuxième articles 10, 20 à recycler peuvent être sous forme de poudre, de granulé ou avoir été concassés. Dans ce mode de réalisation, l'orifice 403 est agencé pour recevoir le premier article 10 à recycler par les moyens d'acheminement 411 du

dispositif doseur 410 et le deuxième article 20 à recycler par les moyens d'acheminement 421 du dispositif doseur 420.

- [0122] Afin d'améliorer le rendement relatif à la production de monomère de base à partir des polymères thermoplastiques issus des articles 10, 20 à recycler, un système 1 conforme à l'invention peut comprendre un deuxième réacteur 480 adapté pour le chauffage modéré de l'un des articles 10, 20 à recycler. Avantageusement mais non limitativement, un tel réacteur 480 peut correspondre à une extrudeuse mono-vis ou bi-vis 200, tel que décrit en lien avec la figure 3, et comprend une ou deux vis 404 tournant à l'intérieur dudit deuxième réacteur 480.
- [0123] Dans ce mode de réalisation, le réacteur 480 comprend un orifice 401 par lequel lesdits premier et deuxième article 10, 20 à recycler peuvent être insérés par exemple via les dispositifs doseur et les moyens d'acheminement précédemment évoqués. Préférentiellement, le deuxième article 20 à recycler est introduit par l'orifice 401 du réacteur 480 et va subir un chauffage modéré au cours de son passage au sein dudit réacteur.
- [0124] A l'instar du moyen de chauffage de l'extrudeuse bi-vis 200, un moyen de chauffage 455 externe régule la température du réacteur 450 et est avantageusement configuré pour chauffer le deuxième article 20 à recycler et porter la résine polymérique à l'état fondu sans induire une dépolymérisation. La température dans le réacteur peut être comprise entre 200°C et 350 °C et elle peut également être contrôlée au moyen de capteurs de température non représentés sur la Figure.
- [0125] Un tel chauffage modéré permet avantageusement de liquéfier tout ou partie de la résine polymérique de l'article 20 à recycler de sorte que celui-ci soit acheminé au réacteur 450 sous la forme d'un mélange visqueux via un orifice 402 agencé pour permettre une communication fluide entre lesdits réacteurs 450 et 480. Ainsi, l'article 10 à recycler est préférentiellement ajouté directement après l'entrée de l'article 20 à recycler par un transport mécanique ou pneumatique, dans le réacteur 450.
- [0126] En outre, le réacteur 450 peut comprendre une source motrice (non représentée) entraînant en rotation ledit réacteur 450 autour d'un axe 451 fixe, dans le cas d'un tambour tournant, ou d'un axe 451 tournant dans le cas d'un réacteur 450 d'un mélangeur-convoyeur de type Paddle Dryer. Un tel axe 451 peut avantageusement comprendre un ou plusieurs moyens de mise en mouvement 452, ou encore un ou plusieurs éléments mélangeur, fixés le long dudit axe. Un tel moyen de mise en mouvement peut avantageusement prendre la forme d'une pale ou encore d'une hélice, présentant toute forme géométrique adaptée au mélange des articles 10, 20 à recycler. Le moyen de mise en mouvement 452 permet donc de mélanger et d'homogénéiser un mélange d'un premier article 10 et d'un deuxième article 20 à recycler.

- [0127] Un moyen de mise en mouvement approprié est choisi en fonction de la nature et de la taille des articles 10, 20 à recycler, se trouvant sous forme de poudre ou de granulés.
- [0128] Enfin, le réacteur 450 peut avantageusement comporter un moyen de chauffage 455 externe régulant la température du réacteur 450 et configuré pour chauffer les articles 10, 20 à recycler et porter la matrice polymérique de l'article 10 à recycler et la résine polymérique de l'article 20 à recycler à l'état fondu. Tel que décrit précédemment en lien avec la figure 2, le chauffage peut encore être étagé, avec une première zone de chauffage à une température modérée, suivi d'une seconde ou deuxième, et donc de multiples zones de chauffage à température croissante.
- [0129] De manière analogue au système 1 décrit en lien avec la figure 3, la dépolymérisation peut conduire à des produits sous forme de gaz qui sont extraits hors du dispositif afin d'être traités. En particulier, le réacteur 450 est apte à opérer en dépression ou sous flux de gaz, pour emmener le monomère qui se forme vers une unité de condensation via un moyen de collecte. Les gaz produits peuvent être dirigés via un conduit 408 vers un dispositif de récupération 460 afin d'être condensés. Le condensat obtenu peut ensuite être collecté dans une chambre 409 prévue à cet effet.
- [0130] Le système présenté en lien avec la figure 5 peut en outre comprendre un dispositif de purification, non représenté sur les figures, pouvant correspondre à un système de séparation par distillation, par exemple une colonne de distillation, tel que décrit en lien avec la figure 3.
- [0131] Ainsi, une fois les articles 10, 20 à recycler introduits et mis en contact dans le réacteur 450, ces derniers vont subir une dépolymérisation respectivement de leur matrice et résine polymérique. En effet, le réacteur 450 comporte également un moyen de chauffage 455, cependant ledit moyen de chauffage est avantageusement configuré pour induire une température, paramétrable, comprise entre 200°C et 1500°C et adaptée pour induire une dépolymérisation des articles 10 et 20 à recycler. Ledit chauffage pouvant également être étagé.
- [0132] Outre le fait de permettre d'homogénéiser lesdits articles 10, 20, à recycler, les moyens de mise en mouvement 452 permettent de faciliter la dépolymérisation desdits articles au sein du réacteur 450 en favorisant leur mise en contact.
- [0133] Contrairement à des systèmes connus de tambour tournant, celui-ci peut avantageusement être utilisé en l'absence de solide servant à favoriser le transfert de chaleur, ce qui est particulièrement adapté au recyclage d'articles composites.
- [0134] L'homme du métier appréciera que les moyens d'acheminement utilisés sont propres à chaque mode de réalisation d'un système de recyclage conforme à l'invention et sont ainsi adaptés notamment à l'utilisation d'un mélangeur-convoyeur de type Paddle Dryer, d'un tambour tournant ou encore d'une extrudeuse bi-vis. De même, il est prévu que chacun des modes de réalisation d'un système selon l'invention puisse comprendre

des moyens de récupération adaptés 405 des résidus ou solides issus des articles à recycler dépolymérisés.

- [0135] L'invention sera davantage illustrée par les exemples suivants. Cependant, ces exemples ne doivent en aucun cas être interprétés comme limitant la portée de la présente invention.

Exemples

- [0136] **A] Préparation des composites avec renfort fibreux à recycler**

- [0137] Deux compositions pour composite sont préparées par dissolution de perles de PMMA constituées de copolymères de méthacrylate de méthyle et d'un acrylate. De préférence on sélectionnera les acrylates parmi les acrylates de méthyle, de butyle, ou l'acrylate d'éthyle.

- [0138] Ce type de produit est commercialement disponible par exemple auprès d'Altuglas dans la gamme Altuglas® BS. Le PMMA Altuglas® ou verre acrylique, est typiquement le matériau qui répond au principe de recyclage et de circularité, car il a la particularité unique de pouvoir être dépolymérisé en méthacrylate de méthyle et de pouvoir ainsi être réintroduit dans le processus de fabrication de nouvelles résines.

- [0139] Une composition pour composite est préparée à partir de polymères recyclés. On utilise par exemple des pièces en PMMA injectées comme des feux arrière de voitures, ou encore des plaques transparentes ayant servi dans des écrans plats de téléviseurs ou d'écran d'ordinateur. Les pièces sont lavées, séchées et broyées avant d'être dissoutes dans du méthacrylate de méthyle.

- [0140] Les préparations de différents composites à recycler C1, C2, C3 illustrés dans la présente invention sont décrits ci-après.

- [0141] **Exemple 1 : Composite 1 (C1)**

- [0142] Dans cet exemple on prend des perles de PMMA constituées d'un copolymère d'acrylate de méthyle et de méthacrylate de méthyle (MAM). On dissout 100 g de perles ayant une granulométrie moyenne de 0,150 à 0,200 mm, une densité de 0,7 g/ml, une Tg (pour « *glass temperature* » selon une terminologie anglo-saxonne, et correspondant à la température de transition vitreuse) de 107 °C, dans 900 g de méthacrylate de méthyle, stabilisé à 100 mg/kg par du MEHQ (Ether mono éthylique de l'hydroquinone).

- [0143] Dans le mélange dissout, on ajoute 10 g de peroxyde de benzoyle.

- [0144] Pour la préparation du composite de l'essai, on utilise un tissu en fibre de verre de 600 g/m². Le tissu est imprégné manuellement avec la solution de PMMA/MAM. On étale la solution sur le moule au pinceau ou au rouleau, puis on applique la première couche de tissu. On dépose ensuite une nouvelle couche de solution que l'on répartit avec un rouleau qui sert aussi à éliminer les bulles, et on répète cette opération jusqu'à avoir déposé dix couches de tissu de fibre de verre. On positionne enfin un tissu

absorbant qui facilitera le démoulage. L'ensemble est placé dans une poche en plastique, qui est placée sous un vide partiel (500 mBars – soit en dépression). On chauffe ensuite le tout à 80 °C pendant 4 heures, puis on laisse refroidir à température ambiante.

[0145] Exemple 2 : Composite 2 (C2)

[0146] On reproduit l'exemple 1, mais avec 200 g de perles ayant une Tg de 110 °C, une granulométrie moyenne de 0,150 mm à 0,200 mm, une densité de 0,7 g/ml, qui sont dissouts dans 800 g de méthacrylate de méthyle. Dans le mélange on ajoute 10 g de peroxyde de benzoyle. Les autres opérations sont les mêmes que pour l'exemple 1.

[0147] Exemple 3 : Composite 3 (C3)

[0148] Dans cet exemple on utilise 100 kg de plaques de PMMA issues de la déconstruction d'écrans plats de téléviseurs et ordinateurs. Ce produit est donc la résultante de la production de plusieurs fabricants de PMMA, avec des produits s'étalant sur plusieurs années de production, et d'origines variées mais surtout asiatiques étant donnée la nature des produits déconstruits. Les plaques sélectionnées sont relativement propres, pour ne pas interférer avec l'essai, les bords sont découpés pour éliminer les traces de contamination possibles avec des adhésifs, métaux et autres polymères. Les plaques sont broyées en pièces de l'ordre du centimètre, puis lavées et séchées. Les produits sont alors dissouts dans 900 kg de Méthacrylate de méthyle. Une fois la dissolution complète, on filtre la solution pour éliminer les corps étrangers, et le polymère qui ne serait pas complètement dissout. On ajoute ensuite 10 kg de peroxyde de benzoyle. Et on produit des composites comme dans l'exemple 1, de sorte de consommer la totalité de la solution préparée.

[0149] Les composites C1, C2, C3 sont broyés pour atteindre des dimensions maximales de 2 cm.

B] Configuration des essais de dépolymérisation

[0150] 1. Equipement de test de laboratoire

[0151] Le réacteur de laboratoire est un réacteur batch de volume utile de 4,5 litres, contenant un pot en fonte d'une contenance de 1,2 litres et surmonté d'une grille amovible, et est chauffé électriquement par l'extérieur. Les vapeurs produites pendant la pyrolyse sont condensées au moyen de pièges froids montés en série. Les trois premiers pièges sont en acier inoxydable et maintenus à 5°C, 0 °C et -78 °C respectivement. Le dernier piège est en pyrex et est maintenu à -78 °C. Les gaz incondensables sont dirigés vers l'extérieur. Une fois le réacteur chargé, il est purgé sous vide et/ ou sous azote, afin d'éliminer l'oxygène moléculaire de l'enceinte. Les tests sont effectués sous un vide d'environ 2,5 kPa.

[0152] 1. Equipement de test pilote

[0153] Les tests pilotes sont effectués dans un réacteur cylindrique de 3 m de long et 0.6 m

de diamètre qui est chauffé de l'extérieur pour éviter toute condensation dans l'installation. Le chauffage pour la réaction de dépolymérisation est assuré par des soles chauffantes alimentées par un fluide caloporteur. Le produit à dépolymériser est placé sur les soles chauffantes, et s'écoule à travers l'installation. L'ensemble comprend une alimentation, une unité de condensation, un système de décharge du résidu solide, une pompe à vide. En mode continu, le système permet une alimentation de 50 kg/h. Etant donné les quantités disponibles de composites, les essais ont été effectués dans un premier temps en mode « Batch ». Dans ce mode le système d'alimentation et de soutirage de résidu ne sont pas utilisés et le lit de produits à dépolymériser est placé dans des containers rectangulaires sur les plaques chauffantes.

- [0154] Les containers sont remplis avec le produit à dépolymériser, pesés et placés dans le réacteur. Le condenseur fonctionne par aspersion des gaz de pyrolyse et est initialement chargé avec de l'eau. Le liquide de condensation recircule dans l'installation afin de maintenir un débit continu au condenseur. Au démarrage de l'installation, l'air à l'intérieur du réacteur et des périphériques est évacué à l'aide de la pompe à vide. Ensuite le réacteur est chauffé à la température voulue.
- [0155] La pyrolyse dans le réacteur pilote est effectuée à 380 °C - 425 °C, sous une pression de 2.1 kPa. Les gaz produits sont rapidement refroidis dans deux condenseurs de type colonnes d'aspersion en série. Dans le premier condenseur, les vapeurs sont refroidies en utilisant une partie du liquide condensé en pied et refroidi par eau. Au cours des essais le liquide en excès qui s'accumule dans les condenseurs est automatiquement évacué dans un bidon attaché à chaque condenseur. Les gaz sortant du premier condenseur entrent dans le second condenseur où ils sont à nouveau mis en contact avec le liquide condensé en pied du condenseur et refroidis par eau. L'eau condensée dans ce second condenseur est séparée par décantation du produit récupéré.
- [0156] A l'arrêt de la pyrolyse, le chauffage est arrêté, la pression augmentée jusqu'à la pression atmosphérique par ajout d'azote pour éviter toute oxydation pendant le refroidissement du solide.
- [0157] Après réaction, la masse de solide résiduel ainsi que les masses des liquides collectés sont mesurées pour effectuer le bilan massique.
- [0158] 1. Procédure d'échantillonnage :
- [0159] Les phases aqueuses et organiques collectées aux condenseurs laboratoire ou pilote sont décantées, séparées, et stockées dans des bidons en plastique. Des échantillons représentatifs sont collectés après homogénéisation. Avant analyse les échantillons sont stockés au froid et à l'abri de la lumière.
- [0160] **C| Essais de dépolymérisation - test de laboratoire**
- [0161] Exemple 4
- [0162] Dans le réacteur de dépolymérisation, on place 200 g de granulés de résine

Altuglas® HT121, ayant une densité de 1,19. Le produit est disponible auprès de la société Altuglas.

[0163] Exemple 5

[0164] On reproduit l'exemple 4 avec 200 g de résine Altuglas® HFI10 ayant une densité de 1,15. Le produit est disponible auprès de la société Altuglas.

[0165] On applique au réacteur une rampe de montée en température pour qu'il atteigne la température de consigne de 400 °C en 30 minutes. Au bout de 1 heure, le chauffage est arrêté et la température est ramenée à la température ambiante. On laisse le montage sous flux d'azote à pression atmosphérique, pendant 2 heures après l'interruption du chauffage. Une fois la température revenue sous les 50 °C, on peut enlever les pièges, et peser les masses de condensat.

[0166] Les produits de décomposition du polymère sont récupérés pour analyse. Un bilan matière est effectué. La masse de polymère résiduel est déterminée. Le condensat piégé dans les pièges est pesé. La différence de masse est attribuée aux pertes en produits légers dus au craquage (méthane, hydrocarbures légers, CO, CO₂...) – aussi appelés gaz incondensables.

[0167] Le condensat est analysé par chromatographie en phase gazeuse notamment.

[0168] Exemples 6 et 7.

[0169] On reproduit les exemples précédents avec 300 g de granulés.

[0170] Exemples 8 et 9

[0171] On utilise 200 g de composites des exemples 1 et 2, respectivement C1 et C2, broyés pour obtenir des éclats dont la plus grande dimension est inférieure à 2 cm. Le composite broyé est placé dans le four de dépolymérisation, et on applique le même protocole qu'aux exemples précédents.

[0172] Exemples 10 et 11

[0173] On reproduit les exemples précédents avec 300 g de composite.

[0174] Exemples 12 à 19

[0175] On effectue des mélanges mécaniques de composites et des granulés de résine. Les mélanges sont placés dans des poches en plastique, et homogénéisés par agitation, jusqu'à ce qu'on ne distingue plus d'hétérogénéité visuelle. On reproduit alors le protocole de dépolymérisation.

[0176] On constate une bonne linéarité des produits de décomposition pour les mêmes échantillons à 200 g et 300 g. Dans cette gamme, l'appareillage n'est donc pas limitant en termes de transfert de chaleur et de matière.

[0177]

[Tableaux1]

Exemple	Source de PMMA	Masse	Masse de condensat	Masse de résidu	Masse de MAM dans le condensat	Masse de MAM théorique	Gain obtenu
4	Altuglas HT121	200 g	135 g	51 g	109 g	na	na
5	Altuglas HFI 10	200 g	127 g	70 g	101 g	na	na
6	Altuglas HT121	300 g	204 g	90 g	165 g	na	na
7	Altuglas HFI 10	300 g	192 g	101 g	152 g	na	na
8	Composite 1 (C1)	200 g	51 g	145 g	39 g	na	na
9	Composite 2 (C2)	200 g	55 g	137 g	44 g	na	na
10	Composite 1 (C1)	300 g	74 g	221 g	58 g	na	na
11	Composite 2 (C2)	300 g	77 g	216 g	62 g	na	na
12	HT121 / C1	100 g/ 100 g	100 g	95 g	85 g	74 g	+ 14,9 %
13	HT121 / C2	100 g/ 100 g	103 g	90 g	87 g	76,5 g	+ 13,7 %
14	HFI 10 / C1	100 g/ 100 g	95 g	97 g	81 g	70 g	+ 15,7 %
15	HFI 10 / C2	100 g/ 100 g	98 g	96 g	83 g	72,5 g	+ 14,5 %
16	HT121 / C1	50 g/ 150 g	85 g	108 g	73 g	56,5 g	+ 29,2 %
17	HT121 / C2	50 g/ 150 g	82 g	112 g	71 g	60,25 g	+ 17,8 %

18	HFI 10 / C1	50 g/ 150 g	77 g	116 g	66 g	60 g	+ 10,0 %
19	HFI 10 / C2	50 g/ 150 g	80 g	111 g	68 g	63,75 g	+ 6,7 %

[0178] Ainsi, le recyclage conjoint d'un premier article à recycler comportant un renfort fibreux (C1,C2) et d'un deuxième article à recycler comportant une résine de polymère thermoplastique, de préférence (méth)acrylique, permet d'augmenter significativement les rendement de production de monomère de base.

[0179] Ainsi, pour les mélanges résine en granulé / composite, on constate que la masse de produit dépolymérisé (condensat) est plus élevée que la simple addition des masses issus des corps purs. On constate par ailleurs, que la quantité de MAM récupérée est plus élevée que la simple addition des masses de MAM issue des corps purs, pour des expérimentations effectuées dans les mêmes limites de temps. La qualité du produit récupéré est donc supérieure pour une productivité supérieure lorsque l'on réalise des mélanges de composites et de PMMA de grades injection ou extrusion. Ainsi, il y a bien une augmentation de la masse de monomère de base récupérée en utilisant un procédé selon l'invention en comparaison à une masse de monomère de base récupéré avec les techniques de l'art antérieur.

C] Essais de dépolymérisation - test pilotes

[0180] Exemples Pilotes 20 à 23

[0181] Dans les containers métalliques on place environ 20 kg de composite broyé ou de granulés de PMMA de type VM100 disponibles chez Altuglas, ou un mélange mécanique des deux produits.

[0182] [Tableaux2]

Exemple	Source de PMMA	Masse	Masse de condensat	Masse de résidu	Masse de MAM dans le condensat	Masse de MAM théorique	Gain obtenu
20	Altuglas VM100	20 kg	15,1 kg	4,7 kg	11,9 kg	na	na
21	Composite 3 (C3)	20 kg	5,1 kg	14,3 kg	3,9k g	na	na
22	VM100 / C3	10 kg/ 10 kg	11,0 kg	8,3kg	8,9 kg	7,9 kg	+ 12,7 %
23	VM100 / C3	5 kg/ 15 kg	8,6 kg	11,0 kg	7,3 kg	5,9 kg	+ 23,7

- [0183] Dans les tests pilote également il est possible d'observer un gain significatif du rendement de production de monomère de base.
- [0184] Ainsi, la présente invention propose une solution simple et efficace pour une augmentation du rendement global de production de monomère de base lors d'un recyclage d'article composite, en particulier dans le cas d'un premier article comportant un renfort fibreux et présentant un faible rendement de production de monomère. Un procédé selon l'invention permet de réaliser un recyclage d'articles comprenant un matériau composite dont l'empreinte carbone est diminuée et est donc plus respectueux de l'environnement.

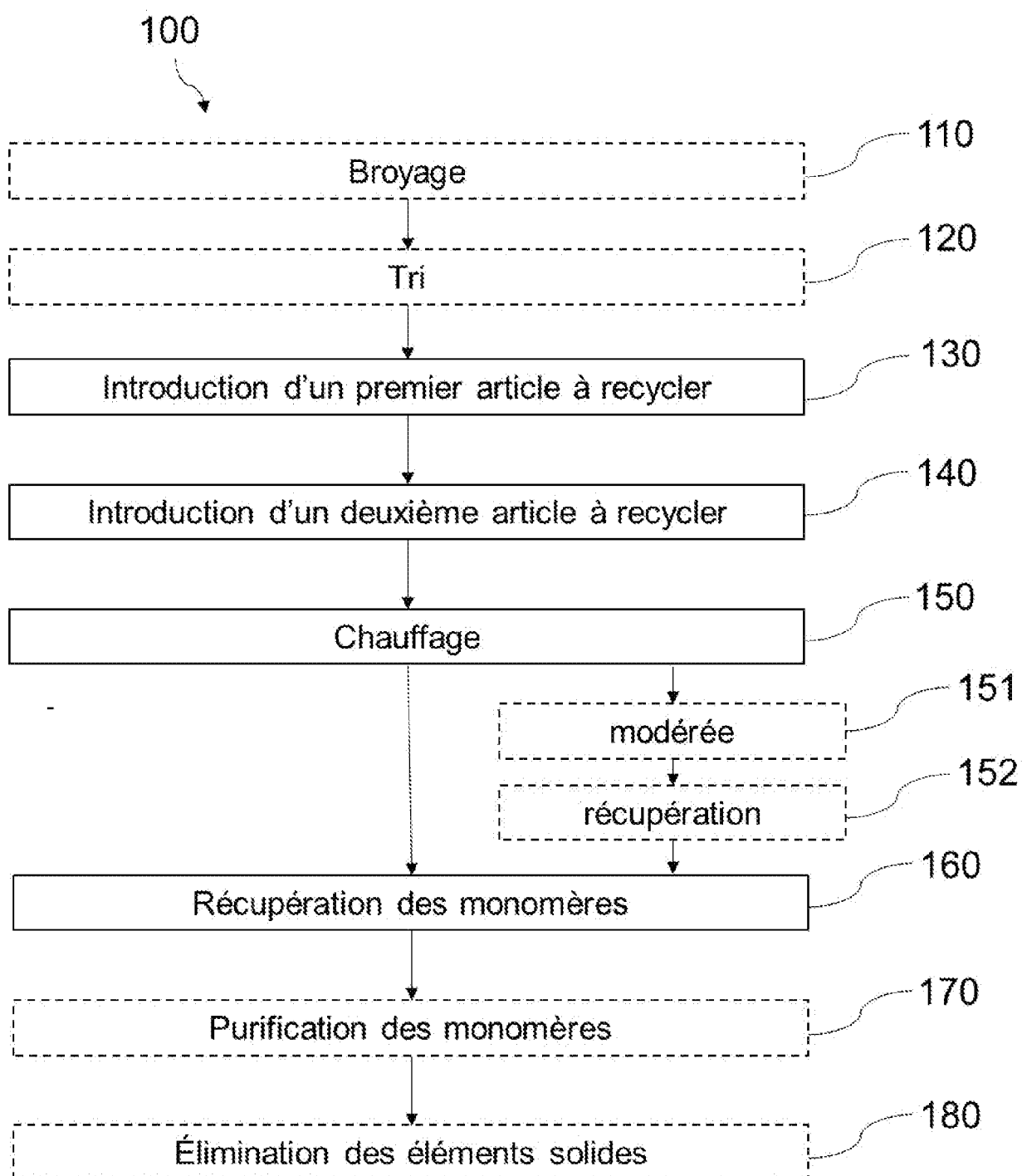
Revendications

- [Revendication 1] Procédé de recyclage (100) d'un premier article (10) à recycler comportant un matériau composite à base de renfort fibreux et d'une matrice de polymère thermoplastique, de préférence (méth)acrylique, caractérisé en ce que ledit procédé de recyclage comprend les étapes suivantes :
- introduction (130) du premier article (10) dans un système (1) adapté pour le recyclage de polymère thermoplastique,
 - introduction (140), dans le système (1) adapté pour le recyclage de polymère thermoplastique, d'un deuxième article (20) à recycler comportant une résine de polymère thermoplastique, de préférence (méth)acrylique, et ne comportant pas de renfort fibreux,
 - chauffage (150) des articles (10,20) à recycler à une température donnée, dans ledit système (1) adapté pour le recyclage de polymère thermoplastique, afin de dépolymériser les polymères thermoplastiques, de préférence (méth)acrylique, et former des monomères de base desdits polymères thermoplastiques, et
 - récupération (160) des monomères de base constitutifs desdits polymères thermoplastiques.
- [Revendication 2] Procédé de recyclage (100) selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de purification (170) des monomères de base préalablement récupérés.
- [Revendication 3] Procédé de recyclage (100) selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'élimination (180) des éléments solides produits lors de l'étape de chauffage des premier et deuxième articles (10, 20) à recycler.
- [Revendication 4] Procédé de recyclage (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la matrice de polymère thermoplastique du premier article (10) est une matrice de poly(méthacrylate de méthyle).
- [Revendication 5] Procédé de recyclage (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le premier article (10) à recycler et le deuxième article (20) à recycler sont introduits à un ratio massique compris entre 0,1 et 1,5, de préférence à un ratio compris entre 0,1 et 0,5, de façon plus préférée à un ratio compris entre 0,2 et 0,4.
- [Revendication 6] Procédé de recyclage (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le premier article (10) à recycler

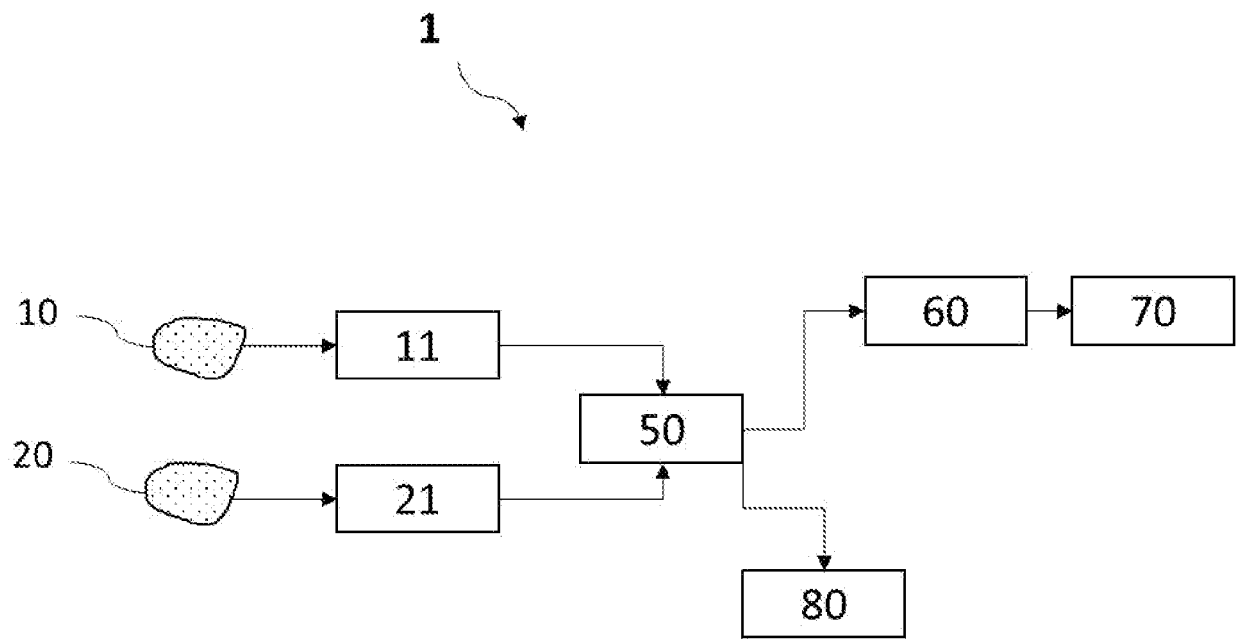
- présente un pourcentage massique de renfort fibreux supérieur à 30 %, de préférence supérieur à 50 %, de façon plus préférée supérieur à 70 %.
- [Revendication 7] Procédé de recyclage (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le deuxième article (20) se présente sous la forme d'un sirop à température ambiante et présente un pourcentage massique en monomère thermoplastique, de préférence en monomère (méth)acrylique équivalent supérieur à 80 %, de préférence supérieur à 90 %, de préférence supérieur à 95 %.
- [Revendication 8] Procédé de recyclage (100) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le deuxième article (20) à recycler présente un pourcentage massique en monomère thermoplastique, de préférence en monomère (méth)acrylique équivalent, inférieur à 95 %, préférentiellement inférieur à 90%.
- [Revendication 9] Procédé de recyclage (100) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le deuxième article à recycler présente un pourcentage massique en monomère méthacrylate de méthyle équivalent inférieur à 95 %, préférentiellement inférieur à 90%.
- [Revendication 10] Procédé de recyclage (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le système (1) adapté pour le recyclage de résine polymère thermoplastique est sélectionné parmi :
- un système de dépolymérisation en extrudeuse et/ou convoyeur,
 - un système de dépolymérisation en tambour tournant, et
 - un système de dépolymérisation sur plaques chauffantes.
- [Revendication 11] Procédé de recyclage (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, lors de l'étape de chauffage, les premier et deuxième articles (10, 20) à recycler sont chauffés à une température comprise entre 200°C et 1500°C, de préférence à une température comprise entre 300°C et 600°C.
- [Revendication 12] Procédé de recyclage (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte en outre un chauffage modéré (151) des polymères thermoplastiques, de préférence (méth)acrylique, de façon à les liquéfier au moins en partie.
- [Revendication 13] Procédé de recyclage (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit procédé comprend une récupération (152) du renfort fibreux du premier article (10) à recycler, ladite récupération étant réalisée par l'un au moins des procédés suivants : la centrifugation, l'égouttage, l'essorage, le pressage, le filtrage, le tamisage et/ou le cyclonage.

- [Revendication 14] Système (1) de recyclage d'un premier article (10) à recycler comportant un matériau composite à base de renfort fibreux et d'une matrice de polymère thermoplastique, de préférence (méth)acrylique, ledit système (1) étant caractérisé en ce qu'il comprend :
- un moyen d'acheminement (11) dudit premier article (10) à recycler,
 - un moyen d'acheminement (21) d'un deuxième article (20) à recycler comportant une résine de polymère thermoplastique, de préférence (méth)acrylique, et ne comportant pas de renfort fibreux, et
 - un réacteur (50) adapté pour le chauffage des articles (10,20) à recycler et pour la dépolymérisation des polymères thermoplastiques, de préférence (méth)acrylique, et la formation de monomères de base desdits polymères thermoplastiques.
- [Revendication 15] Système (1) de recyclage selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comprend un deuxième réacteur (480) adapté pour le chauffage modéré d'un des articles (10, 20) à recycler, de préférence du deuxième article (20) à recycler, ledit deuxième réacteur (480) comprenant une ouverture (402) agencée pour communiquer fluidiquement avec le premier réacteur (450).
- [Revendication 16] Système (1) de recyclage selon les revendications 14 ou 15, caractérisé en ce qu'il comprend un moyen de récupération (60) de monomères de base constitutifs des polymères thermoplastiques.
- [Revendication 17] Système (1) de recyclage selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisé en ce qu'il comprend un moyen de mise en mouvement (404, 452) desdits premier et deuxième articles à recycler.

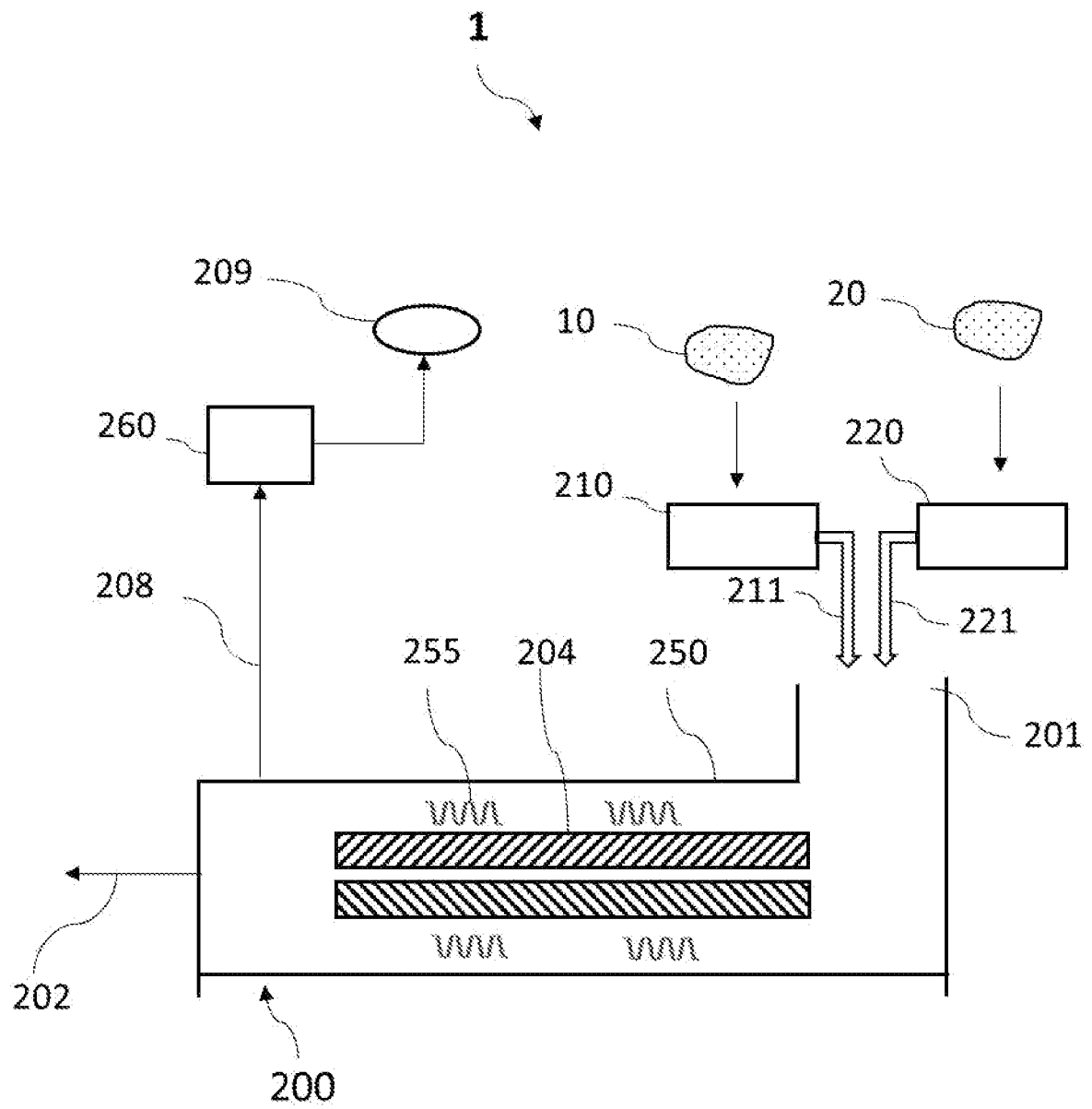
[Fig. 1]



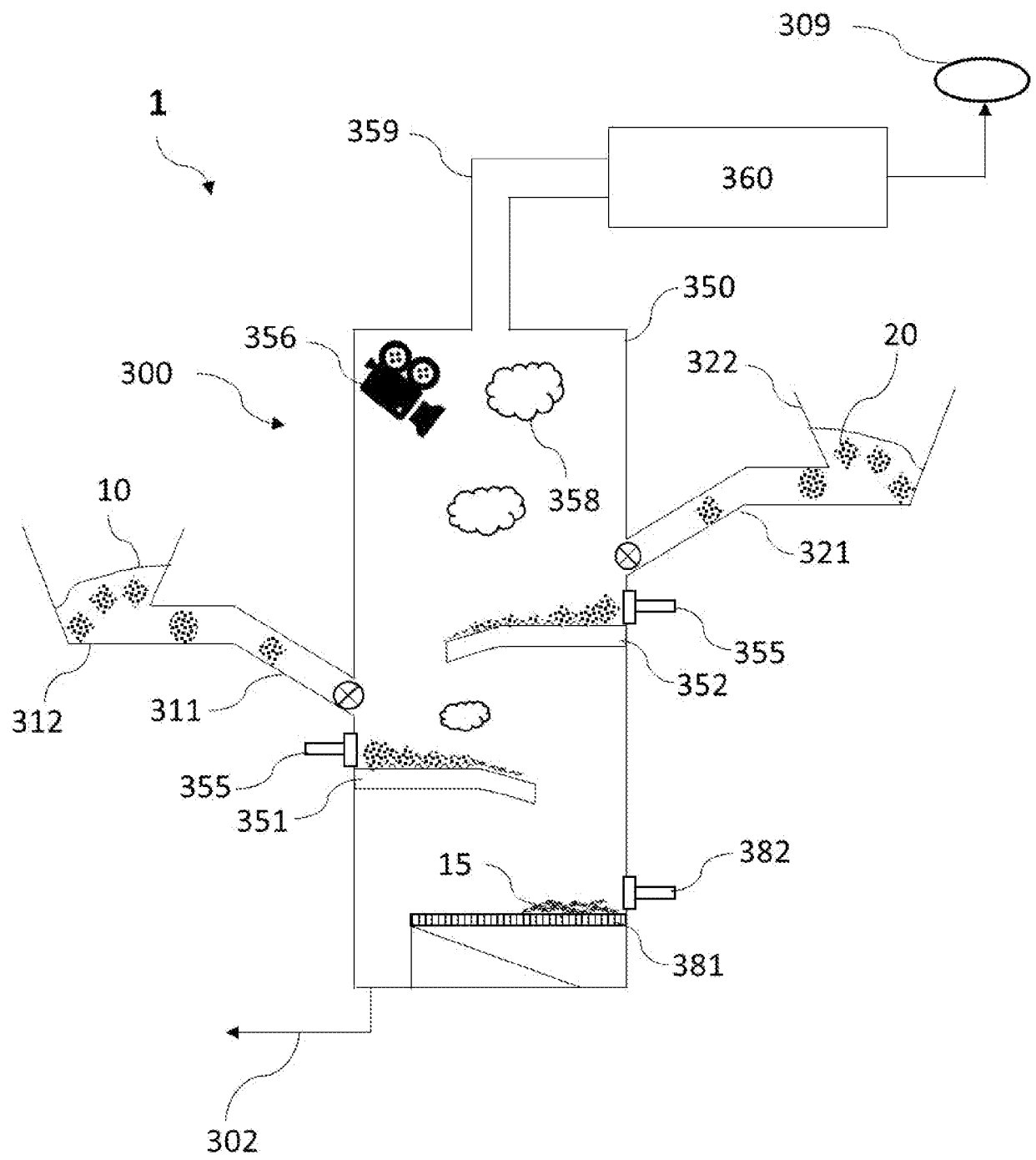
[Fig. 2]



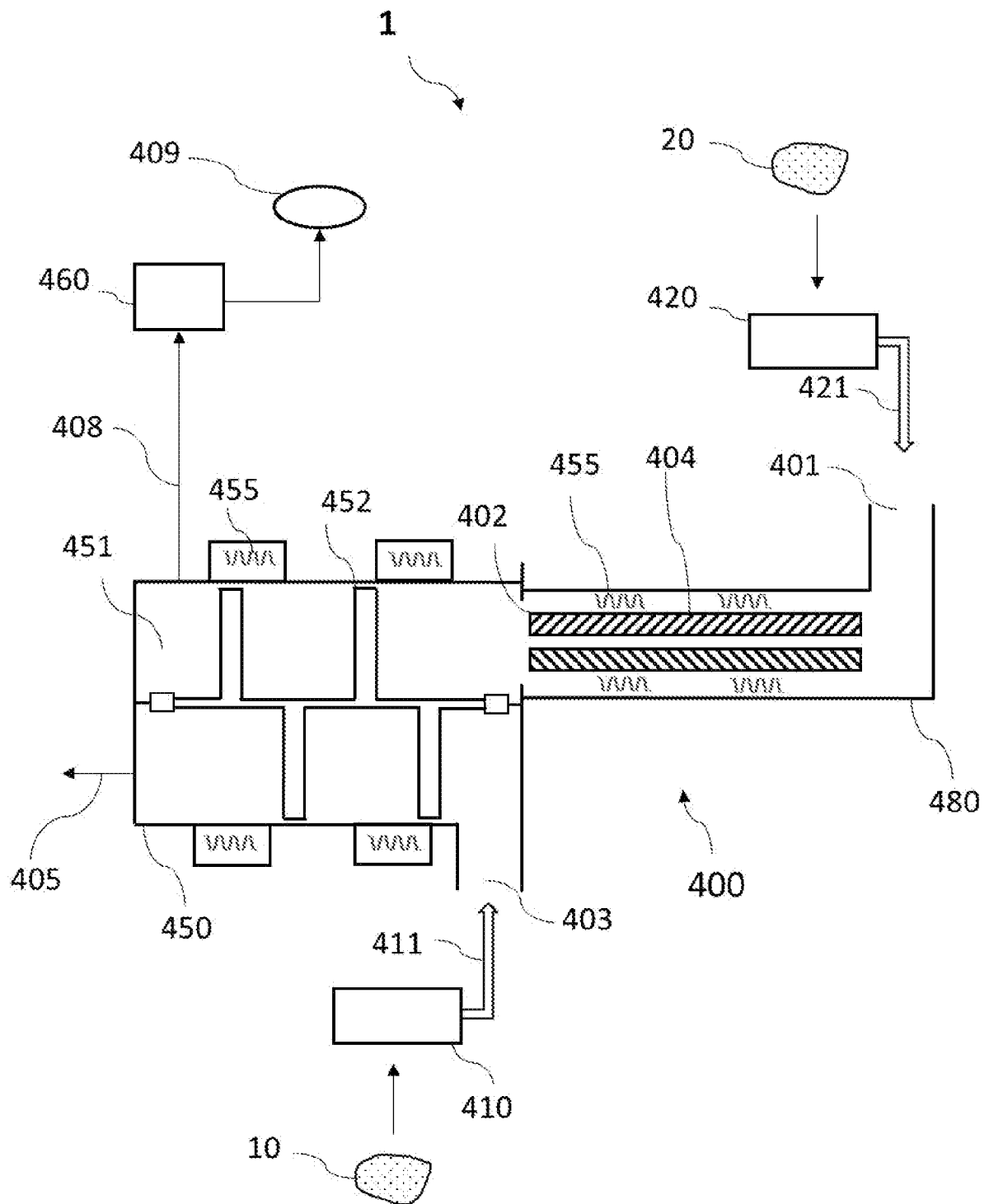
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 872831
FR 1910659

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	DE 41 20 693 A1 (BAYER AG [DE]) 24 décembre 1992 (1992-12-24) * colonne 4, ligne 50 - colonne 5, ligne 14 * * colonne 5, ligne 67 - colonne 6, ligne 11 * * colonne 6, ligne 36 - ligne 57; revendications 1-3 *	1,14	C08J11/06 B29B17/02 C08L33/12
A	WO 2015/177580 A2 (JÄGER INVEST KERESKEDELMI SZOLGÁLTATÓ ÉS INGATLANHASZNOSÍTÓ KFT [HU]) 26 novembre 2015 (2015-11-26) * page 1, ligne 6 - ligne 7 * * page 12, ligne 29 - ligne 34; revendications 1-3 *	1-17	
A	WO 2014/135815 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 12 septembre 2014 (2014-09-12) * alinéas [0133] - [0138], [0148]; revendication 1 *	1-17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
4 février 2020		Magrizos, Simeon	
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	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1910659 FA 872831**

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 **04-02-2020**
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
DE 4120693 A1	24-12-1992	DE 4120693 A1	24-12-1992
		WO 9300396 A1	07-01-1993

WO 2015177580 A2	26-11-2015	CA 2949927 A1	26-11-2015
		EP 3145995 A2	29-03-2017
		US 2017174883 A1	22-06-2017
		WO 2015177580 A2	26-11-2015

WO 2014135815 A1	12-09-2014	EP 2964692 A1	13-01-2016
		ES 2712733 T3	14-05-2019
		FR 3002940 A1	12-09-2014
		JP 6563341 B2	21-08-2019
		JP 2016512269 A	25-04-2016
		US 2016017138 A1	21-01-2016
		WO 2014135815 A1	12-09-2014
