

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/160624 A1

(43) Date de la publication internationale
31 octobre 2013 (31.10.2013)

(51) Classification internationale des brevets :
B29B 9/00 (2006.01) **B29B 9/12** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/050932

(22) Date de dépôt international :
26 avril 2013 (26.04.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1253912 27 avril 2012 (27.04.2012) FR

(71) Déposants : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR). **ECOLE DES MINES D'ALBI-CARMAUX** [FR/FR]; Campus Jarlard, F-81013 ALBI Cedex 9 (FR).

(72) Inventeurs : **KLEIN, Denis**; 34 clos Tiger, F-27170 Beaumontel (FR). **COMMON, Audrey**; Edisonstraat 23-2, NL-1098 TB Amsterdam (NL). **RODIER, Elisabeth**; La Bauzié, F-81430 Marsal (FR). **SAUCEAU, Martial**; 6 rue des Coquelicots, F-81160 Saint Juery (FR). **FAGES, Jacques**; 7 rue de Guillasse, F-81000 Albi (FR).

(74) Mandataire : **HERARD, Elise**; Arkema France, Drd - Dpi, 420, rue d'Estienne d'Orves, F-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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR MANUFACTURING POLYAMIDE THERMOPLASTIC POLYMER PARTICLES IN THE PRESENCE OF SUPERCRITICAL CO₂

(54) Titre : PROCÉDÉ DE FABRICATION DE PARTICULES DE POLYMÈRE THERMOPLASTIQUE A BASE DE POLY-AMIDE EN PRÉSENCE DE CO₂ SUPERCRITIQUE.

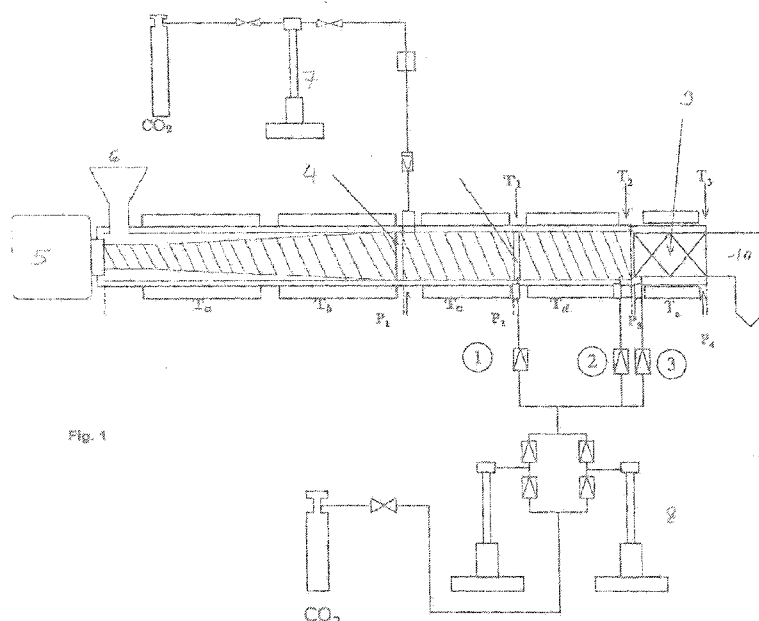


Fig. 1

(57) Abstract : The invention relates to a method for transforming a polyamide thermoplastic polymer, which includes: a step of extruding the polymer in the presence of supercritical CO₂, in which the weight ratio of CO_{2sc} relative to the polymer during the extrusion step is 25 wt % to 500 wt %; and a step of comminuting the extruded polymer and recovering the polymer in particle form.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de transformation d'un polymère thermoplastique à base de polyamide, comprenant : - une étape d'extrusion du polymère en présence de CO₂ supercritique, dans lequel la proportion massique de CO_{2sc} par rapport au polymère lors de l'étape d'extrusion est de 25 à 500 %; - une étape de pulvérisation du polymère extrudé et de récupération du polymère sous forme de particules.

WO 2013/160624 A1



Publiée :

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

**PROCEDE DE FABRICATION DE PARTICULES DE POLYMERE
THERMOPLASTIQUE A BASE DE POLYAMIDE
EN PRESENCE DE CO₂ SUPERCRITIQUE**

5 DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un nouveau procédé de fabrication de particules de polymère thermoplastique à base de polyamide, utilisant du CO₂ supercritique.

10 Le terme « particule de polymère » désigne un polymère se présentant sous la forme de matière divisée solidifiée de diamètre moyen en nombre inférieur à 2 mm et de morphologie quelconque. Le terme « particule » englobe aussi bien des granulés ou des poudres de morphologie sphérique ou non sphérique, que des fibres, fibrilles, et toute
15 autre morphologie, dès l'instant que ladite particule de matière divisée présente un diamètre moyen en nombre inférieur à 2 mm.

Dans le cas particulier des fibres ou fibrilles, on entend par diamètre, le plus grand diamètre D mesuré dans le sens transversal de la fibre, par opposition à la longueur L de la fibre, qui représente la plus grande longueur mesurée dans le sens longitudinal entre ses deux extrémités, cette longueur
20 de fibre pouvant dépasser 2 mm, et le terme « fibre » ou « fibrille » étant appliqué au sens de l'invention dès lors que les dimensions de la particule vérifient la relation $L > 5D$, de préférence $L > 10D$, voire $L > 20D$.

On entend par « CO₂ supercritique » (ci-après abrégé CO₂sc) du CO₂ dont la pression et la température sont supérieures à la pression critique et à la température critique, c'est-à-dire au delà de 74 bars et de 31°C. A l'état
25 supercritique, intermédiaire entre liquide et gaz, le CO₂sc a alors une viscosité proche de celle du gaz correspondant et une densité comparable à celle du gaz liquéfié correspondant. Les propriétés du CO₂sc sont ajustables en faisant varier sa température et sa pression.

30

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

Les exigences en termes de tailles (diamètre moyen en nombre) et de morphologies de particules de polymères diffèrent selon les applications, et l'industrie des polymères s'attache à développer des procédés permettant le
35 contrôle de ces propriétés.

Classiquement, il existe 2 modes d'obtention de particules de polyamide :

- soit par voie directe, polymérisation puis précipitation (polymérisation précipitante) du polymère dans un solvant. De la poudre est obtenue directement au cours de la polymérisation. C'est généralement le cas lors de la polymérisation anionique.

5 - soit par voie indirecte, notamment :

- par solubilisation du polymère dans un solvant à chaud puis précipitation sous la forme de poudre par refroidissement lent ; ou

- par broyage de granulés de polymère : par exemple, des particules de poudre de polyamide 11 de forme et taille grossières sont produites par
10 broyage de bandes de pré-polymère de faible masse molaire moyenne en nombre et de faible viscosité, suivi d'une post-condensation ; ou encore

- par pulvérisation d'une solution du polymère refroidi (atomisation) : cette dernière technique est également appelée «nébulisation à froid» ou «spray drying». Il existe aussi un procédé d'extrusion de polymère, suivi
15 d'atomisation par une buse haute pression chauffée, puis refroidissement de la poudre obtenue. Cette technique est également appelée «nébulisation à chaud» ou «spray cooling».

Toutes ces techniques d'obtention de matière divisée sont déjà bien connues de l'homme du métier, de même que leurs inconvénients. La
20 technique classique du broyage ne peut pas s'appliquer aux polymères de hautes masses molaires car leur résistance mécanique et leurs propriétés élastiques rendent leur broyage impossible. Cette technique de broyage est consommatrice d'énergie, génératrice de déchets mais aussi de nuisances sonores. Elle ne permet pas de contrôle de forme et génère des distributions
25 de tailles de particules assez larges, avec des recyclages fastidieux et coûteux industriellement. Plus de 10 % du produit doit ainsi être recyclé ou détruit. Quant aux autres techniques mentionnées précédemment, elles nécessitent l'utilisation de solvants organiques et/ou de nombreuses étapes, notamment de chauffage et/ou de refroidissement pour séparer les particules
30 de ces solvants.

Pour permettre un contrôle de la taille et de la morphologie des particules, des procédés assistés par fluide supercritique (ci-après abrégé « sc ») sont apparus récemment, mais essentiellement pour la mise en
oeuvre des polymères de faibles masses molaires ou peu visqueux,
35 généralement de masse molaire moyenne en nombre très inférieure à 10 000 g/mol ou de viscosité inférieure ou égale à 100 Pa. L'influence des paramètres de ces procédés est complexe et dépend des caractéristiques du polymère, de sorte que les procédés existants ne conviennent pas pour tous

les polymères thermoplastiques, notamment ceux de plus hautes masses molaires, en particulier ceux de masse molaire moyenne en nombre supérieure ou égale à 10 000 g/mol, tels que les polyamides.

Il existe donc un réel besoin de mettre au point un procédé simple de fabrication de particules ayant des propriétés de taille et de morphologie contrôlées, à partir de tout polymère thermoplastique produit industriellement. La présente invention vise un procédé continu comportant le moins d'étapes possible, en particulier ne comportant pas d'étape de broyage, ne nécessitant pas l'utilisation de solvants organiques, et permettant un meilleur contrôle du diamètre moyen et de la morphologie de particules de polymère thermoplastique à base de polyamide.

La Demanderesse a maintenant trouvé un nouveau procédé pour y parvenir, en passant par une étape de pulvérisation d'un mélange de polymère fondu et de CO₂sc dispersé en large excès dans le polymère. La demanderesse a également fabriqué une nouvelle gamme de particules thermoplastiques à base de polyamide sous la forme de fine fibrilles de diamètre moyen conforme à l'invention.

RESUME DE L'INVENTION

La présente invention a donc pour objet un procédé de transformation d'un polymère thermoplastique à base de polyamide, comprenant :

- une étape d'extrusion du polymère en présence de CO₂ supercritique, dans lequel la proportion massique de CO₂sc par rapport au polymère lors de l'étape d'extrusion est comprise dans la gamme de 25 à 500 %, de préférence de 25 à 300 %, de préférence de 25 à 150 %.

- une étape de pulvérisation du polymère extrudé et de récupération du polymère sous forme de particules.

Avantageusement, l'étape d'extrusion est mise en œuvre dans une extrudeuse, le procédé comprenant l'alimentation de l'extrudeuse en polymère thermoplastique à base de polyamide, et l'injection de CO₂sc dans l'extrudeuse, de préférence en début de zone de pompage de l'extrudeuse.

Avantageusement, l'étape d'extrusion est effectuée à une température de 20 à 100 °C supérieure au point de fusion du polymère thermoplastique en présence de CO₂sc, de préférence supérieure de 30 à 60 °C au point de fusion de ce mélange de polymère et de CO₂sc. De préférence, l'étape d'extrusion est effectuée à une température comprise dans la gamme de Tf-30°C à Tf+60°C, de préférence de Tf-30°C à Tf+30°C, Tf étant la température de fusion du polymère seul.

Avantageusement, la proportion massique de CO₂sc par rapport au polymère thermoplastique lors de l'étape d'extrusion est de 25 à 100 %, de préférence de 25 à 80 %.

Avantageusement, le polymère thermoplastique à base de polyamide est
5 choisi parmi les polyamides, homopolyamides ou copolyamides, les copolyesteramides, les copolyéther bloc amides, et les mélanges de ceux-ci, et de préférence est un polyamide. Avantageusement, le polymère thermoplastique comprend au moins un des polyamides suivants : PA 11, PA12, PA 10.10, PA 6.10, PA 6.12, PA 10.12, PA 6.14 et/ou PA 6.6/6.

10 Selon un premier mode de réalisation du procédé de l'invention, le polymère thermoplastique est extrudé en l'absence de tout autre composé à l'exception de CO₂sc.

Selon un deuxième mode de réalisation du procédé de l'invention, le polymère thermoplastique est extrudé en présence d'un composé
15 supplémentaire susceptible de former un matériau composite avec le polymère thermoplastique, le composé supplémentaire étant de préférence choisi parmi une charge thermosensible, telle que l'amidon.

Avantageusement, le procédé selon l'invention comprend en outre, entre l'étape d'extrusion et l'étape de pulvérisation, une étape de mélange du
20 CO₂sc avec le polymère, de préférence à l'aide d'au moins un mélangeur statique.

Avantageusement, l'étape de pulvérisation est mise en œuvre au moyen d'une buse de pulvérisation, équipée de préférence d'une co-injection d'air chaud de température comprise dans la gamme de Tf-20°C à Tf+20°C, Tf
25 étant la température de fusion du polymère thermoplastique, et/ou en présence d'un excès de CO₂sc.

Avantageusement, le procédé selon l'invention comprend, et en particulier conduit à, l'obtention de particules de diamètre moyen en nombre inférieur à 2 mm, de préférence inférieur à 1 mm, voire inférieur à 500 µm, et de
30 préférence sous la forme de poudres, granules ou fibrilles à l'issue de l'étape de pulvérisation, et ce directement à partir d'un polymère thermoplastique à base de polyamide de haute masse molaire, notamment de masse molaire moyenne en nombre supérieure ou égale à 10 000g/mol.

La présente invention a également pour objet des particules de polymère
35 thermoplastique à base de polyamide susceptibles d'être obtenues selon le procédé de l'invention, caractérisées en ce qu'elles se présentent sous la forme de fines fibrilles de diamètre moyen en nombre inférieur à 2 mm, de préférence inférieure à 1 mm, voire inférieure à 500 µm, et de longueur

moyenne en nombre comprise dans la gamme de 500 μm à 4 cm, de préférence de 500 μm à 2 cm.

Dans la présente description de l'invention, la longueur moyenne en nombre et le diamètre moyen en nombre (sur le nombre de particules) sont mesurés par analyse d'image sur photographie prise au microscope optique.

Avantageusement, le procédé selon l'invention comprend en outre une ou des étape(s) ultérieure(s) de fusion, notamment par frittage laser, et/ou d'extrusion des particules, permettant d'obtenir au moins un article formé.

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique tout en fournissant une nouvelle gamme de particules, à savoir des fibrilles thermoplastiques à base de polyamide. Ceci est accompli grâce à l'ajout de CO_2 supercritique en excès par rapport à la limite de solubilité du CO_2 sc dans le polymère, lors de l'extrusion du polymère. Sans vouloir être liés par une théorie, les inventeurs estiment que la présence de CO_2 sc en excès permet de diminuer pendant le procédé les caractéristiques du polymère (en particulier diminution de sa viscosité, de sa température de fusion T_f , de sa température de cristallisation T_c) tout en augmentant le volume du polymère sous pression de CO_2 sc lors de l'extrusion, ce qui facilite la division de la matière.

DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

La présente invention a donc pour objet un procédé de transformation d'un polymère thermoplastique à base de polyamide, comprenant :

- une étape d'extrusion du polymère en présence de CO_2 supercritique, dans lequel la proportion massique de CO_2 sc par rapport au polymère lors de l'étape d'extrusion est comprise dans la gamme de 25 à 500 %, de préférence de 25 à 300 %, de préférence de 25 à 150 %, de préférence de 25 à 100 %, de; préférence de 25 à 80 % ;
- une étape de pulvérisation du polymère extrudé et de récupération du polymère sous forme de particules.

La proportion massique de CO_2 sc par rapport au polymère lors de l'étape d'extrusion est exprimée en rapport massique de débit de CO_2 sc par rapport au débit de polymère, abrégé « GTP » pour « gas to polymer ratio ». La limite maximale peut en effet dépasser 100%. Elle dépend du dispositif d'extrusion (et de mélange) utilisé pour le procédé de l'invention. En dessous de 25%, la proportion de CO_2 sc n'est pas suffisante pour fabriquer du

polymère sous forme divisée. Au-delà de 500%, on observe une déstabilisation de l'écoulement lorsqu'on dépasse la limite d'incorporation du dispositif.

Le terme « polymère thermoplastique à base de polyamide » désigne
5 tout polymère thermoplastique comprenant au moins 20% en poids de polyamide (ci après abrégé PA), en particulier tout polymère thermoplastique comprenant de 20 à 100% en poids de PA sur le poids total de polymère.

Le polymère thermoplastique utilisé dans le procédé selon l'invention est choisi dans le groupe constitué des polyamides, homopolyamides ou
10 copolyamides ; des copolyesteramides ; des copolyéther bloc amides, et des combinaisons de ceux-ci.

Par polyamide (homopolyamide ou copolyamide) au sens de l'invention on entend les produits de condensation des lactames, des aminoacides et/ou des diacides avec les diamines et, en règle générale, tout
15 polymère formé par des motifs reliés entre eux par des groupes amides. Les particules selon l'invention peuvent également être issues de la copolymérisation de lactame(s) avec une ou plusieurs lactone(s) conduisant à un copolyesteramide comme décrit dans le brevet EP1172396.

Le terme « monomère » dans la présente description des
20 copolyamides doit être pris au sens d' « unité répétitive ». Le cas où une unité répétitive du polyamide est constituée de l'association d'un diacide avec une diamine est particulier. On considère que c'est l'association d'une diamine et d'un diacide, c'est-à-dire le couple diamine.diacide (en quantité équimolaire), qui correspond au monomère. Ceci s'explique par le fait
25 qu'individuellement, le diacide ou la diamine n'est qu'une unité structurale, qui ne suffit pas à elle seule à polymériser. Dans le cas où les particules selon l'invention comprenant au moins deux monomères différents, appelés «co-monomères», c'est à dire au moins un monomère et au moins un co-monomère (monomère différent du premier monomère), elles forment un
30 copolymère tel qu'un copolyamide abrégé CoPA ou bien un copolyesteramide abrégé CoPEA.

A titre d'exemple de lactames, on peut citer ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone sur le cycle principal et pouvant être substitués. On peut citer par exemple le β,β -diméthylpropiolactame, le α,α -
35 diméthylpropiolactame, l'amyrolactame, le caprolactame, le capryllactame, l'oenantholactame, le 2-pyrrolidone et le lauryllactame.

A titre d'exemple de diacide (ou acide dicarboxylique), on peut citer les acides ayant entre 4 et 18 atomes de carbone. On peut citer par exemple,

l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide isophtalique, l'acide butanedioïque, l'acide 1,4 cyclohexyldicarboxylique, l'acide téréphtalique, le sel de sodium ou de lithium de l'acide sulphoisophtalique, les acides gras dimérisés (ces acides gras dimérisés ont une teneur en dimère d'au moins 98% et sont de préférence hydrogénés) et l'acide dodécanedioïque $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$.

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

A titre d'exemple d'acide aminé, on peut citer les alpha-oméga aminoacides, tels que les acides aminocaproïque, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque, n-heptyl-11-aminoundécanoïque et amino-12-dodécanoïque.

A titre d'exemple de lactone, on peut citer la caprolactone, la valérolactone et la butyrolactone.

Les copolyéther bloc amides, encore appelés copolymères à blocs polyéther et blocs polyamide, soit en abrégé « PEBA », résultent de la polycondensation de blocs polyamides à extrémités réactives avec des blocs polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

- 1) blocs polyamides à bouts de chaîne diamines avec des blocs polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques ;
- 2) blocs polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des blocs polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines, obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de blocs polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylées aliphatiques appelées polyétherdiols ;
- 3) blocs polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides.

Les blocs polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation de précurseurs de polyamides en présence

d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne. Les blocs polyamides à bouts de chaînes diamines proviennent par exemple de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'une diamine limiteur de chaîne.

La masse molaire moyenne en nombre M_n des blocs polyamides est comprise entre 400 et 20000 g/mol et de préférence entre 500 et 10000 g/mol.

Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers peuvent aussi comprendre des motifs répartis de façon aléatoire.

On peut utiliser avantageusement trois types de blocs polyamides.

Selon un premier type, les blocs polyamides proviennent de la condensation d'un diacide carboxylique, en particulier ceux ayant de 4 à 20 atomes de carbone, de préférence ceux ayant de 6 à 18 atomes de carbone et d'une diamine aliphatique ou aromatique, en particulier celles ayant de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence celles ayant de 6 à 14 atomes de carbone.

A titre d'exemples d'acides dicarboxyliques, on peut citer l'acide 1,4-cyclohexyldicarboxylique, les acides butanedioïque, adipique, azélaïque, subérique, sébacique, dodécanedicarboxylique, octadécanedicarboxylique et les acides téréphtalique et isophtalique, mais aussi les acides gras dimérisés.

A titre d'exemples de diamines, on peut citer la tétraméthylène diamine, l'hexaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine, la triméthylhexaméthylène diamine, les isomères des bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane (BACM), bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane (BMACM), et 2-2-bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-propane (BMACP), et para-amino-di-cyclo-hexyl-méthane (PACM), et l'isophoronediamine (IPDA), la 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane (BAMN) et la pipérazine (Pip).

Avantageusement, le polymère thermoplastique de l'invention comprend au moins un des polyamides ou des blocs suivants : PA4.12, PA4.14, PA4.18, PA6.10, PA6.12, PA6.14, PA6.18, PA9.12, PA10.10, PA10.12, PA10.14 et PA10.18.

Selon un deuxième type, les blocs polyamides résultent de la condensation d'un ou plusieurs acides alpha oméga aminocarboxyliques et/ou d'un ou plusieurs lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone en présence d'un diacide carboxylique ayant de 4 à 12 atomes de carbone ou d'une diamine. A titre d'exemples de lactames, on peut citer le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame. A titre d'exemples d'acide alpha

omega amino carboxylique, on peut citer les acides aminocaproïque, amino-7-heptanoïque, amino-11- undécanoïque et amino-12-dodécanoïque.

Avantageusement les blocs polyamides du deuxième type sont en polyamide 11, en polyamide 12 ou en polyamide 6.

5 Selon un troisième type, les blocs polyamides résultent de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un diacide carboxylique.

Dans ce cas, on prépare les blocs polyamide PA par polycondensation :

10 - de la ou des diamines aliphatiques linéaires ou aromatiques ayant X atomes de carbone ;

- du ou des diacides carboxyliques ayant Y atomes de carbone ; et

- du ou des comonomères {Z}, choisis parmi les lactames et les acides alpha-oméga aminocarboxyliques ayant Z atomes de carbone et les
15 mélanges équimolaires d'au moins une diamine ayant X1 atomes de carbone et d'au moins un diacide carboxylique ayant Y1 atomes de carbones, (X1, Y1) étant différent de (X, Y) ;

- ledit ou lesdits comonomères {Z} étant introduits dans une proportion pondérale allant jusqu'à 50%, de préférence jusqu'à 20%, encore plus
20 avantageusement jusqu'à 10% par rapport à l'ensemble des monomères précurseurs de polyamide ;

- en présence d'un limiteur de chaîne choisi parmi les diacides carboxyliques.

Avantageusement, on utilise comme limiteur de chaîne le diacide
25 carboxylique ayant Y atomes de carbone, que l'on introduit en excès par rapport à la stœchiométrie de la ou des diamines.

Selon une variante de ce troisième type les blocs polyamides résultent de la condensation d'au moins deux acides alpha oméga aminocarboxyliques ou d'au moins deux lactames ayant de 6 à 12 atomes de
30 carbone ou d'un lactame et d'un acide aminocarboxylique n'ayant pas le même nombre d'atomes de carbone en présence éventuelle d'un limiteur de chaîne. A titre d'exemple d'acide alpha omega amino carboxylique aliphatique, on peut citer les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque. A titre d'exemple de
35 lactame, on peut citer le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame. A titre d'exemple de diamines aliphatiques, on peut citer l'hexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine et la triméthylhexaméthylène diamine. A titre d'exemple de diacides

cycloaliphatiques, on peut citer l'acide 1,4-cyclohexyldicarboxylique. A titre d'exemple de diacides aliphatiques, on peut citer les acides butane-dioïque, adipique, azélaïque, subérique, sébacique, dodécanedicarboxylique, les acides gras dimérisés (ces acides gras dimérisés ont de préférence une teneur en dimère d'au moins 98%; de préférence ils sont hydrogénés; ils sont commercialisés sous la marque Pripol® par la société Unichema, ou sous la marque Empol® par la société Henkel) et les polyoxyalkylènes - α,ω diacides. A titre d'exemple de diacides aromatiques, on peut citer les acides téréphtalique (T) et isophtalique (I). A titre d'exemple de diamines cycloaliphatiques, on peut citer les isomères des bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane (BACM), bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane (BMACM), et 2-2-bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-propane(BMACP), et para-amino-di-cyclo-hexyl-méthane (PACM). Les autres diamines couramment utilisées peuvent être l'isophoronediamine (IPDA), la 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane (BAMN) et la pipérazine.

A titre d'exemples de blocs polyamides du troisième type, on peut citer les suivantes :

- 6.6/6 dans laquelle 6.6 désigne des motifs hexaméthylènediamine condensée avec l'acide adipique. 6 désigne des motifs résultant de la condensation du caprolactame.

- 6.6/6.10/11/12 dans laquelle 6.6 désigne l'hexaméthylènediamine condensée avec l'acide adipique. 6.10 désigne l'hexaméthylènediamine condensée avec l'acide sébacique. 11 désigne des motifs résultant de la condensation de l'acide aminoundécanoïque. 12 désigne des motifs résultant de la condensation du lauryllactame.

La masse M_n des blocs polyéther est comprise entre 100 et 6 000 g/mol et de préférence entre 200 et 3 000 g/mol.

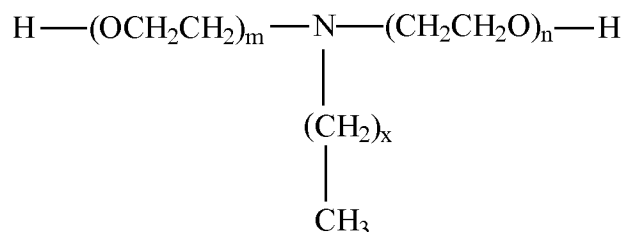
De préférence, le polymère comprend de 1 à 80 % en masse de blocs polyéther et de 20 à 99 % en masse de blocs polyamide, de préférence de 4 à 80 % en masse de blocs polyéther et 20 à 96 % en masse de blocs polyamide.

Les blocs polyéthers sont constitués de motifs oxyde d'alkylène. Ces motifs peuvent être par exemple des motifs oxyde d'éthylène, des motifs oxyde de propylène ou tétrahydrofurane (qui conduit aux enchaînements polytétraméthylène glycol). On utilise ainsi des blocs PEG (polyéthylène glycol) c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde d'éthylène, des blocs PPG (propylène glycol) c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde de propylène, des blocs PO3G (polytriméthylène glycol) c'est-à-dire ceux

constitués de motifs polytriméthylène ether de glycol (de tels copolymères avec des blocs polytriméthylène ether sont décrits dans le document US6590065), et des blocs PTMG c'est à dire ceux constitués de motifs tetraméthylène glycols appelés aussi polytétrahydrofurane. Les copolymères PEBA peuvent comprendre dans leur chaîne plusieurs types de polyéthers, les copolyéthers pouvant être à blocs ou statistiques.

On peut également utiliser des blocs obtenus par oxyéthylation de bisphenols, tels que par exemple le bisphenol A. Ces derniers produits sont décrits dans le brevet EP613919.

Les blocs polyéthers peuvent aussi être constitués d'amines primaires éthoxylées. A titre d'exemple d'amines primaires éthoxylées on peut citer les produits de formule :



dans laquelle m et n sont compris entre 1 et 20 et x entre 8 et 18. Ces produits sont disponibles dans le commerce sous la marque Noramox® de la société CECA et sous la marque Genamin® de la société Clariant.

Les blocs souples polyéthers peuvent comprendre des blocs polyoxyalkylène à bouts de chaînes NH₂, de telles blocs pouvant être obtenues par cyanoacétylation de blocs polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylés aliphatiques appelées polyétherdiols. Plus particulièrement, on pourra utiliser les Jeffamines (Par exemple Jeffamine® D400, D2000, ED 2003, XTJ 542, produits commerciaux de la société Huntsman, également décrites dans les documents de brevets JP2004346274, JP2004352794 et EP1482011).

Les blocs polyétherdiols sont soit utilisés tels quels et copolycondensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, soit ils sont aminés pour être transformés en polyéther diamines et condensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques. La méthode générale de préparation en deux étapes des copolymères PEBA ayant des liaisons ester entre les blocs PA et les blocs PE est connue et est décrite, par exemple, dans le brevet français FR2846332. La méthode générale de préparation des copolymères PEBA de l'invention ayant des liaisons amide entre les blocs PA et les blocs PE est connue et décrite, par exemple dans le

brevet européen EP1482011. Les blocs polyéther peuvent être aussi mélangés avec des précurseurs de polyamide et un limiteur de chaîne diacide pour faire les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des motifs répartis de façon statistique (procédé en une étape).

5 Bien entendu, la désignation PEBA dans la présente description de l'invention se rapporte aussi bien aux Pebax® commercialisés par Arkema, aux Vestamid® commercialisés par Evonik®, aux Grilamid® commercialisés par EMS, qu'aux Kellaflex® commercialisés par DSM ou à tout autre PEBA d'autres fournisseurs.

10 Avantageusement, les copolymères PEBA ont des blocs PA en PA 6, en PA 11, en PA 12, PA 6.10, PA 6.12, en PA 6.6/6, en PA 10.10, PA 10.12 et/ou en PA 6.14, de préférence des blocs PA 11 et/ou PA 12 ; et des blocs PE en PTMG, en PPG et/ou en PO3G. Les PEBA à base de blocs PE constitués majoritairement de PEG sont à ranger dans la gamme des PEBA
15 hydrophiles. Les PEBA à base de blocs PE constitués majoritairement de PTMG sont à ranger dans la gamme des PEBA hydrophobes.

Avantageusement, ledit PEBA utilisé dans la composition selon l'invention est obtenu au moins partiellement à partir de matières premières bio-ressourcées.

20 Par matières premières d'origine renouvelable ou matières premières bio-ressourcées, on entend des matériaux qui comprennent du carbone bio-ressourcé ou carbone d'origine renouvelable. En effet, à la différence des matériaux issus de matières fossiles, les matériaux composés de matières premières renouvelables contiennent du ^{14}C . La « teneur en carbone
25 d'origine renouvelable » ou « teneur en carbone bio-ressourcé » est déterminée en application des normes ASTM D 6866 (ASTM D 6866-06) et ASTM D 7026 (ASTM D 7026-04). A titre d'exemple, les PEBA à base de polyamide 11 proviennent au moins en partie de matières premières bio-ressourcées et présentent une teneur en carbone bio-ressourcé d'au moins
30 1%, ce qui correspond à un ratio isotopique de $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ d'au moins $1,2 \times 10^{-14}$. De préférence, les PEBA selon l'invention comprennent au moins 50% en masse de carbone bio-ressourcé sur la masse totale de carbone, ce qui correspond à un ratio isotopique $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ d'au moins $0,6 \cdot 10^{-12}$. Cette teneur est avantageusement plus élevée, notamment jusqu'à 100%, qui correspond
35 à un ratio isotopique $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ de $1,2 \times 10^{-12}$, dans le cas de PEBA à blocs PA 11 et blocs PE comprenant du PO3G, PTMG et/ou PPG issus de matières premières d'origine renouvelable.

On peut également utiliser un copolyéther bloc uréthane comprenant un bloc souple de poly(oxyalkylène) et un bloc polyuréthane.

Les blocs polyuréthane peuvent être obtenus par réaction entre un diisocyanate et un diol.

5 Les blocs souples polyéther peuvent être tels que décrits ci-dessus en relation avec les PEBA.

On peut également utiliser un copolyéther bloc ester comprenant un bloc souple de poly(oxyalkylène) et un bloc polyester.

10 Le bloc polyester peut être obtenu par polycondensation par estérification d'un acide carboxylique, tel que l'acide isophtalique ou l'acide téréphtalique ou un acide carboxylique bio-sourcé (tel que l'acide furane dicarboxylique), avec un glycol, tel que l'éthylène glycol, le triméthylène glycol, le propylène glycol ou le tétraméthylène glycol.

15 Les blocs souples polyéther peuvent être tels que décrits ci-dessus en relation avec les PEBA.

I - Extrusion du polymère thermoplastique

Le polymère thermoplastique est extrudé de façon à diminuer sa viscosité, et à le faire fondre à une température typiquement supérieure à sa température de fusion T_f . Dans la présente description, la T_f est mesurée par DSC selon la norme ISO 11357-3. Le procédé selon l'invention comprend l'alimentation d'une extrudeuse (par exemple une extrudeuse mono-vis) avec le polymère ci-dessus à l'état solide, et l'injection de CO_2sc dans l'extrudeuse. Le polymère est ainsi fondu puis mélangé avec le CO_2sc . On utilise de préférence une extrudeuse mono-vis. Le procédé selon l'invention présente également l'avantage d'être un procédé continu, la mise en oeuvre de matières visqueuses telles que les polymères fondus étant facilitée par l'utilisation d'une extrudeuse et les coûts industriels réduits. De plus, un procédé continu diminue les temps de séjour, ce qui diminue le risque de dégradation du polymère. Enfin, un équipement sous pression fonctionnant en continu présente moins de risque (volume plus faible) et un moindre coût qu'un équipement batch.

II- Incorporation de CO_2sc en excès dans le polymère fondu au cours de l'extrusion

35 Le CO_2 supercritique (CO_2sc) est assez courant en raison de sa facilité d'obtention (température critique : 31 °C, pression critique : 74 bars) et de ses propriétés économiques et écologiques intéressantes car il est non inflammable, non toxique, relativement peu cher et sans coût d'élimination comparativement aux solvants organiques. Avantagusement, aucun résidu

de solvant ni de CO₂ ne se retrouve dans les particules fabriquées selon le procédé de l'invention.

L'excès de CO₂sc dans le polymère fondu est nécessaire pour l'obtention de matière divisée en sortie de filière.

- 5 Par incorporation en « excès » de CO₂sc au polymère, on entend au sens de l'invention l'incorporation de CO₂sc en quantité supérieure à la limite de solubilité du CO₂sc dans le polymère, de préférence l'incorporation d'au moins 25% en poids de CO₂sc, par rapport au poids de polymère. La proportion massique de CO₂sc par rapport au polymère lors de l'étape
10 d'extrusion est comprise dans la gamme de 25 à 500 %, de préférence de 25 à 300 %, de préférence de 25 à 150 %, de préférence de 25 à 100 %, de préférence de 25 à 80 %.

- Le CO₂ supercritique incorporé au polymère présente de préférence une température comprise dans la gamme de 1 à 200°C, par exemple de 150°C
15 à 200°C, et de manière générale présente de préférence une température comprise dans la gamme de Tf-30°C à Tf+30°C, Tf étant la température de fusion du polymère thermoplastique. Il peut être préférable de chauffer le CO₂sc pour fluidifier le polymère et ainsi mieux le diviser. Il s'avère que chauffer le CO₂ supercritique en excès, avant son incorporation au polymère
20 fondu permet au final d'améliorer la division de matière polymérique, et d'obtenir des particules plus fines que lorsque le CO₂ supercritique est ajouté froid, c'est-à-dire sans préchauffage à sa sortie de pompe, par exemple à une température comprise dans la gamme de 5 à 8°C, ou à température ambiante.

- 25 Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, une partie du CO₂sc en excès, représentant par exemple 1 à 75% en poids du CO₂sc, est remplacée par de l'azote N₂ qui refroidit moins à la détente que le CO₂sc, et donc laisse le temps aux particules de former des sphères.

- Par exemple, la température lors de l'extrusion peut être de 20 à 100°C
30 supérieure au point de fusion du matériau (polymère thermoplastique et CO₂sc), de préférence supérieure de 30 à 60°C, par rapport à ce point de fusion.

- Le polymère peut être extrudé seul (hormis la présence de CO₂sc) ou bien en présence de charges ou d'un composé supplémentaire susceptible de
35 former un matériau composite avec le polymère. A titre d'exemples, on peut citer les charges minérales, généralement sous forme de poudres, telles que craie, talc, noir de carbone, silice synthétique, agent thixotropique, mica, kaolin, sulfate de baryum, ferrite de baryum ; les charges organiques, telles

que farine de bois ou d'écorce de fruit, cellulose ; les charges de renfort fibreuses, notamment les charges qui améliorent les caractéristiques mécaniques, la tenue thermique et la stabilité dimensionnelle, telles que les fibres de verre ; les charges de renfort non fibreuses telles que des microsphères de verre creuses ou non, silice synthétique ; des céréales, du lin, etc. Il est notamment avantageux d'utiliser en tant que composé supplémentaire une charge thermosensible. A titre d'exemple de charge thermosensible, on peut notamment citer l'amidon, et en particulier l'amidon natif. On peut également citer comme autres charges ou additifs : des pigments pour la coloration, du TiO_2 , des charges ou des pigments pour l'absorption infra rouge, des additifs anti-feu, des fibres de carbone, des nano-charges, des nano-argiles et des nanotubes de carbone. L'introduction de ces charges au moment de l'étape d'extrusion permet d'améliorer leur dispersion et leur efficacité.

Selon le procédé de l'invention, on améliore encore la division de la matière en augmentant la quantité de CO_2sc en excès, au moyen d'une buse de pulvérisation positionnée en aval de l'extrudeuse, et en utilisant par exemple une de ces 2 méthodes :

- chauffer le CO_2sc injecté afin d'éviter les points froids (refroidissement du polymère), et pour pouvoir injecter une quantité plus importante de CO_2sc en amont de la buse tout en permettant un meilleur mélange de l'excès de CO_2sc dans le polymère, et/ou

- introduire du CO_2sc au niveau de la buse, en utilisant si nécessaire un dispositif de mélange supplémentaire du CO_2sc avec le polymère extrudé.

III – Mélange – dispersion du CO_2sc dans le polymère

Selon un mode de réalisation avantageux, le procédé de l'invention comprend en outre une étape de mélange du CO_2sc avec le polymère, intermédiaire entre l'étape d'extrusion et l'étape de pulvérisation. Cette étape permet de mieux disperser le CO_2sc en large excès et sous pression dans le polymère avant sa pulvérisation. A titre d'exemple, le mélange à 220°C et avec une vitesse de vis de 60 tr/min se trouve sous une pression de 200 bars dans l'extrudeuse. La pression est due à l'extrudeuse, et est avantageusement régulée par la buse dans le cas de l'utilisation d'une buse de pulvérisation. On utilise de préférence au moins un mélangeur statique, celui-ci étant avantageusement positionné entre l'extrudeuse et une buse de pulvérisation. De préférence, le procédé selon l'invention utilise au moins deux mélangeurs statiques en aval de l'extrudeuse, ce qui permet

d'incorporer plus de CO₂ sur une longueur plus importante d'extrusion et de favoriser le mélange du polymère avec le CO₂sc.

IV – Pulvérisation

Le mélange est ensuite pulvérisé, de préférence au moyen d'une buse de pulvérisation, notamment à air comprimé (par exemple piston de la buse à 5 bars), équipée de préférence d'une co-injection d'air chaud, et sous l'effet simultané du CO₂ dispersé dans le polymère. L'air chaud éventuellement co-injecté au niveau de la sortie de filière d'extrudeuse présente par exemple une température comprise dans la gamme de Tf-20°C à Tf+20°C, Tf étant la température de fusion du polymère thermoplastique.

La pulvérisation entraîne la cristallisation et solidification de la matière divisée sous forme de particules.

De préférence, on maintient un niveau de température élevé au cours de la pulvérisation, via la température de l'air de co-injection et/ou via la chauffe de la buse elle-même.

La matière est pulvérisée par exemple dans une enceinte de pulvérisation classique. De préférence, la paroi de l'enceinte est chauffée avec éventuellement un flux d'air chauffé. Selon un mode de réalisation avantageux, la matière polymérique est pulvérisée dans une tour ou chambre d'atomisation ou un cyclone avec air chaud ce qui permet d'éviter l'agglomération des particules juste après leur pulvérisation et d'améliorer ensuite la récupération de ces particules. Cela permet également un contrôle de la morphologie des particules par l'intermédiaire du contrôle de la température.

V – Récupération de particules de polymère

Cette étape consiste à récupérer le polymère divisé et solidifié issu de l'étape précédente sous forme de particules de taille (diamètre moyen en nombre) inférieure à 2 mm, de préférence inférieure à 1 mm, de préférence inférieure à 800 µm, de préférence inférieure à 500 µm. A l'issue de l'étape de pulvérisation, ces particules peuvent être sous la forme de poudres de forme grossière, ou de forme sphérique ou non sphérique, ou encore de granules ou de fibrilles.

Pour augmenter la sphéricité des particules, il est préférable de maintenir un niveau de température élevé dans l'enceinte de pulvérisation, la température étant de préférence comprise dans la gamme de Tf-50°C à Tf+50°C, Tf étant la température de fusion du polymère, notamment dans la gamme de 80 à 200°C, de préférence de 80 à 180°C, au cours des étapes de pulvérisation puis de récupération, pour laisser aux gouttelettes formées le temps de

s'arrondir puis de maintenir cette forme arrondie jusqu'à la fin de leur récupération.

C'est pourquoi l'enceinte de pulvérisation du polymère divisé, de même que la buse de pulvérisation, l'air co-injecté, et/ou le récipient de récupération des particules de polymère est/sont de préférence maintenu(s) à une température élevée telle que définie ci-dessus.

Selon un mode de réalisation avantageux du procédé selon l'invention, une augmentation de la température est favorable à la sphéricité mais tend à élargir la distribution de taille des particules et augmenter le diamètre moyen des particules. Selon un autre mode de réalisation, alternatif ou simultané du précédent, une augmentation de pression favorise la sphéricité des particules en augmentant la solubilité du CO₂sc dans le polymère, mais elle augmente le cisaillement lors de la détente, ce qui tend à favoriser la production de matière divisée sous forme de fibres.

La présente invention a notamment pour objet la fabrication de particules de polymère thermoplastique à base de polyamide susceptibles d'être obtenues selon le procédé de l'invention, caractérisées en ce qu'elles se présentent sous la forme de fines fibrilles de diamètre moyen en nombre inférieur à 2 mm, de préférence inférieur à 1 mm, voire inférieur à 500 µm, et de longueur moyenne en nombre comprise dans la gamme de 500 µm à 4 cm.

Le facteur commun identifié dans ces différents modes de réalisation du procédé selon l'invention est le large excès de CO₂sc, représentant au moins 25% en poids sur le poids du mélange de polymère fondu et de CO₂sc, nécessaire à une pulvérisation de qualité, c'est-à-dire nécessaire à l'obtention de matière divisée sous forme de particules de diamètre moyen en nombre inférieur à 2 mm, voire inférieur à 1 mm, ou même 500 µm.

Ces particules peuvent être utilisées telles quelles dans les revêtements, les peintures, les compositions anticorrosion, les additifs pour papier, les technologies d'agglomération de poudre par fusion ou frittage provoqué par un rayonnement pour fabriquer des objets, les gels d'électrophorèse, les matériaux composites, les matériaux multicouches, l'industrie de l'emballage, les jouets, le textile, l'automobile et/ou l'électronique.

Les particules, en particulier les fibrilles, obtenues selon le procédé de l'invention sont particulièrement intéressantes pour la production de matériaux composites. La morphologie des particules selon l'invention, en particulier leur diamètre moyen et leur longueur, mais aussi leurs propriétés physico-chimiques, thermoplastiques, et mécaniques sont adaptables aisément en modifiant simplement la composition du polymère de départ

et/ou les conditions du procédé de l'invention. Les fibrilles selon l'invention présentent une meilleure aptitude à la transformation que les autres types de fibres existants, et une meilleure compatibilité avec les matrices thermoplastiques.

- 5 Les particules obtenues selon le procédé de l'invention peuvent également être utilisées pour fabriquer des objets ou articles, formés par exemple au moyen d'une étape ultérieure d'extrusion et/ou d'injection des particules. L'article peut être choisi parmi les pièces automobiles, les textiles, les tissés ou non tissés, l'habillement, les chaussures, les articles de sport, les articles
- 10 de loisirs, les objets électroniques, le matériel informatique, les équipements de santé, les additifs industriels, l'emballage et les produits ménagers. On peut en particulier citer les tableaux de bord, les airbags, les semelles de chaussure de sport, les balles de golf, les tubes à usage médical, les cathéters, les ballons d'angioplastie, les courroies péristaltiques, les bandes
- 15 de courroies transporteuses, les produits imper-respirants, les peaux et/ou cuirs synthétiques, les films thermoplastiques ou d'emballage.

EXEMPLES

- Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter. On utilise
- 20 comme polymère thermoplastique un polyamide 11, grade BMNO commercialisé par Arkema France sous la marque Rilsan®. Sa masse molaire moyenne en nombre est 10 000 g/mol. Sa température de fusion est de 184°C.

1 - Essais de mise en œuvre du procédé d'extrusion assisté par CO₂ supercritique et fabrication de mousses :

25

- Ces premiers essais 1 à 3 visent à étudier l'incorporation et la dispersion de CO₂sc à des taux de plus en plus importants dans le polyamide fondu tout en ne perturbant pas le débit de matière et en maintenant le système d'extrusion stable.

- 30 Ces essais sont réalisés en extrudeuse monovis SCAMEX (35 L/D1, D1=30 mm) sur laquelle un injecteur de CO₂ sc a été placé en début de zone de pompage. Des capteurs de pression, tels que P1, P2 et P3 de la figure 1, mesurent la pression en différents points de l'extrudeuse.

- Le CO₂sc (Air Liquide) est alimenté à partir d'une réserve diphasique et comprimé au moyen d'une pompe seringue (260D, ISCO), puis chauffé
- 35 pour être injecté supercritique (100-200 bars, 50-80°C).

L'injecteur utilisé est un injecteur de type clapet. Le CO₂ sc est comprimé à une pression légèrement supérieure à celle indiquée au niveau

du capteur P1 positionné dans l'extrudeuse en face du point d'injection de CO₂ sc, et la pompe seringue fonctionne à débit constant.

Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau 1 suivant. Les températures Ta, Tb, Tc, Td et Te représentent les températures respectives de la matière depuis l'alimentation vers la sortie d'extrudeuse.

Tableau 1 – Paramètres expérimentaux fixés

Essai	Montage	Vitesse	Ta	Tb	Tc	Td	Te	Tf
		tr/min	°C	°C	°C	°C	°C	°C
Essai 1	vis classique	40	220	220	180	180	-	175
Essai 2	embout mélange	40	240	240	180	180	-	180
Essai 3	mélangeur statique	30	230	230	180	180	185	178

Tableau 2 – Conditions expérimentales mesurées

Essai	Montage	Couple	T1	T2 ou T3	P1	P2	P3	P4
		N.m	°C	°C	bar	bar	bar	bar
Essai 1	vis classique	70-80	174	174	65-85	65-85	50	
Essai 2	embout mélange	50	183	176	50-70	110-140	60-70	
Essai 3	mélangeur statique	60	182	180	44-78	67-127	104-139	130-180

Lorsque les températures de consigne ont été atteintes, il faut attendre environ 5 minutes avant d'atteindre un régime stable, c'est-à-dire que les pressions ne varient plus, que le couple moteur oscille autour d'une valeur moyenne sans variation de la pente et que les températures matières soient stables. Des échantillons de mousses sont alors prélevés et les débits mesurés. Le CO₂sc est introduit à la pression P1. Le débit d'introduction varie entre 0,2 ml/min et 4 ml/min dans ces essais. Le débit maximal pouvant être introduit selon l'essai est limité par la déstabilisation de l'écoulement. Passé un certain seuil de CO₂sc il ne se mélange plus avec le polymère et ressort en crépitant soit par la filière soit par la trémie.

On compare les évolutions de débits obtenues avec les 3 dispositifs correspondant respectivement aux essais 1 à 3 et notamment le pourcentage maximal de CO₂sc qu'il a été possible d'atteindre sans déstabilisation du système. On s'intéresse également à l'aspect des mousses obtenues pour évaluer l'impact des mélangeurs sur l'homogénéité de la répartition du CO₂.

Essai 1 : on utilise la vis classique sans embout ni mélangeur.

Essai 2 : la dernière partie de la vis (7,5 L/D₁) est remplacée par un embout de mélange type ananas.

Essai 3 : on utilise la vis classique (sans embout ananas) complétée par un mélangeur statique (Sulzer, SMB-H 17/4) en aval de l'extrudeuse.

On étudie les évolutions du débit total (polymère + CO₂) en fonction de la fraction massique de CO₂. Dans les trois essais 1 à 3, le débit baisse pour atteindre un plateau aux alentours de la limite de solubilité du CO₂sc dans le polymère puis, à haut pourcentage, la quantité de CO₂sc devient suffisamment significative pour faire augmenter encore le débit total.

Essai 1 : Jusqu'à 7 % de CO₂ ont pu être introduits à l'essai 1 (soit un ratio par rapport à la solubilité en P3 de 3,2). Une augmentation du débit de CO₂sc conduit à une diminution, puis à une stabilisation du débit de polymère, lorsque la quantité de CO₂sc dépasse la solubilité. De la mousse est produite par ce procédé mais pas de la matière divisée.

Essai 2 : Cet embout semble améliorer le mélange puisque des taux de CO₂sc plus importants (17,5 %, ratio de 6) ont pu être introduits sans observer de déstabilisation du système. L'embout de mélange permet de disperser des quantités de CO₂sc plus importantes.

Essai 3 : L'ajout du mélangeur permet d'augmenter la quantité de CO₂sc qu'il est possible d'introduire, au-delà de 15%, dans l'extrudeuse sans déstabilisation du système. Les mousses de l'essai 3, avec mélangeur statique, et même aux taux supérieurs à 15 % de CO₂sc, présentent une bonne homogénéité de répartition des pores de la mousse. Le mélangeur statique permet un bon mélange du CO₂sc dans le polymère fondu. C'est également le cas du mélangeur "ananas" mais ce dernier permet d'incorporer moins de CO₂sc.

Conclusion sur les essais 1 à 3 :

Les conditions des essais 1 à 3 permettent l'expansion de la matière et la fabrication de mousses à l'aide de CO₂ supercritique incorporé au cours de l'extrusion de polyamide. L'utilisation des outils supplémentaires de mélange des essais 2 et 3 permet d'incorporer un excès de CO₂ sc dans l'extrudeuse.

Une bonne homogénéité du mélange est observée à fort taux de CO₂ sc (supérieur à 15 %). Cependant, au-delà d'un certain débit de CO₂ sc des remontées par la trémie sont observées avant d'assister à une expulsion de CO₂ sc en excès par la filière.

2- Essais de production de particules en continu

Dans les essais qui suivent, on travaille avec un large excès de CO₂sc, la proportion massique de CO₂sc par rapport au polymère lors de l'étape d'extrusion étant de 25%.

2.1- Essais 4 sur extrudeuse munie d'une filière en aval :

Le dispositif expérimental d'extrusion utilisé est celui représenté schématiquement sur la figure 1. L'extrudeuse 4 est actionnée par un moteur 5, alimentée en polymère au moyen d'une trémie 6 et du CO₂sc est injecté par une pompe seringue 7. L'extrudeuse est équipée d'un mélangeur statique 9. Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, une double pompe seringue 8 (Isco, 500D) permet de travailler en continu à des hauts débits de CO₂sc. En effet, une pompe délivre le CO₂sc pendant que l'autre se remplit. Cette double pompe permet de travailler en pression continue ou débit continu. L'injection de CO₂sc peut être réalisée à plusieurs endroits, comme ici matérialisés sur la figure 1. La position (1) correspond à la position du capteur P2 et la position (2) à celle du capteur P3, soit juste avant la sortie de l'extrudeuse. La position (3) est directement dans le mélangeur statique 9.

Des essais préliminaires ont été faits avec une filière « D1 » (Dc=1 mm et Lc=8 mm), mais celle-ci n'engendre pas assez de pression pour parvenir à une pulvérisation et une filière plus longue favorise la dépressurisation progressive dans la filière, non favorable à la production de particules de poudre. Une filière courte et plus étroite a donc été privilégiée. Les essais avec une filière « D500 » (Dc=0,5 mm et Lc=5 mm) sont présentés dans le tableau 1 suivant. Ils sont réalisés à une vitesse de vis de 40 tr/min à 220 °C avec un débit matière entre 14 et 20 g/min. Des particules relativement fines (inférieures à 650 µm) ont été obtenues. Ces particules sont fibreuses et poreuses. Cependant, il n'est pas possible avec ce système de stabiliser le procédé, tout en incorporant suffisamment de CO₂sc pour pulvériser.

Tableau 1

N° Essai	Injection de CO ₂ sc dans l'extrudeuse	Injection de CO ₂ sc en 3	Résultats
4.1	en P1 avec pompe simple	non	mousses
4.2	non	pompe double, 5 et 10 ml/min (GTP entre 0,7 et 1,4)	serpentin à 5 ml, poudres avec 2 populations (grossières et fines)
4.3	en P1 avec pompe simple (1,2 ml/min)	pompe double, 5 à 20 ml/min (GTP entre 0,4 et 1,3)	régime par à-coups, production de fibres alternée avec mousses et filaments.
4.4	en P1 avec pompe simple (0,8 ml/min)	pompe double, 0,25 à 2,5 ml/min (GTP entre 0,6 et 0,8)	jamais stable

La filière est remplacée par une buse de pulvérisation 10 dans les essais suivants.

5 2.2- Essais 5 sur extrudeuse munie d'une buse de pulvérisation

Présentation du dispositif de pulvérisation : La buse de pulvérisation 10 est constituée d'un clapet dont la résistance est contrôlée par air comprimé. Si la pression à l'intérieur de l'extrudeuse est inférieure à la tare du clapet, celui-ci ne s'ouvre pas. Cela a pour but de maintenir une certaine pression en permanence dans l'extrudeuse et d'éviter ainsi les éjections violentes de matière qui vident une partie de l'extrudeuse, font baisser la pression et déstabilisent donc l'ensemble. En plus de stabiliser le flux dans l'extrudeuse, la buse permet éventuellement l'ajout supplémentaire de gaz au moment de la pulvérisation pour assurer une division supplémentaire de la matière.

15 L'arrivée d'air comprimé est équipée d'un manomètre permettant de réguler la pression d'ouverture du piston. La pression dans l'extrudeuse est désormais régulée par la pression d'air comprimé. La réponse est linéaire et reproductible : ainsi une pression d'air de 5 bars va correspondre à une pression de 200 bars en P4 (figure 1). La buse est également équipée d'une

20 régulation en température et d'un capteur de pression. En plus de l'air comprimé régulant le piston, deux arrivées d'air supplémentaires sont disponibles. Ces flux d'air sont chauffés et peuvent être utilisés indépendamment. Le premier flux est injecté au centre au niveau du pointeau d'injection de manière à diviser la matière. Le deuxième flux arrive en aval de

25 la pulvérisation et a pour but d'éviter l'agglomération des particules et de réguler la température aval.

2.2.1- Essai 5 .1 avec injection d'air au niveau de la buse de pulvérisation :

Au niveau de la buse, de l'air est introduit chaud (170°C) pour rejoindre le polymère extrudé. Du CO₂sc en quantité soluble (0,5 ml/min) est introduit en

30 afin de diminuer la viscosité du polymère, mais sans excès. Un régime de pulvérisation stable et continu est atteint. Les particules produites sont très fibreuses : la matière semble "déchirée". La co-injection d'air chaud permet de mieux diviser la matière mais celle-ci fige ensuite très rapidement, avec

35 une morphologie grossière, et un diamètre moyen en nombre de particules inférieur à 1 mm. La figure 2 est une photo des poudres sous forme de fibrilles produites à l'essai 5.1.

2.2.2- Essai 5.2 avec CO₂sc en excès et co-injection d'air chaud :

La présence de CO₂sc en excès au niveau de la buse, divisant la matière de l'intérieur, couplée à l'action de l'air, permet une amélioration par rapport à l'essai 5.1 réalisé sans excès de CO₂sc. Les conditions de l'essai sont identiques aux essais précédents (220 °C, 60 tr/min, 5 bars au piston). De 2 à 8 ml/min de CO₂sc (GTP de 0,4 à 0,6) sont introduits à la position 3 (figure1) et l'air chaud (170°C) est co-injecté. Un régime de pulvérisation stable et continu est de nouveau atteint. Les particules produites sont plus fines qu'à l'essai 5.1, de diamètre moyen en nombre inférieur à 500 µm. La figure 3 est une photo des poudres sous forme de fibrilles produites à l'essai 5.2.

Ces essais 5 selon le procédé de l'invention permettent de parvenir à une pulvérisation du PA 11 en continu et de façon stable. Les particules produites ont un diamètre moyen en nombre inférieur à 1 mm, voire inférieur à 500 µm, et un aspect fibreux.

REVENDICATIONS

5

- 1.** Procédé de transformation d'un polymère thermoplastique à base de polyamide, comprenant :
- une étape d'extrusion du polymère en présence de CO₂ supercritique, dans lequel la proportion massique de CO₂sc par rapport au polymère lors de l'étape d'extrusion est comprise dans la gamme de 25 à 500 % ;
 - une étape de pulvérisation du polymère extrudé et de récupération du polymère sous forme de particules.

10

15

- 2.** Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape d'extrusion est mise en œuvre dans une extrudeuse, le procédé comprenant l'alimentation de l'extrudeuse en polymère thermoplastique à base de polyamide, et l'injection de CO₂sc dans l'extrudeuse.

20

- 3.** Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel l'étape d'extrusion est effectuée à une température de 20 à 100 °C supérieure au point de fusion du polymère thermoplastique en présence de CO₂sc.

25

- 4.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la proportion massique de CO₂sc par rapport au polymère thermoplastique lors de l'étape d'extrusion est de 25 à 100 %.

30

- 5.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le polymère thermoplastique à base de polyamide est choisi parmi les polyamides, homopolyamides ou copolyamides, les copolyesteramides, les copolyéther bloc amides, et les mélanges de ceux-ci, et de préférence est un polyamide.

35

- 6.** Procédé selon la revendication 5, dans lequel le polymère comprend au moins un des polyamides suivants : PA 11, PA12, PA 10.10, PA 6.10, PA 6.12, PA 10.12, PA 6.14 et/ou PA 6.6/6.

- 5
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le polymère thermoplastique est extrudé en l'absence de tout autre composé à l'exception de CO₂sc.
- 10
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le polymère thermoplastique est extrudé en présence d'un composé supplémentaire susceptible de former un matériau composite avec le polymère thermoplastique.
- 15
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant en outre, entre l'étape d'extrusion et l'étape de pulvérisation, une étape de mélange du CO₂sc avec le polymère, de préférence à l'aide d'au moins un mélangeur statique.
- 20
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'étape de pulvérisation est mise en œuvre au moyen d'une buse de pulvérisation.
- 25
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel l'étape de pulvérisation est effectuée en présence d'une co-injection d'air chaud de température comprise dans la gamme de Tf-20°C à Tf+20°C, Tf étant la température de fusion du polymère thermoplastique, et/ou en présence d'un excès de CO₂sc.
- 30
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, comprenant l'obtention de particules de diamètre moyen en nombre inférieur à 2 mm, de préférence inférieur à 1 mm, voire inférieur à 500 µm, et de préférence sous la forme de poudres, granules ou fibrilles à l'issue de l'étape de pulvérisation.
- 35
13. Particules de polymère thermoplastique à base de polyamide susceptibles d'être obtenues selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisées en ce qu'elles se présentent sous la forme de fines fibrilles de diamètre moyen en nombre inférieur à 2 mm, de préférence

inférieur à 1 mm, voire inférieur à 500 μm , et de longueur moyenne en nombre comprise dans la gamme de 500 μm à 4 cm.

5 **14.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, comprenant des étapes ultérieures de fusion, notamment par frittage laser, d'injection et/ou d'extrusion des particules, permettant d'obtenir au moins un article formé.

10 **15.** Utilisation des particules obtenues selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 12, telles que des particules selon la revendication 13, pour la fabrication de revêtements, peintures, compositions anticorrosion, additifs pour papier, d'objets tridimensionnels par agglomération de poudre par
15 fusion ou frittage provoqué par un rayonnement, de gels d'électrophorèse, de matériaux composites, de matériaux multicouches, d'emballages, de jouets, de textiles, de composants d'automobile et/ou de l'électronique.

20

25

30

35

1/2

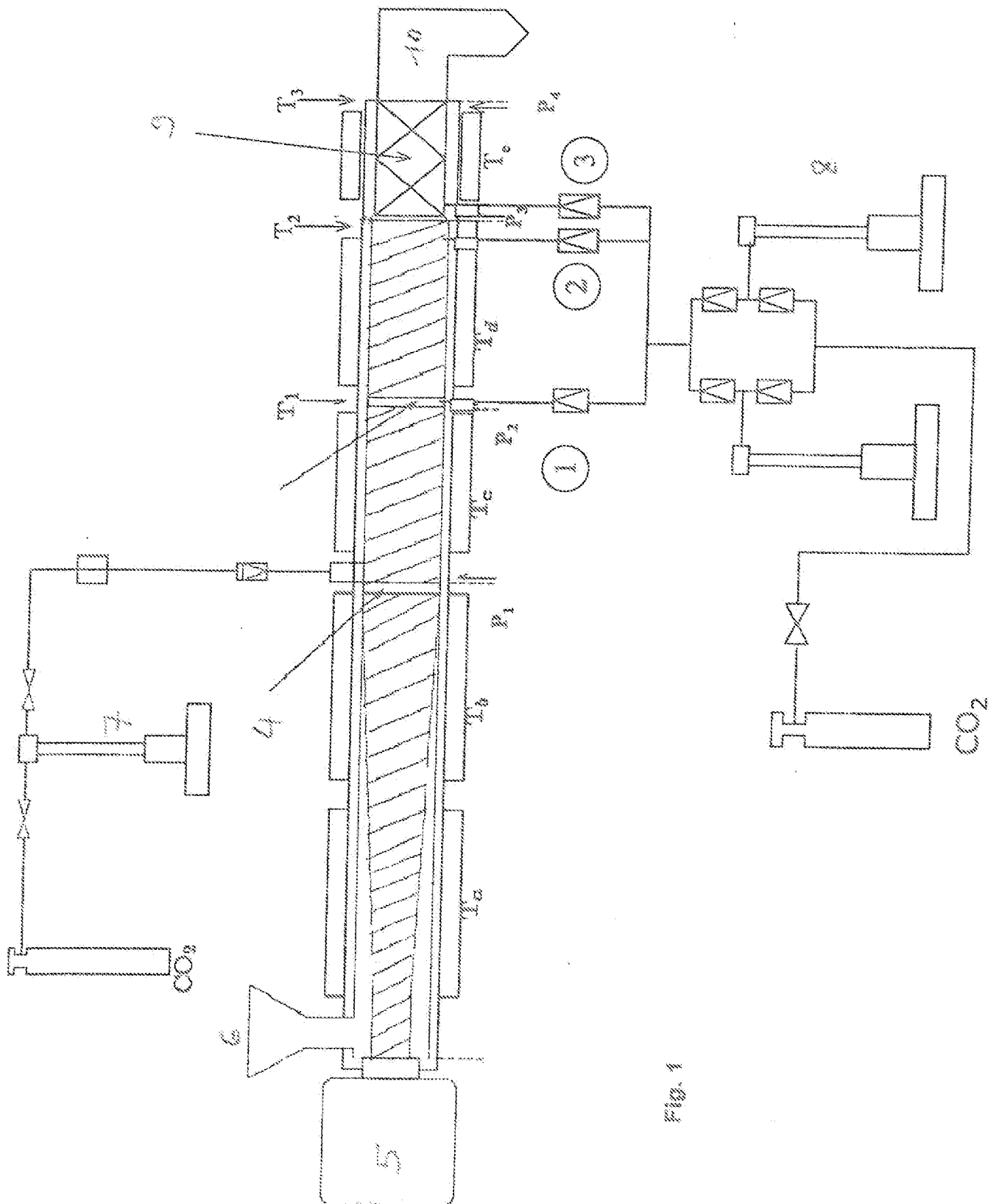


Fig. 1

2/2

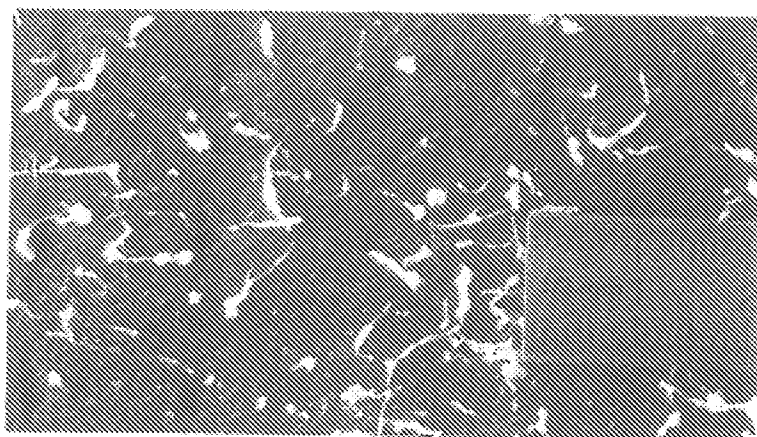


Fig. 2

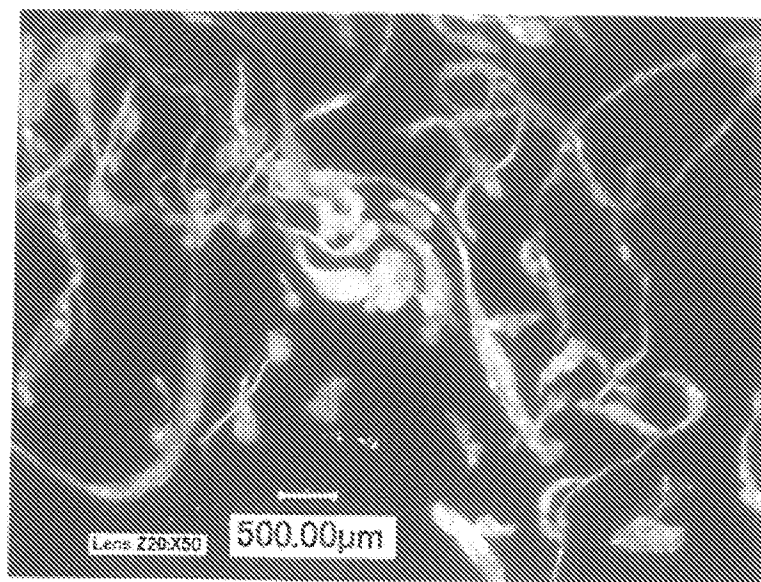


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/050932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B29B9/00 B29B9/12
ADD.

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 C08J B01J

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 0 887 390 A1 (MORTON INT INC [US]) 30 December 1998 (1998-12-30) column 1, line 9 - line 20 column 1, line 55 - column 2, line 24 column 3, line 27 - column 4, line 26 column 5, line 17 - line 30 column 6, line 15 - column 8, line 16 column 9, line 41 - line 50 column 12, line 37 - line 49 column 16, line 1 - line 21 figure 1	1-15
A	----- US 2004/068027 A1 (DALY ANDREW T [US] ET AL) 8 April 2004 (2004-04-08) paragraph [0002] paragraph [0009] ----- -/-	1-4



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

5 August 2013

Date of mailing of the international search report

13/08/2013

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Fageot, Philippe

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/050932

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 886 938 A1 (ARMINES ASS LOI DE 1901 [FR]) 15 December 2006 (2006-12-15) figure 1 claims 1,2 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/050932

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0887390	A1	30-12-1998	AT 196306 T 15-09-2000
		CA 2240498 A1 25-12-1998	
		DE 69800301 D1 19-10-2000	
		DE 69800301 T2 18-01-2001	
		DK 887390 T3 06-11-2000	
		EP 0887390 A1 30-12-1998	
		ES 2151761 T3 01-01-2001	
		US 6075074 A 13-06-2000	
		US 6575721 B1 10-06-2003	

US 2004068027	A1	08-04-2004	CA 2444305 A1 08-04-2004
		DE 60302972 T2 27-07-2006	
		EP 1408095 A1 14-04-2004	
		ES 2254877 T3 16-06-2006	
		MX PA03009104 A 28-04-2004	
		US 2004068027 A1 08-04-2004	

FR 2886938	A1	15-12-2006	EP 1888676 A2 20-02-2008
		FR 2886938 A1 15-12-2006	
		WO 2006131570 A2 14-12-2006	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/050932

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B29B9/00 B29B9/12
ADD.

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 C08J B01J

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 0 887 390 A1 (MORTON INT INC [US]) 30 décembre 1998 (1998-12-30) colonne 1, ligne 9 - ligne 20 colonne 1, ligne 55 - colonne 2, ligne 24 colonne 3, ligne 27 - colonne 4, ligne 26 colonne 5, ligne 17 - ligne 30 colonne 6, ligne 15 - colonne 8, ligne 16 colonne 9, ligne 41 - ligne 50 colonne 12, ligne 37 - ligne 49 colonne 16, ligne 1 - ligne 21 figure 1	1-15
A	----- US 2004/068027 A1 (DALY ANDREW T [US] ET AL) 8 avril 2004 (2004-04-08) alinéa [0002] alinéa [0009] ----- -/-	1-4



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

5 août 2013

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/08/2013

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

Fageot, Philippe

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 886 938 A1 (ARMINES ASS LOI DE 1901 [FR]) 15 décembre 2006 (2006-12-15) figure 1 revendications 1,2 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/050932

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0887390	A1	30-12-1998	AT 196306 T	15-09-2000
			CA 2240498 A1	25-12-1998
			DE 69800301 D1	19-10-2000
			DE 69800301 T2	18-01-2001
			DK 887390 T3	06-11-2000
			EP 0887390 A1	30-12-1998
			ES 2151761 T3	01-01-2001
			US 6075074 A	13-06-2000
			US 6575721 B1	10-06-2003

US 2004068027	A1	08-04-2004	CA 2444305 A1	08-04-2004
			DE 60302972 T2	27-07-2006
			EP 1408095 A1	14-04-2004
			ES 2254877 T3	16-06-2006
			MX PA03009104 A	28-04-2004
			US 2004068027 A1	08-04-2004

FR 2886938	A1	15-12-2006	EP 1888676 A2	20-02-2008
			FR 2886938 A1	15-12-2006
			WO 2006131570 A2	14-12-2006
