

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 octobre 2019 (31.10.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/207259 A1

(51) Classification internationale des brevets :

B29B 17/02 (2006.01) B29K 105/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2019/050985

(22) Date de dépôt international :

26 avril 2019 (26.04.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1853711 27 avril 2018 (27.04.2018) FR

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR] ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 Colombes (FR).

(72) Inventeur : **DUBOIS, Jean-Luc** ; 190 Rue du Coteau, 69390 Millery (FR).

(74) Mandataire : **SENF, Holger** ; Arkema France, 420, rue d'Estienne d'Orves, 92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title: METHOD FOR RECYCLING COMPOSITE MATERIALS WITH AN IMPROVED ENERGY BALANCE

(54) Titre : PROCEDE DE RECYCLAGE DE COMPOSITE A BILAN ENERGETIQUE AMELIORE

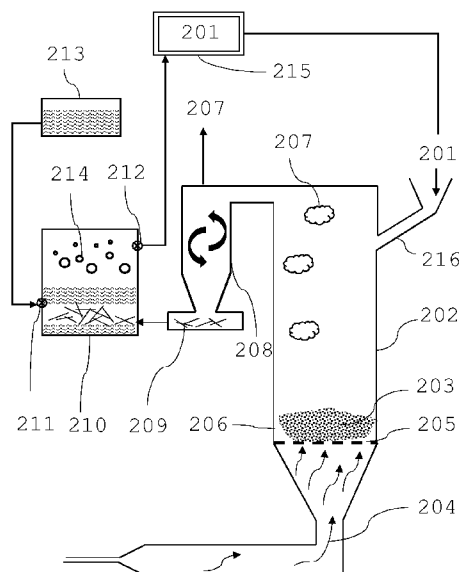


FIG. 2

(57) Abstract: The invention relates to a method for recycling objects comprising a composite material, the material comprising a polymer matrix and a reinforcement, said method being characterised in that it comprises the following steps: introducing the object into a reactor for heating the object; heating the object in the reactor to a given temperature in order to destructure the polymer matrix; separating the reinforcement from the destructured polymer matrix; and bringing the reinforcement into contact with a first heat transfer means in order to recover the heat. The invention also relates to a system for recycling an object made of a composite material.

(57) Abrégé : Procédé de recyclage d'articles comportant un matériau composite, le matériau comprenant une matrice polymère et un renfort, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes : - introduction de l'article dans un réacteur adapté pour le chauffage de l'article, - chauffage de l'article dans le réacteur à une température donnée, afin de déstructurer la matrice polymère, - séparation du renfort de la matrice polymère déstructurée, et - mise en contact du renfort avec un premier moyen de transfert de chaleur afin de récupérer de la chaleur. Un système de recyclage d'un article en matériau composite est divulgué.



WO 2019/207259 A1

PROCEDE DE RECYCLAGE DE COMPOSITE A BILAN ENERGETIQUE AMELIORE**[Domaine Technique]**

[0001] La présente invention concerne de manière générale le
5 recyclage d'articles en matériau composite, plus particulièrement
un procédé de recyclage de matériau composite avec un bilan
énergétique amélioré.

[0002] L'invention est utile dans tous les secteurs de l'industrie
confrontés aux problématiques de recyclage de déchets composites
10 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.

[Art Antérieur]

15 [0003] Un matériau composite (aussi appelé « composite » par
raccourci) est 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)
20 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 TiO_2 ... Optionnellement, le matériau
composite comporte aussi des additifs. Ces matériaux sont par
25 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.

[0004] Le recyclage d'articles comprenant un composite à base
d'une matrice en polymère ou composite polymère peut être réalisé
30 suivant plusieurs méthodes. Ces méthodes impliquent généralement
la dégradation thermique du polymère, c'est-à-dire que l'action
de la chaleur ou d'une élévation de température du polymère cause
la perte des propriétés mécaniques et physiques du polymère.

[0005] On connaît la pyrolyse qui est un procédé thermique
35 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 charbonneux. 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 un bilan énergétique médiocre.

[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 son bilan énergétique. Dans les deux cas, à l'issue de la dépolymérisation/gazéification, le solide constituant le renfort est évacué, et la chaleur qu'il a accumulée est perdue. La chaleur perdue est d'autant plus importante que la masse de matière non dépolymérisable/gazéifiable est importante.

[0007] Le traitement chimique d'un article en composite par solvolysse est également une méthode de recyclage connue. Elle consiste à traiter le matériau composite de l'article avec un solvant adapté pour permettre la dépolymérisation de la matrice

en polymère. Elle peut être réalisée à des températures inférieures à 200°C, ou dans des conditions supercritiques avec des températures supérieures à 200°C et à des pressions élevées (supérieures à 200 bars). La solvololyse peut être vue comme un
5 « désassemblage » du matériau composite résultant d'une part en une fraction inorganique comprenant notamment le renfort du matériau composite, et d'autre part en une solution liquide comprenant les produits issus de la dépolymérisation et le solvant. A l'issue du procédé de solvololyse, le renfort et la
10 solution de polymère peuvent être valorisés.

[0008] Il apparaît que les méthodes connues de recyclage d'articles comprenant un matériau composite font intervenir diverses étapes de chauffage qui peuvent, par exemple, consister à chauffer un solvant en vue d'une solvololyse, ou, à chauffer un
15 gaz pour fluidiser un lit de sable, ou à chauffer un réacteur pour induire une pyrolyse. Ces diverses étapes de chauffage requièrent l'apport d'énergie sous forme de chaleur, et une conséquence indésirable est la consommation d'une partie importante de l'énergie pour chauffer des renforts fibreux et
20 charges minérales (ou tout autre matériau non dépolymérisable/gazéifiable) contenus dans les composites. En effet, les matériaux composites peuvent comporter jusqu'à 70 % en poids, voire plus, de composés solides non dépolymérisables constitutifs du renfort fibreux, tels que des fibres de verre par
25 exemple. La quantité d'énergie consacrée au chauffage de ces composés solides non dépolymérisable doit donc être vue comme une perte dans le bilan énergétique de l'opération.

[0009] D'un point de vue énergétique et environnemental, dès lors, il est souhaitable de pouvoir disposer d'une méthode de recyclage
30 permettant une amélioration du bilan énergétique.

[0010] Le document EP2752445A1 décrit un procédé et un dispositif de recyclage de matériau composite comprenant une matrice polymère et un renfort de fibres de carbone. L'objectif de ce document est de ne pas détériorer les fibres de carbone lors du
35 recyclage du matériau composite afin de pouvoir les recycler dans des procédés de fabrication de non tissés. L'article composite à

recycler est introduit dans un réacteur dans lequel il est chauffé afin de déstructurer la matrice polymère.

[0011] Le document

[0012] Le document JP3899563 décrit le recyclage d'un matériau composite à de matrice polymère et d'un renfort fibreux en fibres de verre. Pour cela, le matériau à recycler est introduit dans un réacteur et chauffé à une température inférieure à la température de fusion des fibres de verre jusqu'à ce que la combustion de matière organique progresse et que la quantité de carbone résiduel diminue.

[0013] Le document WO2017/178681 décrit un procédé de recyclage de matériau composite comprenant un renfort fibreux en fibres de carbone et/ou en fibres de verre. Le matériau composite est introduit dans un réacteur horizontal qui comprend 3 zones indépendantes et séparées les unes des autres par des portes de séparation.

[0014] Le document DE102007026748 décrit un procédé et un appareil pour le recyclage en continu de matériau composite renforcé en fibres de carbone. Pour cela, le matériau est convoyé dans un réacteur tunnel comprenant une chambre de préchauffage, une chambre de pyrolyse et une chambre de réchauffage.

[Problème technique]

[0015] L'invention a donc pour but de remédier à au moins un des inconvénients précités de l'art antérieur.

[0016] L'invention vise notamment à proposer une solution simple et efficace pour dépolymériser un polymère constitutif d'un article en matériau composite, permettant d'améliorer le bilan énergétique et notamment de récupérer la quantité de chaleur absorbée par le matériau fibreux, solide, non dépolymérisable.

[Brève description de l'invention]

[0017] A cet effet, un premier aspect de l'invention propose un procédé de recyclage d'un article comportant un matériau composite, ledit matériau composite comprenant une matrice

polymère et un renfort, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- introduction de l'article dans un réacteur adapté pour le chauffage de l'article,
- 5 - chauffage de l'article dans le réacteur à une température donnée, afin de déstructurer la matrice polymère,
- séparation du renfort de la matrice polymère déstructurée, et
- mise en contact du renfort avec un premier moyen de transfert de chaleur afin de récupérer de la chaleur.

10 [0018] Ainsi, il est possible de transférer la chaleur sensible accumulée dans le renfort, en vue d'une réutilisation de cette chaleur. Cette chaleur doit en outre pouvoir être récupérée à un ou plusieurs niveaux thermiques pour pouvoir la valoriser dans des opérations aval de purification du monomère obtenu ou amont
15 de séchage de matériaux. Ainsi, le procédé permet de réaliser un recyclage d'articles comprenant un matériau composite dont l'empreinte carbone est diminuée. Le procédé selon l'invention est donc plus respectueux de l'environnement.

[0019] En outre, le procédé selon l'invention est particulièrement
20 avantageux pour des composites contenant plus de 40 % en poids de renfort et de préférence pour des composites contenant plus de 50 % en poids de renfort et plus de préférence pour des composites contenant plus de 60 % en poids de renfort et avantageusement pour des composites contenant plus de 70 % en poids de renfort.

25

[0020] **Selon d'autres caractéristiques optionnelles du procédé :**

- l'introduction de l'article dans le réacteur est réalisée par l'intermédiaire d'une vis sans fin, d'un tapis convoyeur, d'une trémie ou d'un module doseur ;
- 30 - l'article est chauffé à une température comprise entre 200°C et 1500°C,
- la séparation du renfort est réalisée par l'un au moins des procédés suivants : la centrifugation, l'égouttage, l'essorage, le pressage, le filtrage, le tamisage et/ou le
35 cyclonage ;

- le premier moyen de transfert de chaleur est un échangeur de chaleur à contact direct entre le renfort et un fluide caloporteur ;
- le premier moyen de transfert de chaleur est un dispositif d'immersion dans le fluide caloporteur ou d'aspersion du fluide caloporteur ;
- le premier moyen de transfert de chaleur est un échangeur de chaleur à contact indirect entre le renfort et un fluide caloporteur ;
- un agent de protection est ajouté au renfort ;
- la chaleur récupérée est utilisée dans le procédé de recyclage d'articles en complément d'un apport de chaleur par une source de chaleur externe ;
- la chaleur récupérée est utilisée pour préchauffer l'article avant son introduction dans le réacteur ;
- le procédé comprend en outre une étape consistant à mettre en contact le renfort avec un second moyen de transfert de chaleur afin de récupérer de la chaleur additionnelle, après la récupération de chaleur par mise en contact du renfort avec le premier moyen de transfert de chaleur ;
- la matrice polymère comporte du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ;
- une partie de la matrice déstructurée est réintroduite dans le réacteur après la séparation d'avec le renfort. Cela peut permettre d'une part une déstructuration plus rapide de la matrice des articles suivants et d'autre part d'améliorer le recyclage de la matrice réintroduite.

[0021] L'invention porte également sur un système de recyclage d'un article comportant un matériau composite comprenant une matrice polymère et un renfort, ledit système étant caractérisé en ce qu'il comprend :

- un moyen d'acheminement dudit article,
- un réacteur adapté pour le chauffage dudit article en vue de la déstructuration de sa matrice polymère,

- un moyen de séparation du renfort de la matrice polymère déstructurée, et
- un premier moyen de transfert de chaleur adapté pour récupérer de la chaleur à partir du renfort.

5

[0022] Le système de recyclage selon l'invention peut en outre comporter un second moyen de transfert de chaleur apte à récupérer de la chaleur additionnelle à partir du renfort.

10 [0023] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description suivante, faite à titre illustratif et non limitatif en référence aux Figures annexées qui représentent :

- la Figure 1, un diagramme d'étapes du procédé de recyclage
15 selon un mode de réalisation,
- la Figure 2, un schéma montrant un exemple de transfert de chaleur par un échangeur de chaleur à contact direct,
- la Figure 3, un schéma d'un échangeur de chaleur de type à plaques, et
- 20 - la Figure 4, un diagramme d'étapes du procédé de recyclage selon un autre mode de réalisation.

[Description de l'invention]

[0024] Dans la suite de la description, on entend par
25 « monomère », une molécule qui peut subir une polymérisation.

[0025] Le terme « polymérisation » tel qu'utilisé se rapporte au procédé de transformation d'un monomère ou d'un mélange de monomères en un polymère.

[0026] On entend par « polymère », soit un copolymère soit un
30 homopolymère. Un « copolymère » est un polymère regroupant plusieurs unités monomères différentes et un « homopolymère » est un polymère regroupant des unités monomères identiques.

[0027] Le terme « dépolymérisation » tel qu'utilisé se rapporte au procédé de transformation d'un polymère en un ou plusieurs
35 monomère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) de masse

moléculaire réduite par rapport à la masse moléculaire du polymère initial.

[0028] On entend par « polymère de masse réduite » un polymère dont la masse moléculaire moyenne en poids est inférieure à la
5 masse moléculaire moyenne en poids du polymère initial, constitutif de la matrice. La masse moléculaire moyenne en masse peut être mesurée par chromatographie d'exclusion stérique.

[0029] On entend par « polymère thermoplastique » ou « thermoplastique », un polymère qui, de manière répétée, peut
10 être ramolli ou fondu sous l'action de la chaleur et qui adopte de nouvelle forme 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
15 polyéthylène téréphtalate (PET) ou encore le polychlorure de vinyle (PVC) utilisés notamment pour la production de bouteilles en plastique ; 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
20 matière plastique reste élevée.

[0030] On entend par « polymère thermodurcissable » une matière plastique qui se transforme de manière irréversible par polymérisation en un réseau polymère insoluble.

[0031] On entend par « polymère (méth)acrylique », un homopolymère
25 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
30 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
35 méthacrylate de méthyle.

[0032] Le terme « PMMA », au sens de l'invention, désigne des homo- et copolymères 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

5 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.

10 [0033] 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.

[0034] On entend par « matrice polymère » une matière solide servant de liant. La « matrice » comporte des polymères et/ou des

15 oligomères. Ainsi, une « matrice de polymère (méth)acrylique », se rapporte à tout type de composés, 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 10 % en poids, de préférence

20 moins de 5 % en poids, d'autres monomères non acryliques, choisis par exemple dans le groupe suivant : butadiène, isoprène, styrène, styrène substitué tel que l' α -méthylstyrène ou le tert-butylstyrène, cyclosiloxanes, vinylnaphthalènes et vinylpyridines.

25 [0035] 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 fibreux.

[0036] Par « renfort » on entend un matériau solide non

30 dépolymérisable ou gazéifiable tel qu'un « renfort fibreux » ou une « charge minérale » qui restent en fin de traitement.

[0037] 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

35 sous la forme de bandes, nappes, tresses, mèches ou pièces.

[0038] Par « charges minérales » on entend toutes charges pulvérulentes par exemple du quartz, du marbre, de la silice, de l'hydroxyde d'aluminium, du TiO_2 .

[0039] On entend par « déstructuration », un procédé selon lequel le polymère de la matrice d'un matériau composite est traité pour conduire à un mélange à l'état fondu et/ou à un mélange gazeux, permettant ainsi de libérer le renfort fibreux. La déstructuration peut se traduire par la dépolymérisation qui est un processus dans lequel le polymère de la matrice est fragmenté pour conduire à un mélange à l'état fondu et/ou à un mélange sous forme de gaz. La fragmentation du polymère peut notamment conduire au monomère de base du polymère.

[0040] Par « échangeur de chaleur » on entend un système permettant de transférer de la chaleur entre un premier élément et un second élément, le premier élément ayant une température plus élevée que le second élément.

[0041] Par « échangeur de chaleur à contact direct », on entend un échangeur sans paroi de séparation entre le premier et le second élément.

[0042] Par « échangeur de chaleur à contact indirect », on entend un échangeur dans lequel le premier élément n'est pas en contact avec le second élément, par exemple dans lequel le renfort chaud n'est pas en contact intime avec le fluide.

[0043] 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 %.

[0044] 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.

[0045] L'invention concerne un **procédé de recyclage d'un article en matériau composite**. Le matériau composite de l'article à recycler comprend au moins une matrice en polymère et un renfort.

[0046] La matrice en polymère peut être une matrice en polymère thermodurcissable ou en polymère thermoplastique.

[0047] Les polymères thermodurcissables ou thermodurcis sont des polymères ayant une structure tridimensionnelle réticulée. Les polymères thermodurcis sont mis en forme à chaud et se réticulent selon la forme voulue. Une fois la forme du polymère
5 thermodurcissable fixée et refroidie, elle ne peut plus être modifiée sous l'action de la chaleur. Des polymères thermodurcissables sont par exemple : les polyesters insaturés, les polyimides, les polyuréthanes ou les esters vinyliques qui peuvent être époxydique ou phénolique.

10 [0048] Les matrices à base de polymère thermoplastiques sont généralement préférées car elles sont thermoformables et plus aisément recyclables. A titre d'exemples non limitatifs, la matrice en polymère thermoplastique peut être à base d'un homo- et copolymère d'oléfinés tels que les copolymères acrylonitrile-
15 butadiène-styrène, les copolymères styrène-butadiène-méthacrylate d'alkyle (ou SBM); le polyéthylène, le polypropylène, le polybutadiène et le polybutylène; les homo- et copolymères acryliques et les polyméthacrylates d'alkyles tels que le poly(méthacrylate de méthyle) ; les homo- et copolyamides
20 ; les polycarbonates ; les polyesters dont le poly(téréphtalate d'éthylène) et le poly(téréphtalate de butylène) ; les polyéthers tels que le poly(phénylène éther), le poly(oxyméthylène), le poly(oxyéthylène) ou poly(éthylène glycol) et le poly(oxypropylène) ; le polystyrène ; les copolymères de styrène
25 et d'anhydride maléique ; le poly(chlorure de vinyle); les polymères fluorés tels que le poly(fluorure de vinylidène), le polytétrafluorure d'éthylène et le polychlorotrifluoro-éthylène ; les caoutchoucs naturels ou synthétiques ; les polyuréthanes thermoplastiques ; les polyaryl éther cétones (PAEK) tels que la
30 polyétheréthercétone (PEEK) et la polyéther cétone cétone (PEKK) ; le polyétherimide ; la polysulfone le poly(sulfure de phénylène) ; l'acétate de cellulose ; le poly(acétate de vinyle) ; ou un mélange de deux ou plusieurs de ces polymères.

[0049] En particulier, la matrice en polymère thermoplastique peut
35 être une résine en poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA).

[0050] Dans le matériau composite, la matrice en polymère thermoplastique est intimement liée au renfort. Le renfort peut être vu comme une armature, souvent à base de fibres de verre ou de carbone. Par exemple, le renfort peut être un tissu, des voiles, des feutres ou un matériau fibreux à base par exemple de fibres de verre, de fibres de carbone ou de fibres de basalte. En particulier, le matériau composite de l'article à recycler est à base de PMMA et de matériaux fibreux.

[0051] Lors du recyclage d'un article comprenant un matériau composite, la matrice en polymère est déstructurée ou dépolymérisée.

[0052] Le recyclage de l'article comprenant un matériau composite, et plus particulièrement la déstructuration du matériau composite, peut être réalisé par des méthodes telle que : la pyrolyse, la pyrolyse à haute température, le traitement thermique en réacteur à lit fluidisé, le traitement thermique en extrudeuse ou convoyeur, le traitement thermique en four tournant, la pyrolyse en lit agité mécaniquement, la pyrolyse en bain de sels fondus ou la dépolymérisation par solvolysé incluant une montée en température.

[0053] La **Figure 1** montre un diagramme d'étapes du procédé de recyclage d'un article selon un premier mode de réalisation. Ce recyclage peut être vu comme un procédé dans lequel la matrice polymère du composite est convertie pour donner des résidus à l'état fondu et/ou des résidus à l'état gazeux, et dans lequel un résidu solide, comprenant le renfort, est produit. Pour cela, dans une étape **110**, l'article à recycler est introduit dans un réacteur adapté pour le recyclage de polymère. Puis, l'article est chauffé dans une étape **120** à l'aide d'un moyen de chauffage adéquat. Par exemple, le chauffage peut être réalisé par un lit de plomb fondu, un lit fluidisé (par exemple de sable), 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...La surface chaude peut être chauffée par différents moyens :

chauffage électrique direct, chauffage par fluide caloporteur (vapeur d'eau, huile, sels fondus...). Le chauffage de l'article est réalisé à une température donnée permettant la déstructuration du composite et conduisant à au moins un résidu à l'état fondu et/ou un résidu à l'état gazeux. Le chauffage peut par exemple être réalisé à une température comprise entre 200°C et 1500°C, de préférence entre 200°C et 600 °C, de manière plus préférée entre 200°C et 500 °C et de manière encore plus préférée entre 300°C et 500 °C.

10

[0054] La dépolymérisation du composite conduit également à la formation d'un résidu solide comprenant le renfort. Dans une étape **130**, le renfort est séparé de la matrice polymère déstructurée. Ce renfort est alors mis en contact, dans une étape **140**, avec un premier moyen de transfert de chaleur afin que la chaleur emmagasinée par le renfort soit transmise à un fluide, le fluide pouvant être liquide ou gazeux.

15

[0055] En outre, lorsque la dépolymérisation n'est pas menée à 100 % de conversion, les portions de polymères non dépolymérisées ou gazéifiées peuvent avoir emmagasiné de la chaleur et la restituer au premier moyen de transfert de chaleur. Ainsi, lorsque la dépolymérisation n'est pas menée à 100 % de conversion, le procédé comprend une étape concomitante, au cours de laquelle la fraction non dépolymérisée est mise en contact avec le premier moyen de transfert de chaleur. Alors, la chaleur sensible et/ou la chaleur de fusion du polymère emmagasinée par la fraction non dépolymérisée peut être transmise à un fluide pouvant être liquide ou gazeux selon le même enchainement que le renfort. De plus, le procédé peut comprendre une étape supplémentaire au cours de laquelle la fraction non-dépolymérisée peut être oxydée totalement ou partiellement produisant ainsi une chaleur de combustion qui est récupérée par un moyen de transfert de chaleur. Cette étape supplémentaire peut être concomitante ou non à la récupération de la chaleur sensible du renfort. La récupération de chaleur de la fraction non dépolymérisée permet ainsi d'améliorer d'autant plus le bilan énergétique global.

25

30

35

[0056] De manière avantageuse, il est aussi possible selon le procédé, de récupérer la chaleur de combustion emmagasinée par les impuretés de la dépolymérisation après une étape de purification du MAM issu de la dépolymérisation. Ainsi, il est possible de transférer la chaleur accumulée dans le renfort, dans la fraction non dépolymérisée ou dans les impuretés en vue d'une réutilisation de cette chaleur.

[0057] La chaleur ainsi récupérée est avantageusement récupérée à un ou plusieurs niveaux thermiques de façon à pouvoir la valoriser au mieux dans des opérations aval de purification du monomère obtenu ou amont de séchage ou préchauffage de matériaux. Ainsi, le procédé permet de réaliser un recyclage d'articles comprenant un matériau composite dont l'empreinte carbone et la consommation énergétique de ressources non renouvelables est diminuée. Le procédé selon l'invention est donc plus respectueux de l'environnement.

[0058] 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.

[0059] Dans un mode de réalisation, le procédé de recyclage de l'article comprend **une étape préalable de tri**, avant la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus en référence au diagramme d'étapes de la Figure 1. L'étape de tri peut être une étape dans laquelle l'article comprenant un matériau composite 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 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. Le tri peut aussi permettre d'éliminer des portions issues du broyage qui ne sont pas en matériau composite.

5 [0060] 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. Les éléments lourds se retrouvent au fond du bac, et peuvent être évacués via
10 un système de sas pneumatique. Les éléments à recycler peuvent être extraits du bac à l'aide d'une vis sans fin. 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
15 cuivre. On peut aussi combiner les technologies de séparation comme par exemple le tri par densité dans une solution, et la séparation magnétique. 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
20 mise en œuvre du procédé de recyclage.

[0061] Afin d'introduire l'article à recycler dans le réacteur adapté pour le recyclage de polymère, des moyens d'introduction peuvent être utilisés. Par exemple, l'introduction de l'article dans le réacteur peut être réalisée à l'aide d'une vis sans fin,
25 d'un tapis convoyeur, d'une trémie ou par un module doseur. Le débit d'alimentation du réacteur en article à recycler 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.

30 [0062] Afin de faciliter l'introduction de l'article dans le réacteur adapté pour le recyclage de polymère, l'article peut être **broyé au préalable**. Ainsi, dans un mode de réalisation, le procédé de recyclage de l'article comprend une étape de broyage de l'article, mise en œuvre avant l'étape 110 de la Figure 1.
35 L'étape de broyage permet de réduire les dimensions de l'article à recycler et peut par exemple être réalisée à l'aide de tout

broyeur mécanique approprié. L'article est réduit 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
5 une taille telle qu'au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 mm, de préférence entre 3 et 50 mm. De préférence, l'une des dimensions au moins est inférieure à 3 mm. L'article peut alors prendre la forme de copeaux, de granulés ou de poudre. L'article peut également être introduit dans le réacteur sous une
10 forme ou sous plusieurs des formes précitées. Avantageusement, l'étape de broyage peut permettre de faciliter une étape de tri. C'est pourquoi elle peut être mise en œuvre avant les opérations de tri décrites plus haut.

15 [0063] De manière avantageuse, le procédé de recyclage de l'article comporte une **étape de préchauffage de l'article à recycler**. Cette étape de préchauffage de l'article peut être réalisée avant son introduction dans le réacteur et, le cas échéant, après broyage. Le préchauffage peut être réalisé à l'aide
20 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 préchauffage de l'article, une partie du polymère peut être passée à l'état fondu
25 ou l'état liquide et/ou la dépolymérisation de la matrice en polymère peut être facilitée. Avantageusement, le préchauffage de l'article peut être réalisé grâce à de la chaleur récupérée par un moyen de transfert de chaleur, à partir de chaleur récupérée sur site. Dans ce cas, des économies d'énergies sont réalisées et
30 le procédé présente un bilan énergétique favorable et est donc plus respectueux de l'environnement. De plus, la vitesse de dépolymérisation est accrue lorsque l'article est préchauffé, et ainsi le procédé de recyclage est globalement plus rapide.

35 [0064] Afin de recycler l'article en matériau composite et afin de déstructurer la partie polymère du composite, l'article est

placé dans un réacteur. Par exemple, le réacteur 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
5 pour la solvolysse ou encore un réacteur constitué de plaques creuses chauffées par un fluide caloporteur circulant dans les plaques.

[0065] 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
10 ledit fourreau. L'utilisation d'une extrudeuse-convoyeur pour la mise en œuvre du procédé de recyclage est avantageuse d'un point de vue environnemental, de sécurité et de sûreté du procédé. En effet, une extrudeuse-convoyeur permet de traiter des polymères
15 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
20 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
25 sortie.

[0066] Un réacteur pour recevoir l'article à recycler comprenant un matériau composite, peut être un réacteur à lit fluidisé circulant. Un réacteur à lit fluidisé circulant est un réacteur dans lequel la vitesse de fluidisation est de l'ordre de 4 à 8 m/s
30 dans la section transport du lit fluidisé, c'est-à-dire plus élevée que la vitesse de fluidisation d'un lit fluidisé classique qui est de 0,4 à 1 m/s. Dans ce type de réacteur, un lit fluidisé rapide est en partie basse, surmonté d'une section de diamètre plus restreint. Dans la partie inférieure il y a un fort mélange
35 du composite et du solide caloporteur pour permettre un transfert de chaleur efficace. La dépolymérisation/gazéification produit un

volume gazeux supplémentaire qui entraîne alors le composite et le solide caloporteur vers le haut. En tête de réacteur, une zone de dégagement permet de retourner le solide caloporteur vers une capacité pour le réchauffer, et d'extraire les gaz produits ainsi que les fibres et autres solides. Ce dispositif présente l'avantage de permettre un meilleur échange de chaleur entre les particules solides entraînées.

[0067] Un réacteur adapté pour le recyclage de l'article 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.

[0068] Un autre exemple de réacteur adapté pour le recyclage de l'article peut être un réacteur pour pyrolyse à haute température. Un tel réacteur comprend un magma vitreux et la température de traitement de l'article est comprise entre 1200°C et 1500°C. En sortie du réacteur, des granules de verre sont récupérés, en particulier si le matériau composite est à base de fibres de verre.

[0069] Un réacteur utilisable pour recycler l'article comprenant un matériau composite, peut être un réacteur pour la pyrolyse en bain de sels fondus dans lequel la dépolymérisation s'opère généralement entre 400 et 500°C. L'article est immergé dans le bain de sels fondus afin de permettre la dépolymérisation de la matrice. La fibre peut être récupérée par filtration du bain, par exemple. Le bain de sel peut être composé d'un mélange eutectique tel CaCl_2 eutectique ou $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ eutectique. Avantagusement, la pyrolyse en bain de sels fondu est adaptée au traitement des polymères thermodurcissables ou de matériaux composites contaminés avec des peintures ou des vernis, par exemple.

[0070] Un autre type de réacteur utilisable est 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 fini son

passage dans le réacteur en passant sur des plaques qui sont à température plus basse et où l'échange de chaleur se fait maintenant depuis le résidu vers le fluide caloporteur. Le fluide caloporteur ainsi réchauffé peut alors servir à préchauffer l'article vers l'entrée du réacteur.

[0071] Dans tous les exemples de réacteurs discutés ci-dessus, l'article en matériau composite est chauffé dans le réacteur à une température donnée permettant la déstructuration ou la dépolymérisation du polymère constitutif du composite. Une telle température peut être comprise entre 200°C et 1500°C, selon le type de réacteur et la technique de déstructuration mise en œuvre. Dans le cas d'un composite comprenant du PMMA, la température donnée de déstructuration peut être comprise entre 300°C et 600°C, de préférence 350 à 500 °C, de manière plus préférée entre 400 et 450 °C, cette gamme de température étant particulièrement adaptée à la déstructuration du PMMA qui est un polymère d'intérêt.

[0072] Dans un mode de réalisation préféré, le chauffage de l'article 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). Alternativement, lorsque la production d'un gaz de synthèse via gazéification est souhaitée, alors le chauffage de l'article est réalisé en présence d'un gaz réactif contenant de l'oxygène. Afin de contrôler l'atmosphère dans lequel le chauffage de l'article est réalisé, le réacteur peut être isolé de la partie alimentation, soit par un sas d'alimentation, soit par un bouchon de polymère fondu par exemple ou par tout autre moyen. Ainsi, le réacteur dans lequel l'article est introduit peut être isolé hermétiquement lors de son fonctionnement et plus particulièrement pendant l'étape de chauffage/pyrolyse/dépolymérisation. A titre d'exemple, la composition en oxygène dans le réacteur peut être contrôlée et adaptée à la nature du composite. 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. Après combustion la teneur en oxygène peut être amenée dans la gamme appropriée.

- 5 [0073] On rappelle qu'avec le procédé de recyclage selon des modes de réalisation, la matrice polymère est déstructurée et est convertie par exemple en un mélange à l'état fondu ou liquide, ou en un mélange à l'état gazeux. Ainsi, le procédé comprend une étape de séparation dans laquelle le renfort et la matrice
- 10 déstructurée sont séparés l'un de l'autre et isolés. Le moyen de séparation 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
- 15 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
- 20 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 peut comprendre un cyclone ou des filtres, par exemple. Lorsque des filtres sont utilisés, une contre pression est appliquée
- 25 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.
- 30 [0074] De manière facultative, une partie de la matrice déstructurée est réintroduite dans le réacteur. En effet, lors de l'étape de séparation, le mélange à l'état fondu ou liquide peut être récupéré dans une enceinte prévue à cet effet. Dans le cas d'un mélange à l'état gazeux, le gaz peut être extrait du réacteur
- 35 par des conduits pour être condensé dans un condenseur prévu à cet effet. L'enceinte contenant le mélange à l'état fondu ou

liquide peut être reliée au réacteur, via un conduit ou une jambe de retour par exemple, afin de permettre la réintroduction dudit mélange dans le réacteur. Le mélange à l'état fondu contient notamment des polymères de masse réduite. Ainsi, de manière
5 avantageuse, la réintroduction du mélange à l'état fondu, issu de la déstructuration de la matrice, permet de faciliter la déstructuration de la matrice d'un article, ou le lot d'articles suivant, et/ou d'améliorer le taux de conversion de la matrice. Par ailleurs, la condensation du mélange gazeux peut être réalisée
10 de manière fractionnée et conduire à des fractions 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
15 monomères contenus dans cette fraction.

[0075] Dans le procédé de recyclage, le renfort obtenu après l'étape de séparation et d'isolation du renfort, est mis en contact avec un premier **moyen de transfert de chaleur** et
20 éventuellement un second moyen de transfert de chaleur.

[0076] Le moyen de transfert de chaleur est avantageusement un échangeur de chaleur. Classiquement, un échangeur de chaleur permet le transfert de chaleur entre deux fluides. Dans le procédé de recyclage, le transfert de chaleur est réalisé entre un solide
25 et un fluide caloporteur. Le solide et le fluide peuvent être fixes, ou ils peuvent être tous les deux en mouvement, ou alors le solide est fixe tandis que le fluide est en mouvement. Le solide et le fluide peuvent circuler parallèlement l'un par rapport à l'autre et dans le même sens. Toutefois, le solide et
30 le fluide peuvent circuler parallèlement l'un par rapport à l'autre mais dans des sens opposés. Ils peuvent aussi circuler perpendiculairement.

[0077] Le transfert de chaleur peut être réalisé par un échangeur
35 de **chaleur à contact direct**. Ainsi, lors d'un transfert de chaleur réalisé par un échangeur de chaleur à contact direct, le renfort

chaud est en contact intime avec le fluide caloporteur. Le fluide peut être un liquide, par exemple de l'eau, un solvant ou un mélange de ces derniers. Dans d'autres exemples, le fluide peut être un fluide gazeux tel qu'un courant d'air ou de gaz par exemple. La mise en contact avec le fluide peut être réalisée à l'aide d'un dispositif d'immersion ou d'aspersion. De façon préférée, la mise en contact se fait par aspersion de façon à produire de la vapeur à haute température. Cette aspersion peut être suivie d'une immersion. La mise en contact peut également être réalisée au moyen d'une buse ou d'une série de buse ayant des trous par lesquels le fluide peut sortir, les buses étant orientées vers l'élément solide. D'autres fluides caloporteurs peuvent être utilisés, de façon préférée, les fluides disponibles sur site sont utilisés. Par exemple, l'eau, l'air, le gaz mais aussi les coproduits de la dépolymérisation, notamment les hydrocarbures pouvant être utilisés comme fuel et/ou comme fluide caloporteur secondaire. En effet, les hydrocarbures se vaporisent, de façon similaire à l'eau, au contact du résidu chaud. Le gaz chaud est dirigé vers une chaudière où les hydrocarbures sont condensés tout en portant à ébullition de l'eau. Cette eau sera utilisée dans le procédé ou pour réchauffer un fluide caloporteur primaire.

[0078] En variante, le transfert de chaleur peut être réalisé par un échangeur de chaleur à contact indirect. Un tel échangeur de chaleur peut être par exemple, un échangeur tubulaire, un échangeur à plaque, à faisceaux tubulaire horizontal, à faisceaux tubulaire vertical, un échangeur à spirales, un échangeur à ailette, ou encore un échangeur rotatif ou à bloc. Ces exemples ne sont pas limitatifs, et l'Homme du métier appréciera que d'autres types d'échangeurs de chaleur à contact indirects peuvent être utilisés. Un échangeur de chaleur à contact indirect peut également mettre en œuvre un fluide caloporteur. Le fluide caloporteur peut être un liquide, par exemple de l'eau, un solvant ou un mélange de ces derniers, des sels fondus ou encore de l'huile de synthèse par exemple une telle huile de synthèse peut

être le produit commercialisé par la société ARKEMA sous la dénomination Jarytherm (marque déposée).

[0079] L'avantage d'un échangeur de chaleur à contact indirect est qu'il permet de récupérer de la chaleur à différents niveaux thermiques. Dit autrement, il est possible de réaliser une récupération de chaleur à plusieurs niveaux thermiques, chaque niveau thermique étant associé à une température différente. Il est possible de disposer des échangeurs de chaleur en cascade (ou en étages) afin de permettre un échange de chaleur avec le renfort qui est de moins en moins chaud d'un échangeur à l'autre.

[0080] Afin de mettre en œuvre le procédé de recyclage, il est possible d'utiliser un système comprenant notamment :

- un moyen d'acheminement dudit article composite,
- un réacteur adapté pour le chauffage dudit article en vue de la déstructuration de sa matrice polymère,
- un moyen de séparation du renfort de la matrice polymère déstructurée, et
- un premier moyen de transfert de chaleur adapté pour récupérer de la chaleur à partir du renfort.

[0081] Le procédé de recyclage dans lequel le réacteur est un réacteur à lit fluidisé va maintenant être décrit. En référence au schéma de la **Figure 2**, l'article **201** en composite à base de PMMA et de fibres est introduit dans un réacteur **202** à lit fluidisé par une trémie ou vis sans fin **216**, de préférence en un point bas du réacteur (en effet, les articles 201 peuvent avoir tendance à remonter dans le lit fluidisé). L'article **201** est sous forme de particules d'environ 25 mm, obtenues par broyage (non représenté).

[0082] Un média de fluidisation inerte est également introduit dans le réacteur. Ce média peut être, par exemple, du sable, des particules céramiques, des particules métalliques, des particules

d'oxyde métallique, des particules d'hydroxyde métallique ou des particules d'halogénure métallique.

[0083] Le media de particules inertes et l'article **201**, sous forme de particules broyées, forment un mélange de particules **203**
5 solides qui est mis en suspension dans un courant gazeux ascendant chaud **204**, au-dessus d'un support/grille de distribution **205**. Le média de particule inertes est réchauffé par le flux de gaz chaud et/ou dans une capacité externe (non-représentée). Dans ce dernier cas, le solide présent dans le réacteur 202 est soutiré,
10 par exemple par des vis sans fin, pour être réchauffé dans la capacité externe avant d'être ramené dans le réacteur 202. Le réchauffage peut être effectué par combustion des résidus carbonés de l'article 201 et/ou par apport de chaleur externe.

[0084] Le courant gazeux peut être à base d'azote, de dioxyde de carbone, de monomère ou de vapeur d'eau par exemple, et il est
15 éventuellement chauffé à une température comprise entre 450°C et 550°C.

[0085] Le support **205** peut être une grille ou un diffuseur ne permettant pas le passage de particules vers le bas mais
20 permettant le passage de courant gazeux vers le haut.

[0086] Le gaz de fluidisation **204** est injecté dans la partie basse **206** du réacteur, et son débit est tel qu'il doit permettre la fluidisation du mélange de particules. L'écoulement gazeux entraine un mouvement du mélange de particules et un brassage
25 favorisant le transfert de chaleur. Dans le réacteur, la matrice à base de PMMA est dépolymérisée sous l'action de la chaleur pour notamment conduire au monomère méthacrylate de méthyle sous forme de gaz. Les gaz **207** produits dans le réacteur sont entraînés vers un séparateur **208** gaz/solide tel qu'un cyclone. Un tel séparateur
30 peut être interne ou externe au réacteur. Il peut aussi y avoir une multiplicité de séparateurs en série, internes et externes, le premier ayant pour objectif de maintenir les particules inertes dans le réacteur, et les suivants ayant pour objectif de récupérer les particules du renfort 209.

35 [0087] Afin de récupérer la chaleur emmagasinée dans le renfort **209**, ce dernier est récupéré dans une chambre **210** prévue pour

récupérer le renfort après séparation. La chambre 210 est isolée du séparateur 208 par tout moyen convenable pour éviter éventuellement que les gaz générés dans le réacteur ne suivent le même chemin que le renfort. Ceci peut être réalisé à l'aide d'une

5 vis sans fin, d'un sas, d'un flux de gaz inerte assurant une contre pression ou tout autre moyen. Le renfort étant récupéré après le processus de dépolymérisation réalisé dans le réacteur, il présente une température sensiblement égale à la température dans le réacteur. La chambre **210** peut présenter un orifice **211**

10 muni de moyens pour réguler l'entrée de fluide caloporteur dans la chambre **210**. La chambre peut également présenter une sortie **212** pour permettre la sortie du fluide caloporteur chauffé. Dans le cas d'un fluide liquide, par exemple de l'eau, celui-ci est acheminé vers la chambre **210** depuis un réservoir externe **213**.

15 [0088] L'acheminement du fluide peut être réalisé par tout moyen adéquat, par exemple par des conduites souples ou rigides ou des canalisations.

[0089] L'eau est introduite dans la chambre **210** par l'orifice d'entrée **211**. Dans l'exemple représenté, le renfort **209** chaud est

20 mis en contact par aspersion et/ou immersion avec l'eau entrant par l'orifice **211**, de préférence par aspersion. Suite à la mise en contact du fluide avec le renfort, le transfert de chaleur est réalisé et se traduit par la production de vapeur d'eau chaude **214**. La chaleur ainsi récupérée sous forme de vapeur d'eau chaude

25 est extraite de la chambre **210** par la sortie **212**.

[0090] De manière avantageuse, la chaleur récupérée peut être utilisée dans le procédé de recyclage de l'invention, en complément d'un apport de chaleur par une source de chaleur externe. Par source de chaleur, on entend tous les exemples de

30 moyens de chauffage déjà décrits.

[0091] Par exemple, cette chaleur peut être utilisée sur site pour le préchauffage **215** de l'article **201**. La chaleur récupérée peut également être utilisée dans des étapes de purification de monomères. Par exemple, les gaz **207** peuvent être condensés à

35 l'aide d'un condenseur, et le condensat obtenu peut être hydrolysé avec de la vapeur d'eau chaude. Cette vapeur d'eau chaude peut

être obtenue par chauffage d'une solution aqueuse, le chauffage étant réalisé avec la chaleur recyclée. L'hydrolyse peut aussi être réalisée par contact direct de la vapeur d'eau obtenue par contact d'eau et du renfort chaud avec le condensat ou les vapeurs
5 207, en présence ou non d'un catalyseur d'hydrolyse. Les produits d'hydrolyse peuvent ensuite être séparés par cristallisation, par exemple, ou par toute autre technique équivalente.

[0092] En référence à la **Figure 3**, l'échangeur de chaleur **300** peut
10 être un échangeur de type à plaques avec plusieurs plaques (**301a et 301b**). Ces plaques **301a et 301b** sont creuses et peuvent être de forme globalement rectangulaire ou circulaire, ou encore en forme cylindrique ou semi-cylindrique (e.g. une goulotte). Dans un exemple, elles sont disposées parallèlement les unes par
15 rapport aux autres, plus précisément à plat et les unes au-dessus des autres. L'espace entre les plaques est faible, de l'ordre de quelques millimètres à quelques centimètres, cependant il permet le passage du renfort. Chaque plaque **301** possède un espace intérieur dans lequel un fluide caloporteur circule. Le premier
20 fluide **302** entrant dans une première **301a** plaque peut présenter une température T_{1e} différente de la température T_{2e} du second fluide **303** entrant dans une seconde plaque **301b**. Le renfort chaud **209** peut être disposé sur une première plaque, sur laquelle il repose par gravité, afin que le transfert de chaleur s'opère par
25 conduction de la chaleur à travers la paroi supérieure de la plaque. Le résidu solide (i.e. renfort) progresse d'une plaque à l'autre par gravité ou par le moyen de « poussoirs » qui font avancer le résidu solide (i.e. renfort) sur les plaques. Le temps de contact entre le renfort et un moyen de transfert de chaleur
30 peut être compris entre 1 minute et 10 heures, 100 et 450 °C.

[0093] Après un temps donné, le renfort est déplacé par des moyens de mise en mouvement vers la seconde plaque, sur laquelle il repose alors, toujours par gravité. Le mouvement peut être continu ou discontinu. Là, le transfert de chaleur s'opère avec le fluide
35 **303** dans la seconde plaque. Alternativement, la mise en mouvement du renfort peut être réalisée à l'aide d'un poussoir, d'une vis

sans fin ou par gravité. L'échangeur de chaleur peut prendre plusieurs formes. Par exemple, dans le cas de plaques circulaires empilées, des racloirs sont présents selon un axe central permettant de faire progresser le renfort le long de la plaque.

5 Dans chaque plaque se trouve une sortie, permettant la chute du renfort sur une plaque à une hauteur inférieure et qui est à une température différente. Dans le cas de plaques rectangulaires, pouvant être légèrement inclinées, des racloirs sont présents sur chaque plaque permettant la progression du renfort. Une fois en

10 bout de plaque, le renfort passe sur une autre plaque tandis que les racloirs passent sous la plaque pour réaliser un tour complet de la plaque. Dans le cas d'utilisation d'une extrudeuse/convoyeur, l'extrudeuse/convoyeur pourra comporter des sections chauffées indépendamment, et donc, en fin

15 d'extrudeuse/convoyeur, à l'inverse les sections pourront être refroidies indépendamment.

[0094] D'autres plaques peuvent ainsi être utilisées successivement pour le même lot de renforts, afin de réaliser un

20 transfert de chaleur, successivement, à des niveaux thermiques respectifs décroissants. Avantagusement, le fluide en sortie de la première plaque **301a** présente une température T_{1s} , le fluide en sortie de la seconde plaque **301b** présente une température T_{2s} , les températures T_{1s} et T_{2s} étant différentes. Ainsi, grâce à

25 l'échangeur de chaleur de type à plaques, il est possible de récupérer des fluides en sortie des plaques présentant des températures différentes. Il peut aussi s'agir du même fluide qui passe à contre-courant d'une plaque à l'autre. Selon l'utilisation souhaitée pour le fluide chauffé qui est récupéré

30 dans l'application considérée, il est possible de choisir la température d'entrée du fluide afin d'obtenir une température en sortie d'un certain ordre, en fonction de la température des renforts déposés sur la plaque, du temps de stationnement des renforts sur la plaque, et des propriétés thermiques de cette

35 dernière.

[0095] Dans un mode de réalisation, le moyen de transfert de chaleur, par exemple le premier moyen de transfert de chaleur, est adapté pour provoquer une mise en mouvement du renfort fibreux pendant le transfert de chaleur. Afin de minimiser les effets du déplacement du renfort sur le moyen de transfert de chaleur, un agent de protection peut être ajouté au renfort. Avantageusement, l'agent de protection permet également de favoriser l'échange de chaleur entre le renfort et le moyen de transfert de chaleur.

[0096] Un deuxième mode de réalisation du procédé de recyclage, sous forme de diagramme d'étapes, va maintenant être présenté. En référence à la **Figure 4**, l'article à recycler provenant de déchets ménagers, est trié dans une étape **410**. Puis, dans une étape **420**, l'article comprenant un matériau composite est broyé pour produire des particules d'environ 20 mm. Dans une étape **110**, les particules broyées sont introduites dans un réacteur de pyrolyse à l'aide d'un module doseur, avec un débit de 50 kg/h. Le réacteur de pyrolyse est chauffé à une température comprise entre 300°C et 550°C, dans une étape **120**. Sous l'effet de la chaleur, la matrice polymérique se dépolymérise pour donner un mélange à l'état fondu et un solide comprenant le renfort. Le renfort est séparé du mélange à l'état fondu dans une étape **130**, à l'aide d'un moyen de séparation. Dans une étape **140**, le renfort ayant emmagasiné de la chaleur est placé dans un échangeur de chaleur de type à plaques afin que la chaleur emmagasinée soit récupérée. La chaleur récupérée peut être utilisée dans une étape **430** de préchauffage de l'article après broyage.

[0097] Selon une variante, le procédé de recyclage comprend une étape dans laquelle le renfort est mis en contact avec un premier moyen de transfert de chaleur, puis le renfort est mis en mouvement et déplacé vers un second moyen de transfert de chaleur. Cela peut par exemple permettre de récupérer de la chaleur additionnelle, après la récupération d'une première quantité de chaleur par mise en contact du renfort (e.g. renfort fibreux) avec le premier échangeur de chaleur. Ainsi, plusieurs moyens de

transferts peuvent être utilisés afin d'optimiser la récupération de chaleur.

[0098] Il est à noter que l'énergie récupérée selon le procédé, varie avec le taux de fibre du matériau et le taux de conversion du polymère. Une illustration de cette caractéristique est présentée dans le tableau 1.

[0099] **Tableau 1**

Taux de fibres (en % du poids total)	Taux de conversion du polymère (en pourcentage)	Pourcentage d'énergie récupérable
30	10	85
90	10	95
50	50	46
30	90	11
90	90	59

10 [00100] Ainsi, le procédé de recyclage à bilan énergétique amélioré est particulièrement bien adapté pour la récupération d'énergie si le matériau composite comprend plus de 70 % de fibre et/ou si le procédé ne permet pas plus de 70 % de conversion du polymère. En effet, notamment lorsque dans ces conditions le
15 matériau composite comprend plus de 70 % de fibre et le procédé permet moins de 70 % de conversion du polymère alors plus de 40 % de l'énergie nécessaire est récupérable.

[00101] Le procédé est particulièrement intéressant pour le recyclage de matériau composite avec récupération de chaleur pour
20 un pourcentage en fibre supérieur à 40 % plus de 10 % de l'énergie nécessaire est récupérable et ce quel que soit le taux de conversion.

[00102] Enfin, le bilan énergétique global peut être améliorer par exemple dans le cas d'un taux de fibre faible et d'un taux de
25 conversion élevé en récupérant l'énergie de combustion totale ou partielle du polymère qui n'a pas été convertie et l'énergie de combustion des impuretés séparées du monomère dépolymérisé. Par

conversion/combustion/oxydation partielle du polymère on entend à la fois une conversion qui n'est pas totale, impliquant un résidu de polymère, et une oxydation qui donne d'autres produits que du CO₂, et par exemple du CO, acide et aldéhydes légers, hydrocarbures.

[00103] Ainsi, la présente invention propose une solution simple et efficace pour dépolymériser un polymère constitutif d'un article en matériau composite, permettant d'améliorer le bilan énergétique et notamment de récupérer la quantité de chaleur absorbée par le matériau fibreux, solide, non dépolymérisable. Le procédé 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

1. Procédé de recyclage d'un article comportant un matériau composite, ledit matériau composite comprenant une matrice polymère et un renfort, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
 - introduction (110) de l'article dans un réacteur adapté pour le chauffage de l'article,
 - chauffage (120) de l'article dans le réacteur à une température donnée, afin de déstructurer la matrice polymère,
 - séparation (130) du renfort de la matrice polymère déstructurée, et
 - mise en contact (140) du renfort avec un premier moyen de transfert de chaleur afin de récupérer de la chaleur.
2. Procédé de recyclage selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'introduction de l'article dans le réacteur est réalisée par l'intermédiaire d'une vis sans fin, d'un tapis convoyeur, d'une trémie ou d'un module doseur.
3. Procédé de recyclage selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'article est chauffé à une température comprise entre 200°C et 1500°C.
4. Procédé de recyclage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la séparation du renfort est 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.
5. Procédé de recyclage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le premier moyen de transfert de chaleur est un échangeur de chaleur à contact direct entre le renfort et un fluide caloporteur.

6. Procédé de recyclage selon la revendication 5, caractérisé en ce que le premier moyen de transfert de chaleur est un dispositif d'immersion dans le fluide caloporteur ou d'aspersion du fluide caloporteur.
7. Procédé de recyclage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le premier moyen de transfert de chaleur est un échangeur de chaleur à contact indirect entre le renfort et un fluide caloporteur.
8. Procédé de recyclage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'un agent de protection est ajouté au renfort.
9. Procédé de recyclage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la chaleur récupérée est utilisée dans le procédé de recyclage d'articles en complément d'un apport de chaleur par une source de chaleur externe.
10. Procédé de recyclage selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la chaleur récupérée est utilisée pour préchauffer l'article avant son introduction dans le réacteur.
11. Procédé de recyclage selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape consistant à mettre en contact le renfort avec un second moyen de transfert de chaleur afin de récupérer de la chaleur additionnelle, après la récupération de chaleur par mise en contact du renfort avec le premier moyen de transfert de chaleur.
12. Procédé de recyclage selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la déstructuration du matériau composite comprenant une matrice polymère et un renfort est

réalisé par des méthodes choisi parmi la pyrolyse, la pyrolyse à haute température, le traitement thermique en réacteur à lit fluidisé, le traitement thermique en extrudeuse ou convoyeur, le traitement thermique en four tournant, la pyrolyse en lit agité mécaniquement, la pyrolyse en bain de sels fondus ou la dépolymérisation par solvolysé incluant une montée en température.

13. Procédé de recyclage selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la matrice polymère être une matrice en polymère thermodurcissable ou en polymère thermoplastique.

14. Procédé de recyclage selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la matrice polymère est choisi parmi d'un homo- et copolymère d'oléfinés tels que les copolymères acrylonitrile-butadiène-styrène, les copolymères styrène-butadiène-méthacrylate d'alkyle (ou SBM) ; le polyéthylène, le polypropylène, le polybutadiène et le polybutylène; les homo- et copolymères acryliques et les polyméthacrylates d'alkyles tels que le poly(méthacrylate de méthyle) ; les homo- et copolyamides ; les polycarbonates ; les polyesters dont le poly(téréphtalate d'éthylène) et le poly(téréphtalate de butylène) ; les polyéthers tels que le poly(phénylène éther), le poly(oxyméthylène), le poly(oxyéthylène) ou poly(éthylène glycol) et le poly(oxypropylène) ; le polystyrène ; les copolymères de styrène et d'anhydride maléique ; le poly(chlorure de vinyle) ; les polymères fluorés tels que le poly(fluorure de vinylidène), le polytétrafluorure d'éthylène et le polychlorotrifluoro-éthylène ; les caoutchoucs naturels ou synthétiques ; les polyuréthanes thermoplastiques ; les polyaryl éther cétones (PAEK) tels que la polyétheréthercétone (PEEK) et la polyéther cétone cétone (PEKK) ; le polyétherimide ; la polysulfone le poly(sulfure de phénylène) ; l'acétate de

cellulose ; le poly(acétate de vinyle) ; ou un mélange de deux ou plusieurs de ces polymères.

15. Procédé de recyclage selon l'une quelconque des revendications
5 1 à 12, caractérisé en ce que la matrice polymère comporte du polyméthacrylate de méthyle (PMMA).
16. Procédé de recyclage selon l'une quelconque des revendications
1 à 15, caractérisé en ce qu'une partie de la matrice
10 déstructurée est réintroduite dans le réacteur après la séparation d'avec le renfort.
17. Procédé de recyclage selon l'une quelconque des revendications
1 à 16, caractérisé en ce que le composite contient plus de
15 40 % en poids de renfort.
18. Procédé de recyclage selon l'une quelconque des revendications
1 à 16, caractérisé en ce que le composite contient plus de
20 70 % en poids de renfort.
19. Procédé de recyclage selon l'une quelconque des revendications
1 à 18, caractérisé en ce que la chaleur récupérée est
récupérée à un ou plusieurs niveaux thermiques.
20. Procédé de recyclage selon l'une quelconque des revendications
25 1 à 19, caractérisé en ce que le procédé de recyclage de l'article comprend une étape préalable de tri, avant la mise en œuvre du procédé.
21. Procédé de recyclage selon l'une quelconque des revendications
30 1 à 19, caractérisé en ce que l'introduction de l'article dans le réacteur est faite avec un débit d'alimentation du réacteur en article à recycler compris entre 10 kg/h et 2000 kg/h.
22. Procédé de recyclage selon l'une quelconque des revendications
35 1 à 19, caractérisé en ce que le procédé de recyclage de l'article comprend une étape de broyage de l'article.

23. Procédé de recyclage selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que le procédé de recyclage comporte une étape de préchauffage de l'article à recycler.
- 5 24. Système de recyclage d'un article comportant un matériau composite comprenant une matrice polymère et un renfort, ledit système étant caractérisé en ce qu'il comprend :
- un moyen d'acheminement dudit article,
 - un réacteur adapté pour le chauffage dudit article en vue
 - 10 de la déstructuration de sa matrice polymère,
 - un moyen de séparation du renfort de la matrice polymère déstructurée, et
 - un premier moyen de transfert de chaleur adapté pour récupérer de la chaleur à partir du renfort.
- 15 25. Système de recyclage selon la revendication 24, caractérisé en ce qu'il comporte un second moyen de transfert de chaleur apte à récupérer de la chaleur additionnelle à partir du renfort.
- 20 26. Système de recyclage selon la revendication 24, caractérisé en ce que le moyen de séparation se présentant sous l'une des formes suivantes : une centrifugeuse, un moyen d'égouttage, un moyen d'essorage, un moyen de pressage, un filtre, un tamis
- 25 et/ou un cyclone.

1/4

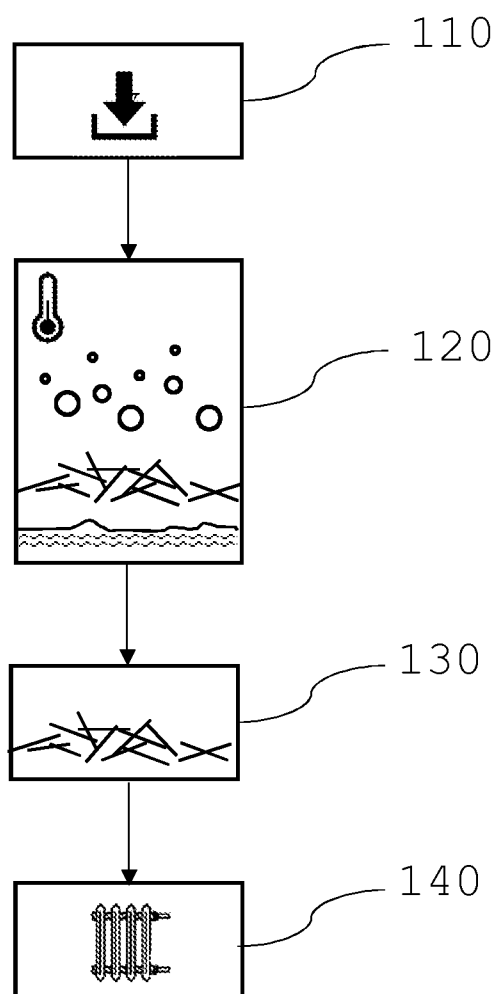


FIG. 1

2/4

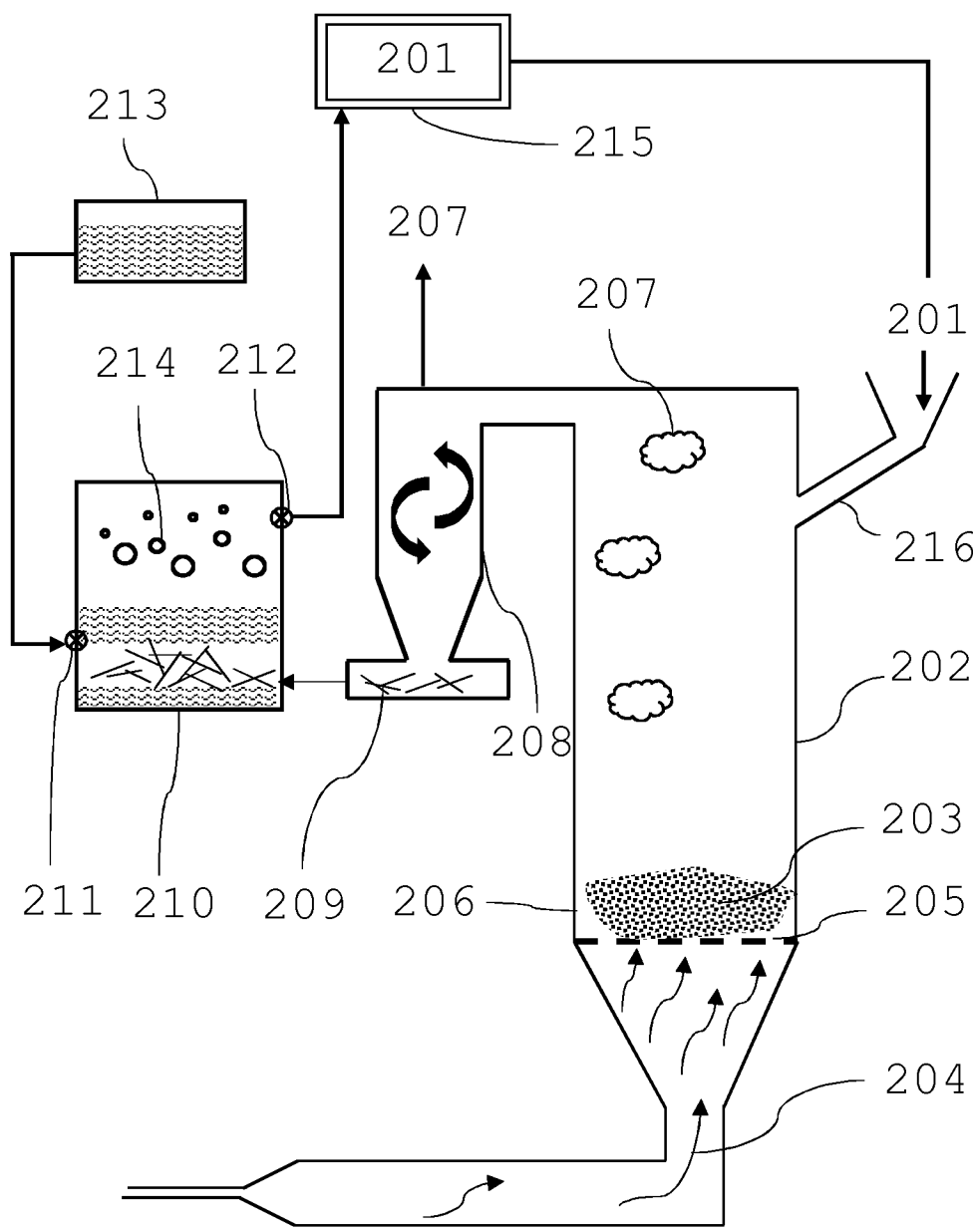


FIG. 2

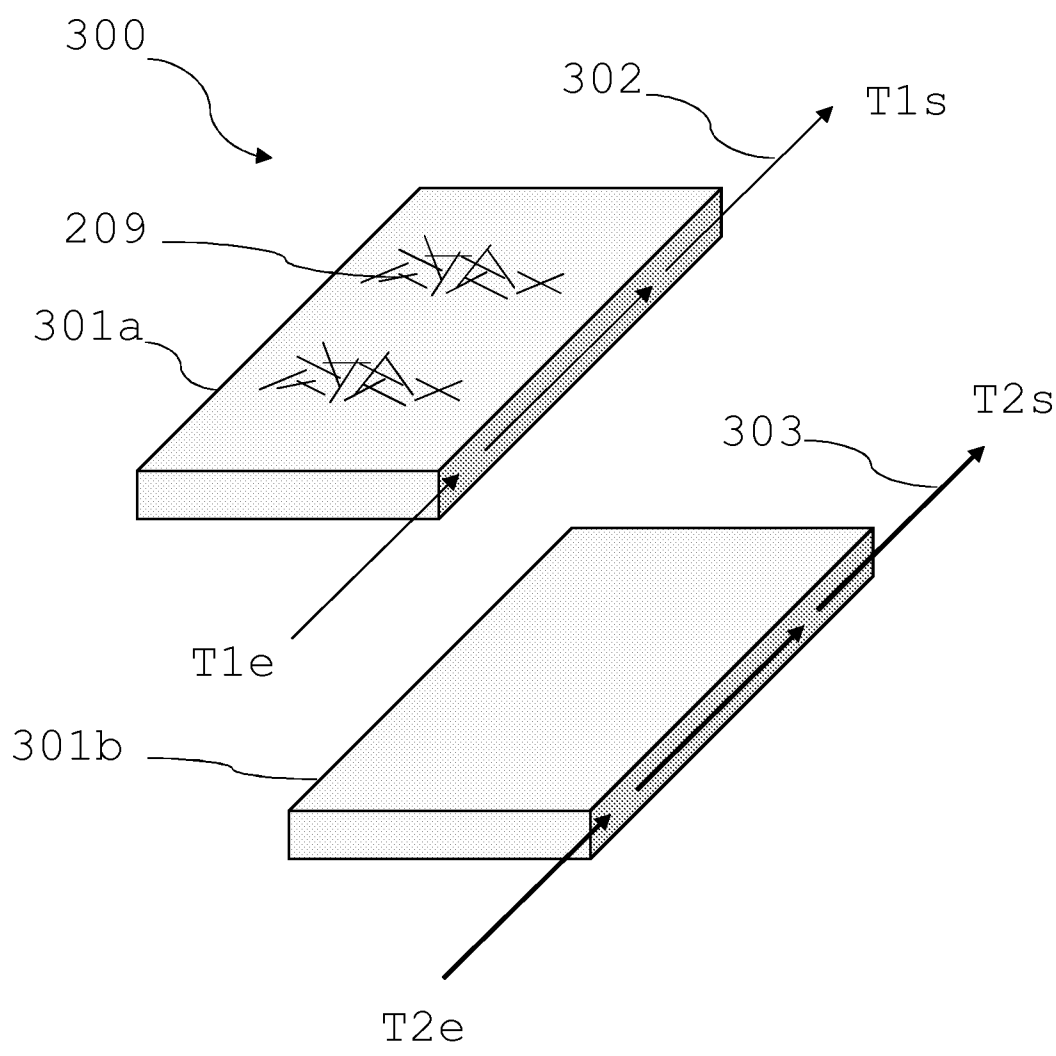


FIG. 3

4 / 4

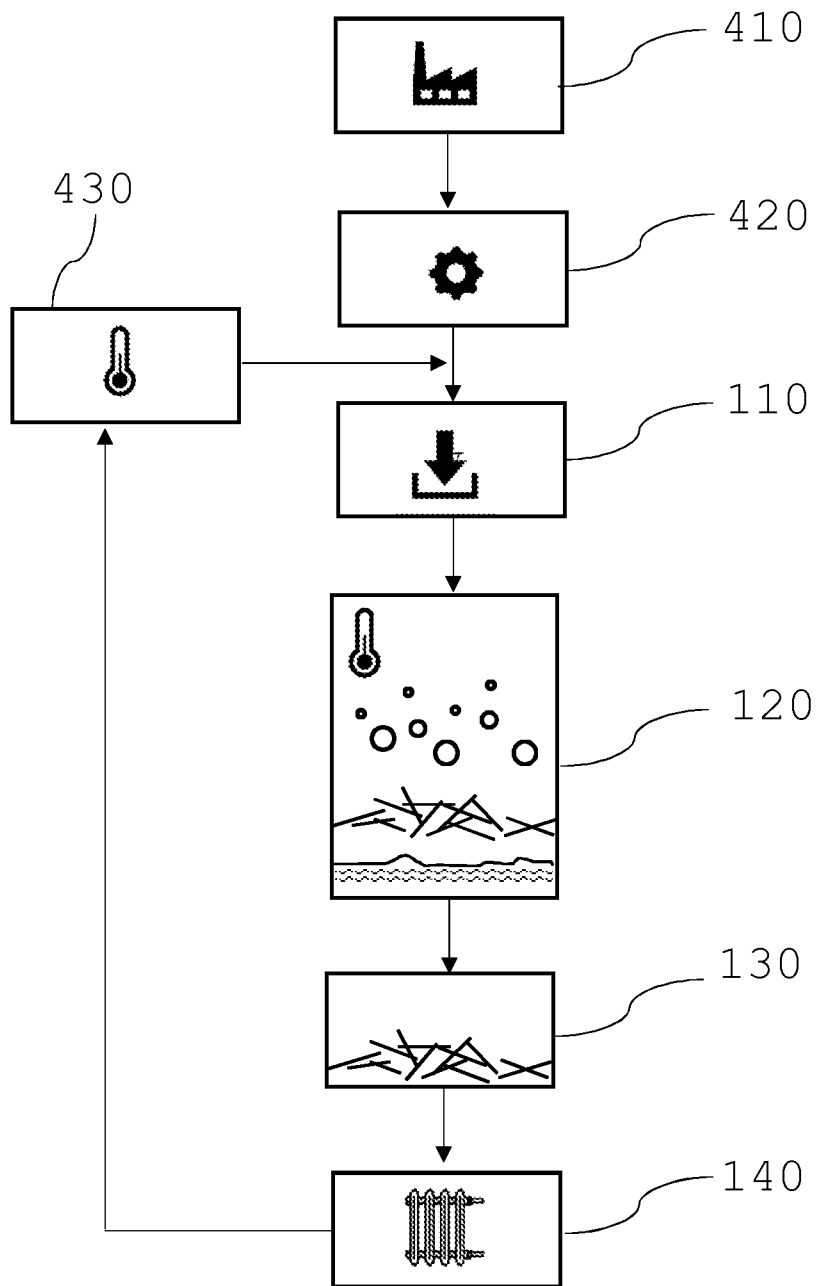


FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/050985**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B29B 17/02**(2006.01)i; **B29K 105/06**(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29B; B29K; C03C; C08J; F23G; F28D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2752445 A1 (CARBON FIBER RECYCLE INDUSTRY LTD [JP]) 09 July 2014 (2014-07-09)	1-3,5,6,9,12-15,17-24
A	cited in the application paragraphs [0025] - [0040] figures 6,7 paragraph [0043]	4,7,8,10,11,16,25,26
X	JP 3899563 B2 (NITTO BOSEKI CO LTD) 28 March 2007 (2007-03-28)	1-3,12-15,17-24
A	cited in the application paragraphs [0006] - [0010] claim 1 figure 1	4-11,16,25,26
X	WO 2017178681 A1 (RECICLALIA S L [ES]) 19 October 2017 (2017-10-19)	1-3,7,12-15,17-24
A	cited in the application paragraphs [0048] - [0059]; figure 1 claims 1-6	4-6,8-11,16,25,26



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 June 2019

Date of mailing of the international search report

11 July 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Dossin, Maxime

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/050985**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 102007026748 A1 (ATI KUESTE GMBH; TECHNOLOGIE UND INNOVATION GES [DE]) 26 June 2008 (2008-06-26)	1-3,7,10,12-15,17-24
A	cited in the application claims 1-7 figure 1	4-6,8,9,11,16,25,26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/050985

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
EP	2752445	A1	09 July 2014	EP	2752445 A1	09 July 2014
				ES	2610213 T3	26 April 2017
				JP	5347056 B2	20 November 2013
				JP	2013064219 A	11 April 2013
				KR	20140045583 A	16 April 2014
				US	2014120026 A1	01 May 2014
				WO	2013032027 A1	07 March 2013
JP	3899563	B2	28 March 2007	JP	3899563 B2	28 March 2007
				JP	H1085704 A	07 April 1998
WO	2017178681	A1	19 October 2017	AU	2017249758 A1	15 November 2018
				CA	3020784 A1	19 October 2017
				CL	2018002918 A1	22 February 2019
				EP	3444091 A1	20 February 2019
				ES	2584071 A1	23 September 2016
				JP	2019513890 A	30 May 2019
				KR	20190019917 A	27 February 2019
				WO	2017178681 A1	19 October 2017
DE	102007026748	A1	26 June 2008	NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/050985

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. B29B17/02
ADD. B29K105/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

B29B B29K C03C C08J F23G F28D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 2 752 445 A1 (CARBON FIBER RECYCLE INDUSTRY LTD [JP]) 9 juillet 2014 (2014-07-09) cité dans la demande	1-3,5,6, 9,12-15, 17-24
A	alinéas [0025] - [0040] figures 6,7 alinéa [0043]	4,7,8, 10,11, 16,25,26
X	JP 3 899563 B2 (NITTO BOSEKI CO LTD) 28 mars 2007 (2007-03-28) cité dans la demande	1-3, 12-15, 17-24
A	alinéas [0006] - [0010] revendication 1 figure 1	4-11,16, 25,26
	----- -/--	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 juin 2019

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/07/2019

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Dossin, Maxime

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X A	WO 2017/178681 A1 (RECICLALIA S L [ES]) 19 octobre 2017 (2017-10-19) cité dans la demande alinéas [0048] - [0059]; figure 1 revendications 1-6	1-3,7, 12-15, 17-24 4-6, 8-11,16, 25,26
X A	----- DE 10 2007 026748 A1 (ATI KUESTE GMBH; TECHNOLOGIE UND INNOVATION GES [DE]) 26 juin 2008 (2008-06-26) cité dans la demande revendications 1-7 figure 1 -----	1-3,7, 10, 12-15, 17-24 4-6,8,9, 11,16, 25,26

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/050985

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2752445 A1	09-07-2014	EP 2752445 A1	09-07-2014
		ES 2610213 T3	26-04-2017
		JP 5347056 B2	20-11-2013
		JP 2013064219 A	11-04-2013
		KR 20140045583 A	16-04-2014
		US 2014120026 A1	01-05-2014
		WO 2013032027 A1	07-03-2013
JP 3899563 B2	28-03-2007	JP 3899563 B2	28-03-2007
		JP H1085704 A	07-04-1998
WO 2017178681 A1	19-10-2017	AU 2017249758 A1	15-11-2018
		CA 3020784 A1	19-10-2017
		CL 2018002918 A1	22-02-2019
		EP 3444091 A1	20-02-2019
		ES 2584071 A1	23-09-2016
		JP 2019513890 A	30-05-2019
		KR 20190019917 A	27-02-2019
		WO 2017178681 A1	19-10-2017
DE 102007026748 A1	26-06-2008	AUCUN	