

DESCRIPTION

TITRE DE L'INVENTION : COMPOSITIONS DE MOULAGE POUR L'INJECTION COMPRENANT DES POLYAMIDES RECYCLES ISSUS D'EXPLOITATION DES GISEMENTS DE PETROLE OU DE GAZ, SOUS LA MER OU TERRESTRE.

- 5 La présente invention concerne des compositions de moulage pour l'injection comprenant des polyamides recyclés issus d'exploitation des gisements de pétrole ou de gaz, sous la mer ou terrestre.
[Art antérieur]

Dans l'exploitation des gisements de pétrole ou de gaz sous la mer (off-shore) ou terrestre (on-shore) il est nécessaire d'utiliser des tuyaux flexibles pour relier les différents dispositifs autour de la
10 plateforme. Ces tuyaux doivent résister au pétrole chaud, au gaz, à l'eau et aux mélanges d'au moins deux de ces produits pendant des durées pouvant atteindre 20 ans. Ces tuyaux sont en général constitués d'une couche intérieure métallique non étanche formée par une bande en métal profilée enroulée en hélice telle qu'un feuillard agrafé et qui donne la forme au tuyau, puis sur cette couche on extrude un polymère pour donner l'étanchéité et enfin on ajoute d'autres couches de protection et
15 de renfort telles que des nappes de fibres métalliques et des caoutchoucs.

Les polyamides à longue chaîne sont utilisés depuis des années pour l'exploitation de gisement de pétrole ou de gaz, sous la mer ou terrestre.

Cependant il est nécessaire de nettoyer ces flexibles en y faisant circuler du méthanol par exemple pour enlever les hydrates. L'inconvénient du méthanol est qu'il pénètre fortement dans le polyamide.

- 20 Il y a donc des pertes de méthanol mais aussi il peut extraire le plastifiant et/ou les modifiants du polyamide ce qui conduit à une dégradation des propriétés mécaniques et un vieillissement prématuré du flexible.

De plus, plusieurs dizaines à centaines de tonnes de polyamides longue chaîne issue de tuyaux d'exploitation de gisement de pétrole ou de gaz, sous la mer ou terrestre (respectivement tuyaux
25 offshore ou on shore) devront être recyclés dans les prochaines années en raison du fait qu'ils sont arrivés en fin de vie. Cependant, ces polyamides ne peuvent pas être utilisés après un simple broyage à cause des polluants provenant du pétrole ou du gaz extrait qu'ils contiennent.

Les polyamides (PA) issus de tuyaux d'exploitation de gisement de pétrole ou de gaz, sous la mer ou terrestre ne peuvent pas être utilisés en l'état.

- 30 Ils doivent être broyés afin de pouvoir être transformés en une pièce ayant une différente forme pour une différente application.

Après broyage, le polyamide à recycler doit également être lavé et/ou compoundé afin d'extraire une grande majorité de polluants (avec des solvants, en fondu, sous vide ...). Cependant, l'extraction n'est pas forcément complète.

Sans cette étape de lavage et/ou compoundage, les pièces fabriquées exsudent. Cet exsudat peut être toxique pour l'utilisateur lors par exemple de l'étape de mise en œuvre et peut générer un aspect gras sur les pièces finies.

Par ailleurs, les polyamides à recycler peuvent être en grande partie hydrolysés et ne peuvent donc pas être extrudés. Il faut donc dans ce cas les exposer à un vide poussé (avec ajout éventuel de catalyseur) pour augmenter leur viscosité et les rendre injectables.

Il est donc nécessaire de pouvoir disposer d'une composition qui ne dégage pas de gaz nocifs lors de l'étape de mise en œuvre et n'exsude pas dans le temps. Ce qui permet d'une part d'être injectée en toute sécurité par le manipulateur et d'autre part d'obtenir tous type de pièce injectée stable dans le temps.

La présente invention concerne donc une composition de moulage comprenant en poids:

- a) de 35 à 100%, en particulier de 35 à 91,9 d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin PA1 comprenant au moins 30%, en particulier au moins 50% de polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 issu de tuyaux d'exploitation des gisements de pétrole ou de gaz sous la mer ou terrestre, en particulier sous la mer, usagés ou en fin de vie, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 ayant subi une étape de lavage et/ou de compoundage après retrait et broyage sous forme de granulés dudit tuyau;
 - b) de 0 à 65%, en particulier 5 à 50 % d'au moins une fibre de renfort;
 - c) de 0 à 40%, en particulier de 3 à 30% d'au moins un modifiant choc ;
 - d) de 0 à 30%, en particulier 0 à 15% d'une charge,
 - e) de 0 à 15%, en particulier de 0,1 à 10%, notamment de 0,5 à 5% d'au moins un additif,
- la somme des composants a + b + c + d + e est égale à 100%.

Les Inventeurs ont donc trouvé que l'ajout d'un polyamide recyclé PA2 issu de tuyaux d'exploitation des gisements de pétrole ou de gaz sous la mer ou terrestre, en particulier sous la mer, usagés ou en fin de vie, à un polyamide vierge PA1 permettait d'obtenir une composition injectable, ayant de bonnes propriétés mécaniques, exsudant peu et permettant d'améliorer la qualité et la productivité des soudures entre deux pièces. injectable. Ladite composition est mise en œuvre en toute sécurité pour le manipulateur car n'émet pas de gaz nocifs ou toxiques et permet d'obtenir tous types de pièces injectés qui n'exsudent pas ou qui présentent une faible exsudation.

L'exploitation des gisements de pétrole ou de gaz sous la mer ou de gaz terrestre utilise des tuyaux flexibles pour relier les différents dispositifs sous-marins ou terrestre respectivement de la plate-forme et véhiculant les hydrocarbures extraits.

Ces tuyaux doivent résister au pétrole chaud, au gaz, à l'eau et aux mélanges d'au moins deux de ces produits pendant des durées pouvant atteindre 20 ans.

Le terme « usagé » signifie que le tuyau a déjà servi pour l'exploitation des gisements de pétrole ou de gaz, qu'il soit sous-marin ou terrestre mais n'a pas encore atteint sa limite d'exploitation jusqu'à 20 ans. L'arrêt de la production d'une plate-forme et son démantèlement explique la nécessité de recycler ce type de tuyau qui n'est pas encore en fin de vie.

- 5 L'expression « en fin de vie » signifie que le tuyau a servi pour l'exploitation des gisements de pétrole ou de gaz, qu'il soit sous-marin ou terrestre mais qu'il a atteint sa limite d'exploitation jusqu'à 20 ans. Ces tuyaux doivent donc être retirés du système d'exploitation avant qu'ils ne soient complètement dégradés ou qu'ils présentent un problème d'étanchéité vis-à-vis du pétrole ou du gaz transporté.

S'agissant du polyamide aliphatique semi-cristallin PA1

- 10 Le polyamide PA1 peut être un homopolyamide ou un copolyamide ou un mélange de ceux-ci. On entend par polyamide aliphatique semi-cristallin, un matériau généralement solide à température ambiante, et qui se ramollit lors d'une augmentation de température, en particulier après passage de sa température de transition vitreuse (T_g), et pouvant présenter une fusion franche au passage de sa température dite de fusion (T_f), et qui redevient solide lors d'une diminution de température en
- 15 dessous de sa température de cristallisation.

La T_g , la T_c et la T_f sont déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) selon la norme 11357-2 :2013 et 11357-3 :2013 respectivement.

- La masse moléculaire moyenne en nombre M_n dudit polyamide semi-cristallin est de préférence dans une plage allant de 10000 à 85000, notamment de 10000 à 60000, préférentiellement de 10000 à
- 20 50000, encore plus préférentiellement de 12000 à 50000.

La nomenclature utilisée pour définir les polyamides est décrite dans la norme ISO 1874-1:2011 "Plastiques - Matériaux polyamides (PA) pour moulage et extrusion - Partie 1 : Désignation", notamment en page 3 (tableaux 1 et 2) et est bien connue de l'homme du métier.

- Ledit au moins un polyamide semi-cristallin aliphatique PA1 peut être obtenu à partir de la
- 25 polycondensation d'au moins un lactame, ou à partir de la polycondensation d'au moins un aminoacide, ou à partir de la polycondensation d'au moins une diamine X avec au moins un acide dicarboxylique Y ou de leurs mélanges.

- Lorsque ledit au moins un polyamide semi-cristallin aliphatique PA1 est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un lactame, ledit au moins un lactame peut être choisi parmi un lactame
- 30 en C6 à C18, C8 à C18, préférentiellement en C10 à C18, plus préférentiellement en C10 à C12. Un lactame en C6 à C18 est notamment le caprolactame, décanolactame, l'undécanolactame, et le lauryllactame.

- Lorsque ledit au moins un polyamide semi-cristallin aliphatique PA1 est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un lactame, il peut donc comprendre un seul lactame ou plusieurs
- 35 lactames.

Avantageusement, ledit au moins un polyamide semi-cristallin aliphatique PA1 est obtenu à partir de la polycondensation d'un seul lactame et ledit lactame est choisi parmi le lauryllactame et l'undécanolactame, avantageusement le lauryllactame.

Lorsque ledit au moins un polyamide semi-cristallin aliphatique PA1 est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un aminoacide, ledit au moins un aminoacide peut être choisi parmi un

aminoacide en C8 à C18, préférentiellement en C10 à C18, plus préférentiellement en C10 à C12. Un aminoacide C8 à C18 est notamment l'acide 9-aminononanoïque, l'acide 10-aminodécanoïque, l'acide 10-aminoundécanoïque, l'acide 12-aminododécanoïque et l'acide 11-aminoundécanoïque ainsi que ses dérivés, notamment l'acide N-heptyl-11-aminoundécanoïque.

Lorsque ledit au moins un polyamide semi-cristallin aliphatique PA1 est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un aminoacide, il peut donc comprendre un seul aminoacide ou plusieurs aminoacides.

Avantageusement, ledit polyamide semi-cristallin aliphatique PA1 est obtenu à partir de la polycondensation d'un seul aminoacide et ledit aminoacide est choisi parmi l'acide 10-aminodécanoïque, l'acide 11-aminoundécanoïque et l'acide 12-aminododécanoïque, avantageusement l'acide 11-aminoundécanoïque.

Lorsque ledit au moins un polyamide semi-cristallin aliphatique PA1 est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins une diamine X avec au moins un acide dicarboxylique aliphatique Y, la diamine X est en C4-C36, préférentiellement C6-C18, préférentiellement C6-C12, plus préférentiellement C10-C12 et ledit acide dicarboxylique aliphatique Y est en C6-C36, préférentiellement C6-C18, préférentiellement C6-C12, plus préférentiellement C10-C12

La diamine peut être linéaire ou ramifiée. Avantageusement, elle est linéaire.

Ladite au moins une diamine X en C4-C36 peut être en particulier choisie parmi la 1,4-butanediamine, la 1,5-pentaméthylènediamine, la 1,6-hexaméthylènediamine la 1,7-heptaméthylènediamine, la 1,8-octaméthylènediamine, la 1,9-nonaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, la 1,11-undécaméthylènediamine, la 1,12-dodécaméthylènediamine, la 1,13-tridécaméthylènediamine, la 1,14-tétradécaméthylènediamine, la 1,16-hexadécaméthylènediamine et la 1,18-octadécaméthylènediamine, l'octadécènediamine, l'eicosanediamine, la docosanediamine et les diamines obtenues à partir d'acides gras.

Avantageusement, ladite au moins une diamine X est en C4-C18 et choisie parmi la 1,4-butanediamine, la 1,5-pentaméthylènediamine, la 1,6-hexaméthylènediamine la 1,7-heptaméthylènediamine, la 1,8-octaméthylènediamine, la 1,9-nonaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, la 1,11-undécaméthylènediamine, la 1,12-dodécaméthylènediamine, la 1,13-tridécaméthylènediamine, la 1,14-tétradécaméthylènediamine, la 1,16-hexadécaméthylènediamine et la 1,18-octadécaméthylènediamine.

- Avantageusement, ladite au moins une diamine X en C6 à C12, est en particulier choisie parmi la 1,6-hexaméthylènediamine la 1,7-heptaméthylènediamine, la 1,8-octaméthylènediamine, la 1,9-nonaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, 1,11-undécaméthylènediamine, la 1,12-dodécaméthylènediamine.
- 5 Avantageusement, ladite au moins une diamine X en C6 à C12, est en particulier choisie parmi la 1,6-hexaméthylènediamine la 1,7-heptaméthylènediamine, la 1,8-octaméthylènediamine, la 1,9-nonaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, 1,11-undécaméthylènediamine, la 1,12-dodécaméthylènediamine.
- Avantageusement, la diamine X utilisée est en C10 à C12, en particulier choisi parmi la 1,10-
- 10 décaméthylènediamine, 1,11-undécaméthylènediamine, la 1,12-dodécaméthylènediamine.
- Ledit au moins un acide dicarboxylique Y en C6 à C36 peut être choisi parmi l'acide adipique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide brassylique, l'acide tétradécanedioïque, l'acide pentadécanedioïque, l'acide hexadécanedioïque, l'acide octadécanedioïque, et les diacides obtenus à partir d'acides gras.
- 15 Le diacide peut être linéaire ou ramifié. Avantageusement, il est linéaire.
- Avantageusement, ledit au moins un acide dicarboxylique Y est en C6 à C18 et est choisi parmi l'acide adipique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide brassylique, l'acide tétradécanedioïque, l'acide pentadécanedioïque, l'acide hexadécanedioïque, l'acide octadécanedioïque.
- 20 Avantageusement, ledit au moins un acide dicarboxylique Y est en C6 à C12 et est choisi parmi l'acide adipique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque.
- Avantageusement, ledit au moins un acide dicarboxylique Y est en C10 à C12 et est choisi parmi l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque.
- 25 Lorsque ledit polyamide semi-cristallin aliphatique PA1 est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins une diamine X avec au moins un acide dicarboxylique Y il peut donc comprendre une seule diamine ou plusieurs diamines et un seul acide dicarboxylique ou plusieurs acides dicarboxyliques.
- Avantageusement, ledit polyamide semi-cristallin aliphatique PA1 est obtenu à partir de la polycondensation d'une seule diamine X avec un seul acide dicarboxylique Y.
- 30 Dans un mode de réalisation, le polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA1 est un polyamide à longue chaîne présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 7, en particulier supérieur à 9.

S'agissant du polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2

Le polyamide PA2 peut être un homopolyamide ou un copolyamide ou un mélange de ceux-ci.

On entend par polyamide aliphatique semi-cristallin, un matériau généralement solide à température ambiante, et qui se ramollit lors d'une augmentation de température, en particulier après passage de sa température de transition vitreuse (T_g), et pouvant présenter une fusion franche au passage de sa température dite de fusion (T_f), et qui redevient solide lors d'une diminution de température en dessous de sa température de cristallisation.

La T_g , la T_c et la T_f sont déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) selon la norme 11357-2 :2013 et 11357-3 :2013 respectivement.

La masse moléculaire moyenne en nombre M_n dudit polyamide semi-cristallin est de préférence dans une plage allant de 10000 à 85000, notamment de 10000 à 60000, préférentiellement de 10000 à 50000, encore plus préférentiellement de 12000 à 50000.

Ledit au moins un polyamide semi-cristallin aliphatique PA2 a été obtenu initialement avant utilisation pour l'exploitation des gisements de pétrole ou de gaz à partir de la polycondensation d'au moins un lactame, ou à partir de la polycondensation d'au moins un aminoacide, ou à partir de la polycondensation d'au moins une diamine X avec au moins un acide dicarboxylique Y ou de leurs mélanges comme décrit ci-dessus pour le polyamide aliphatique semi-cristallin PA1.

Avantageusement le PA 2 est un PA 11 ou PA 12, en particulier le PA11.

Après utilisation, c'est-à-dire lorsqu'il est usagé ou en fin de vie, le tuyau d'exploitation des gisements de pétrole ou de gaz sous la mer ou terrestre, en particulier sous la mer, est retiré de la plateforme d'exploitation, les différentes couches sont séparées et les couches contenant le PA 2 sont broyées sous forme de broyat (0.5mm à 25mm) ou de poudre (à une taille inférieure à 0,5 mm) puis lavées et/ou compoundées, c'est-à-dire que le broyat, après lavage ou non, est introduit au moins une fois dans une extrudeuse, notamment de type bivi co-rotative, ou de type co-malaxeur (Buss), où le broyat est remélangé par fusion, avec ajout ou non d'au moins un catalyseur. La matière en fusion ressort de l'extrudeuse en joncs qui sont refroidis et découpés en granulés.

Avantageusement, le nombre de compoundage est compris de 1 à 10, en particulier de 1 à 5, notamment le nombre de compoundage est de 1, 2, 3, 4 ou 5, en particulier 1, 2 ou 3.

Le lavage du broyat lorsqu'il a lieu peut être effectué notamment au moyen d'un solvant, en particulier du méthanol, de l'éthanol, afin d'extraire une grande majorité de polluants, tels que décrits plus loin et provenant de l'exploitation.

Le compoundage lorsqu'il a lieu peut être effectué avec ajout d'un catalyseur.

Le terme « catalyseur » désigne un catalyseur de polycondensation tel qu'un acide minéral ou organique.

Avantageusement, la proportion en poids de catalyseur est comprise d'environ 50 ppm à environ 5000 ppm, en particulier d'environ 100 à environ 3000 ppm par rapport au poids total de la composition.

Avantageusement, le catalyseur est choisi parmi l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'acide phosphoreux (H_3PO_3), l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2), ou un mélange de ceux-ci.

Avantageusement, la présente invention concerne donc l'utilisation ci-dessus définie d'au moins un catalyseur, en proportion en poids de catalyseur comprise d'environ 50 ppm à environ 5000 ppm, en particulier d'environ 100 à environ 3000 ppm par rapport au poids total de la composition, d'au moins un stabilisant thermique organique ou au cuivre et d'au moins un allongeur de chaîne choisi parmi les poly-carbodiimide, les poly-anhydride maléiques et les poly-epoxy, avec une matrice comprenant au moins un polymère thermoplastique, notamment un polyamide, ledit catalyseur étant choisi parmi l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'acide phosphoreux (H_3PO_3), l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2), ou un mélange de ceux-ci.

Avantageusement, le catalyseur est choisi parmi l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'acide phosphoreux (H_3PO_3) dans une proportion comprise d'environ 100 à environ 3000 ppm.

Dans un mode de réalisation, le mélange PA2 à recycler est dégazé au cours du compoundage.

Dans un mode de réalisation, le dégazage est faible, ce qui signifie que le dégazage est compris de -50 mmHg à -150 mmHg.

Par exemple il est effectué selon le protocole A suivant :

le tube broyé, lavé ou non, est compoundé sur une extrudeuse baxis Coperion/Werner 40mm, 70kg/h, 300rpm, 270°C de consigne, avec un dégazage de -100mmHg.

Dans un autre mode de réalisation, le dégazage est fort, ce qui signifie que le dégazage est compris de -550 mmHg à -750 mmHg.

Par exemple, il est effectué selon le protocole B suivant :

le tube broyé, lavé ou non, est compoundé sur une extrudeuse baxis Coperion/Werner 40mm, 70kg/h, 300rpm, 270°C de consigne, avec un dégazage fort de -660mmHg.

Avantageusement le dégazage est situé juste après la zone de fusion dans l'extrudeuse.

Avantageusement, la viscosité inhérente du polyamide aliphatique semi-cristallin après broyage et lavage ou après broyage et compoundage avec ou sans catalyseur, ou encore après broyage, lavage et compoundage avec ou sans catalyseur, telle que déterminée selon ISO 307 :2007 dans le m-crésol à 20°C est inférieure à 1,6 dl/g dl/g, notamment comprise de 0,9 dl/g à 1,5 dl/g.

Le polyamide aliphatique semi-cristallin broyé, lavé et/ou compoundé, avec ou sans catalyseur, avec ou sans dégazage, correspond donc au polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 de la composition de l'invention.

Dans un mode de réalisation, le polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 est un polyamide à longue chaîne présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 7, en particulier supérieur à 9.

En particulier, le polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 est un polyamide à longue chaîne présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote compris de plus de 7 à 12, notamment de plus de 7 à 11, en particulier de plus de 9 à 12, notamment de plus de 9 à 11.

Dans un autre mode de réalisation, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 comprend
5 au moins une espèce choisie parmi les alcanes, les mono acides aliphatiques de C14 à C18, les composés mono ou poly-aromatiques et les acides aromatiques.

Les alcanes sont notamment le méthylcyclopentane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le 1,2-cis-diméthylcyclohexane, le 1,2-trans-diméthylcyclohexane, le 1,3-cis-diméthylcyclohexane, le 1,3-trans-diméthylcyclohexane, le 1,4-cis-diméthylcyclohexane, le 1,4-trans-diméthylcyclohexane, ou
10 l'éthylcyclohexane.

Les mono acides aliphatiques de C14 à C18 sont notamment l'acide palmitique et l'acide stéarique.

Lesdits mono acides aliphatiques de C14 à C18 sont également présents dans le polyamide aliphatique semi-cristallin initial vierge (de 1 à 100 ppm) mais sont présents en concentration plus importante dans le polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 (plus 100 ppm), notamment de 500 à 5000 ppm.

15 Les composés mono ou poly-aromatiques sont notamment le toluène, le xylène, le triméthylbenzène, le diphenyle méthyle et le diphenyle méthanol, le naphthalène, le 1-méthyl-naphthalène, le 2-méthyl-naphthalène, le 1,2-diméthyl-naphthalène, le 1,3-diméthyl-naphthalène, le 1,4-diméthyl-naphthalène, le 1,3,6-triméthyl-naphthalène, le 2,3,5-triméthyl-naphthalène, le 1-phénanthrène, le 2-méthyl-phénanthrène.

20 Les acides aromatiques sont notamment l'acide benzoïque, l'acide 2-méthylbenzoïque, l'acide 3-méthylbenzoïque, l'acide 4-méthylbenzoïque, l'acide 2,5-diméthylbenzoïque, l'acide 3,4-diméthylbenzoïque, l'acide 2,4-diméthylbenzoïque et l'acide 3,5-diméthylbenzoïque.

Avantageusement, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 comprend au moins une espèce choisie parmi les composés soufrés, les alcanes, les mono acides aliphatiques de C14 à C18, les
25 composés mono ou poly-aromatiques et les acides aromatiques.

Plus avantageusement, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 comprend au moins une espèce choisie parmi les alcanes, les composés mono ou poly-aromatiques et les acides aromatiques.

Encore plus avantageusement, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 comprend au moins une espèce choisie parmi les alcanes et les composés mono ou poly-aromatiques.

30 Avantageusement, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 comprend au moins une espèce choisie parmi les alcanes tels que le méthylcyclopentane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le 1,2-cis-diméthylcyclohexane, le 1,2-trans-diméthylcyclohexane, le 1,3-cis-diméthylcyclohexane, le 1,3-trans-diméthylcyclohexane, le 1,4-cis-diméthylcyclohexane, le 1,4-trans-diméthylcyclohexane, ou l'éthylcyclohexane et les composés mono ou poly-aromatiques tels que le
35 toluène, le xylène, le triméthylbenzène, le diphenyle méthyle et le diphenyle méthanol, le naphthalène,

le 1-méthylnaphtalène, le 2-méthylnaphtalène, le 1,2-diméthylnaphtalène, le 1,3-diméthylnaphtalène, le 1,4-diméthylnaphtalène, le 1,3,6-triméthylnaphtalène, le 2,3,5-triméthylnaphtalène, le 1-phénanthrène, le 2-méthyl phénanthrène.

Avantageusement, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 comprend au moins une
5 espèce choisie parmi les bitumes en une teneur comprise entre 0,1 et 500 ppm.

Dans un mode de réalisation, la teneur massique totale desdites espèces présentes dans le polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 est comprise de 1 ppm à 2000 ppm, par exemple de 10 ppm à 2000 ppm, par exemple de 50 ppm à 2000 ppm, par exemple de 100 ppm à 2000 ppm, en particulier de 100 ppm à 1000 ppm, par exemple de 100 ppm à 700 ppm, par exemple de 100 ppm à 400 ppm.

10 De préférence, la teneur massique totale desdites espèces présentes dans le polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 est comprise de 10 ppm à 700 ppm, par exemple de 50 ppm à 400 ppm.

Dans un mode de réalisation, la teneur massique pour chaque alcane dans le polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 est comprise entre 0,1 et 400 ppm, de préférence entre 1 et 150 ppm.

Dans un mode de réalisation, la teneur massique pour chaque composé aromatique dans le polyamide
15 aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 est comprise entre 0,1 et 600 ppm, de préférence entre 1 et 300 ppm, notamment de 5 à 100 ppm.

Les alcanes et les molécules aromatiques sont analysés par thermo désorption (espace de tête dynamique à 300°C, pendant 60 minute) couplé à une chromatographie gazeuse (colonne C18) équipée d'une détection à ionisation de flamme et spectromètre de masse muni d'une source impact
20 électronique (EI). La quantification est réalisée en équivalent pentadécane.

Dans un mode de réalisation, la teneur massique pour chaque composé aromatique acide dans le polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 est comprise entre 0,1 et 600 ppm, de préférence entre 1 et 300 ppm, notamment de 5 à 100 ppm.

Dans un mode de réalisation, la teneur massique pour chaque composé monoacide dans le polyamide
25 aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 est comprise entre 0,1 et 600 ppm, de préférence entre 1 et 300 ppm, notamment de 5 à 100 ppm.

Pour la quantification des composés aromatiques acides ou monoacides, une extraction méthanol est nécessaire suivi d'une dérivation de méthylation sur les extraits secs pour favoriser la détection. L'analyse est réalisée par chromatographie gazeuse (colonne C18) équipée d'une détection
30 à ionisation de flamme et spectromètre de masse muni d'une source d'impact électronique. La quantification est réalisée en équivalent pentadécane.

Dans un autre mode de réalisation, le polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 présente une odeur caractéristique comprenant les pôles soufrés/pyrogénés et/ou hydrocarbures et/ou aromatiques, terpéniques et phénolés.

Les odeurs ci-dessus sont déterminées selon la description du champ des odeurs® de Jean-Noël Jaubert.

Le champ des odeurs, élaboré en 1983, fournit, entre autres, une méthodologie qui permet de décrire les perceptions olfactives de manière commune, c'est-à-dire en écartant, au maximum, les évocations individuelles. Il a été créé par un chercheur Jean-Noël Jaubert à partir des résultats d'un programme de recherche sur la relation structure chimique / activité odorante de molécules présentes dans le monde odorant. Initialement développée dans le secteur du parfum, cette méthode a permis de décrire, d'analyser, de comparer et de contrôler des produits complets ou des préparations odorantes au-delà des classifications habituelles.

10 L'inconfort lié aux problèmes d'odeur est une signature d'un polyamide recyclé.

Cet inconfort est perçu au moment d'ouvrir les containers des broyats lavés ou non, ou lors de l'extrusion et éventuellement sur le produit fini.

Les polyamides recyclés ont des pôles odorants soufrés ou aromatiques (odeur de solvant aromatique, naphthalène). On peut distinctement sentir une différence entre un polyamide vierge et un polyamide

15 recyclé

Dans encore un autre mode de réalisation, le polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 présente des fonctions issues de réactions de thermolyse en milieu acide notamment des fonctions amides et/ou du méthylène en alpha desdites fonctions amides et des fin de chaînes acides, choisies parmi les fonctions nitriles, cétones, et des fonctions esters issues de réaction des fonctions acides du polyamide avec des alcools utilisés lors de la vie desdits tuyaux, dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides supérieur à celui du même polyamide constituant un tuyau non usagé.

20

Dans un mode de réalisation, le ratio molaire des fonctions issues de réactions de thermolyse est compris de 1/10000 à 1/20 tel que déterminé par RMN du proton ou par spectrométrie de masse après extraction ou hydrolyse en milieu acide puis analyse par GC/MS en impact électronique.

25 Les concentrations peuvent être mesurées en RMN du proton dans le dichlorométhane-d₂, en ajoutant de l'HFIP (hexafluoroisopropanol) pour solubiliser le polyamide.

Lors de l'extraction du pétrole, il y a utilisation d'alcools (dans le tube de service) tels que l'éthanol qui peut réagir avec les fonctions acides du polyamide aliphatique semi-cristallin présentes initialement pour conduire à des fonctions esters.

30 Dans un mode de réalisation, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 comprend un taux d'oligomères cycliques, choisis parmi les oligomères ayant une masse molaire inférieure à 1000 g/mol, inférieur à celui du polyamide vierge équivalent.

Le taux d'oligomères cycliques est mesuré selon le protocole suivant :

Les granulés polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 sont dissous dans un mélange HFIP (CAS RN 920-66-1)/CH₂Cl₂ (CAS RN 75-09-3) puis un non-solvant (methanol CAS RN 67-56-1) est ajouté. Les faibles masses molaires sont ainsi solubilisées et les masses molaires élevées précipitent.

Cette solution est filtrée à 200 µm avant injection. Les oligomères sont évalués comme des équivalents lactame 12 par chromatographie liquide en phase inverse couplée avec un spectromètre de masse en utilisant l'ionisation positive par électrobuliseur. De l'acide formique est ajoutée pour améliorer l'ionisation.

Une distribution de pic est observée à cause des différentes masses molaires (du monomère au pentamère avec des formes linéaires ou cycliques).

Le polyamide de par le transport de fluide d'une part et lorsqu'il est lavé d'autre part présente moins d'oligomères que le même polyamide aliphatique semi-cristallin vierge car ledit transport et le lavage extraient les oligomères cycliques.

Avantageusement, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 comprend un taux d'oligomères cycliques, choisis parmi les oligomères ayant une masse molaire inférieure à 1000 g/mol, inférieur à 90% en poids, notamment inférieur à 50% en poids, notamment inférieur à 20% en poids, en particulier inférieur à 10% en poids, par rapport à celui du polyamide vierge équivalent.

Avantageusement, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 comprend un taux d'oligomère linéaire supérieur à celui d'un PA vierge.

Le taux d'oligomère cyclique en poids dans un polyamide vierge est compris de 500 à 10 000 ppm pour chaque espèce cyclique allant du monomère au pentamère (ayant préférentiellement une masse inférieure à 1000 g/mol-1), le dimère cyclique étant en particulier l'espèce majoritaire.

En particulier, le taux d'oligomère cyclique de masse inférieure à 1000 g/mol-1 est au maximum de 4 % en poids dans le polyamide vierge.

Dans un mode de réalisation, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 comprend un taux d'oligomères cycliques ayant une masse molaire inférieure à 1000 g/mol, compris de 50 à 5 000 ppm pour chaque espèce cyclique allant du monomère au pentamère, mais en tout état de cause, il est inférieur à celui du polyamide vierge équivalent.

Le taux d'oligomère linéaire en poids dans un polyamide vierge est compris de 200 à 2 000 ppm pour chaque espèce linéaire allant du monomère au pentamère (ayant préférentiellement une masse inférieure à 1000 g/mol-1).

Dans un mode de réalisation, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 comprend un taux d'oligomères linéaires ayant une masse molaire inférieure à 1000 g/mol, compris de 250 à 5 000 ppm pour chaque espèce cyclique allant du monomère au pentamère, mais en tout état de cause, il est supérieur à celui du polyamide vierge équivalent.

Dans un mode de réalisation, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 comprend un taux de fins de chaîne alkyle en poids, compris de 1 ppm à 5000 ppm, avantageusement 10 à 2500 ppm, ledit alkyle étant en C1 à C18 et ledit taux étant supérieur à celui d'un polyamide aliphatique semi-cristallin vierge.

5 S'agissant de la composition

Dans une première variante la composition de moulage selon l'invention comprend en poids:

- a) de 35 à 100%, en particulier de 35 à 91,9 d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin PA1 comprenant au moins 30%, en particulier au moins 50% de polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 issu de tuyaux d'exploitation des gisements de pétrole ou de gaz sous la mer ou terrestre,
 - 10 en particulier sous la mer, usagés ou en fin de vie, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 ayant subi une étape de lavage et/ou de compoundage après retrait et broyage sous forme de granulés dudit tuyau;
 - b) de 0 à 65%, en particulier de 5 à 50 % d'au moins une fibre de renfort;
 - c) de 0 à 40%, en particulier de 3 à 30% d'au moins un modifiant choc ;
 - 15 d) de 0 à 30%, en particulier 0 à 15% d'une charge,
 - e) de 0 à 10%, en particulier de 0,1 à 5% d'au moins un additif,
- la somme des composants a + b + c + d + e est égale à 100%.

Ladite composition est une composition de moulage pour injection et n'est pas une composition pour extrusion.

- 20 Dans un premier mode de réalisation de cette première variante ladite composition de moulage selon l'invention comprend en poids:
 - a) de 35 à 95%, en particulier de 35 à 91,9 d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin PA1 comprenant au moins 30%, en particulier au moins 50% de polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 issu de tuyaux d'exploitation des gisements de pétrole ou de gaz sous la mer ou terrestre,
 - 25 en particulier sous la mer, usagés ou en fin de vie, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 ayant subi une étape de lavage et/ou de compoundage après retrait et broyage sous forme de granulés dudit tuyau;
 - b) de 5 à 50 % d'au moins une fibre de renfort;
 - c) de 0 à 40%, en particulier de 3 à 30% d'au moins un modifiant choc ;
 - 30 d) de 0 à 30%, en particulier 0 à 15% d'une charge,
 - e) de 0 à 10%, en particulier de 0,1 à 5% d'au moins un additif,
- la somme des composants a + b + c + d + e est égale à 100%.

Dans un second mode de réalisation de cette première variante ladite composition de moulage selon l'invention comprend en poids:

- a) de 35 à 97%, en particulier de 35 à 91,9 d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin PA1 comprenant au moins 30%, en particulier au moins 50% de polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 issu de tuyaux d'exploitation des gisements de pétrole ou de gaz sous la mer ou terrestre, en particulier sous la mer, usagés ou en fin de vie, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé
- 5 PA2 ayant subi une étape de lavage et/ou de compoundage après retrait et broyage sous forme de granulés dudit tuyau;
- b) de 0 à 65%, en particulier de 5 à 50 % d'au moins une fibre de renfort;
- c) de 3 à 30% d'au moins un modifiant choc ;
- d) de 0 à 30%, en particulier 0 à 15% d'une charge,
- 10 e) de 0 à 10%, en particulier de 0,1 à 5% d'au moins un additif,
- la somme des composants a + b + c + d + e est égale à 100%.

Dans un troisième mode de réalisation de cette première variante ladite composition de moulage selon l'invention comprend en poids:

- a) de 35 à 99,9, en particulier de 35 à 91,9% d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin PA1
- 15 comprenant au moins 30%, en particulier au moins 50% de polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 issu de tuyaux d'exploitation des gisements de pétrole ou de gaz sous la mer ou terrestre, en particulier sous la mer, usagés ou en fin de vie, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 ayant subi une étape de lavage et/ou de compoundage après retrait et broyage sous forme de granulés dudit tuyau;
- 20 b) de 0 à 65%, en particulier 5 à 50 % d'au moins une fibre de renfort;
- c) de 0 à 40%, en particulier de 3 à 30% d'au moins un modifiant choc ;
- d) de 0 à 30%, en particulier 0 à 15% d'une charge,
- e) de 0,1 à 5% d'au moins un additif,
- la somme des composants a + b + c + d + e est égale à 100%.
- 25 Avantageusement, dans cette première variante et ses trois modes de réalisation, ladite composition est constituée desdits constituants.

Dans une seconde variante, ladite composition de moulage comprend en poids:

- a) de 35 à 92%, en particulier de 35 à 91,9 d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin PA1 comprenant au moins 30%, en particulier au moins 50% de polyamide aliphatique semi-cristallin
- 30 recyclé PA2 issu de tuyaux d'exploitation des gisements de pétrole ou de gaz sous la mer ou terrestre, en particulier sous la mer, usagés ou en fin de vie, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 ayant subi une étape de lavage et/ou de compoundage après retrait et broyage sous forme de granulés dudit tuyau;
- b) de 5 à 50 % d'au moins une fibre de renfort;
- 35 c) de 3 à 30% d'au moins un modifiant choc ;

- d) de 0 à 30%, en particulier 0 à 15% d'une charge,
 - e) de 0 à 10%, en particulier de 0,1 à 5% d'au moins un additif,
- la somme des composants a + c + d + e est égale à 100%.

Dans un mode de réalisation de cette seconde variante ladite composition de moulage selon
5 l'invention comprend en poids:

- a) de 35 à 91,9 d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin PA1 comprenant au moins 30%, en particulier au moins 50% de polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 issu de tuyaux d'exploitation des gisements de pétrole ou de gaz sous la mer ou terrestre, en particulier sous la mer, usagés ou en fin de vie, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 ayant subi une
10 étape de lavage et/ou de compoundage après retrait et broyage sous forme de granulés dudit tuyau;
 - b) de 5 à 50 % d'au moins une fibre de renfort;
 - c) de 3 à 30% d'au moins un modifiant choc ;
 - d) de 0 à 30%, en particulier 0 à 15% d'une charge,
 - e) de 0,1 à 5% d'au moins un additif,
- 15 la somme des composants a + b + c + d + e est égale à 100%.

Avantageusement, dans cette seconde variante et son mode de réalisation, ladite composition est constituée desdits constituants.

Dans une troisième variante, ladite composition de moulage selon l'invention comprend en poids:

- a) de 35 à 94,9, en particulier de 35 à 91,9% d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin PA1
20 comprenant au moins 30%, en particulier au moins 50% de polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 issu de tuyaux d'exploitation des gisements de pétrole ou de gaz sous la mer ou terrestre, en particulier sous la mer, usagés ou en fin de vie, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 ayant subi une étape de lavage et/ou de compoundage après retrait et broyage sous forme de granulés dudit tuyau;
 - b) de 5 à 50 % d'au moins une fibre de renfort;
 - c) de 0 à 40%, en particulier de 3 à 30% d'au moins un modifiant choc ;
 - d) de 0 à 30%, en particulier 0 à 15% d'une charge,
 - e) de 0,1 à 5% d'au moins un additif,
- la somme des composants a + b + c + d + e est égale à 100%.

- 30 Dans un mode de réalisation de ces trois variantes et des modes de réalisation associés à celles-ci, ladite composition de moulage définie ci-dessus, présente une odeur caractéristique comprenant les pôles soufrés et/ou hydrocarbures et/ou aromatiques selon la description du champ des odeurs ® de Jean-Noel Jaubert.

Dans un mode de réalisation de ces trois variantes et des modes de réalisation associés à celles-ci,

ledit polyamide aliphatique semi-cristallin PA1 comprend au moins 40% de polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 issu de tuyaux d'exploitation des gisements de pétrole ou de gaz sous la mer ou terrestre, en particulier sous la mer, usagés ou en fin de vie.

Avantageusement, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin PA1 comprend au moins 50% dudit
5 polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2.

Avantageusement, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin PA1 comprend au moins 60% dudit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2.

Avantageusement, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin PA1 comprend au moins 70% dudit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2.

10 Avantageusement, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin PA1 comprend au moins 80% dudit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2.

Avantageusement, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin PA1 comprend au moins 90% dudit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2.

Dans ces six derniers modes de réalisation, ledit polyamide aliphatique semi-cristallin PA1 est constitué
15 dudit polyamide aliphatique semi-cristallin PA2 dans les proportions décrites.

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, la composition de moulage de l'invention peut comprendre au moins une espèce choisie parmi les alcanes, les mono acides aliphatiques de C14 à C18, les composés mono ou poly-aromatiques et les acides aromatiques.

Les alcanes sont notamment le méthylcyclopentane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le 1,2-cis-
20 diméthylcyclohexane, le 1,2-trans-diméthylcyclohexane, le 1,3-cis-diméthylcyclohexane, le 1,3-trans-diméthylcyclohexane, le 1,4-cis-diméthylcyclohexane, le 1,4-trans-diméthylcyclohexane, ou l'éthylcyclohexane.

Les mono acides aliphatiques de C14 à C18 sont notamment l'acide palmitique et l'acide stéarique.

Les composés mono ou poly-aromatiques sont notamment le toluène, le xylène, le triméthylbenzène,
25 le diphenyle méthyle et le diphenyle méthanol, le naphtalène, le 1-méthylnaphtalène, le 2-méthylnaphtalène, le 1,2-diméthylnaphtalène, le 1,3-diméthylnaphtalène, le 1,4-diméthylnaphtalène, le 1,3,6-triméthylnaphtalène, le 2,3,5-triméthylnaphtalène, le 1-phénanthrène, le 2-méthylphénanthrène.

Les acides aromatiques sont notamment l'acide benzoïque, l'acide 2-méthylbenzoïque, l'acide 3-
30 méthylbenzoïque, l'acide 4-méthylbenzoïque, l'acide 2,5-diméthylbenzoïque, l'acide 3,4-diméthylbenzoïque, l'acide 2,4-diméthylbenzoïque et l'acide 3,5-diméthylbenzoïque.

Avantageusement, la composition de moulage de l'invention comprend au moins une espèce choisie parmi les composés soufrés, les alcanes, les mono acides aliphatiques de C14 à C18, les composés mono ou poly-aromatiques et les acides aromatiques.

Plus avantageusement, la composition de moulage de l'invention comprend au moins une espèce choisie parmi les alcanes, les composés mono ou poly-aromatiques et les acides aromatiques.

Encore plus avantageusement, la composition de moulage de l'invention comprend au moins une espèce choisie parmi les alcanes et les composés mono ou poly-aromatiques.

- 5 Avantageusement, la composition de moulage de l'invention comprend au moins une espèce choisie parmi les alcanes tels que le méthylcyclopentane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le 1,2-cis-diméthylcyclohexane, le 1,2-trans-diméthylcyclohexane, le 1,3-cis-diméthylcyclohexane, le 1,3-trans-diméthylcyclohexane, le 1,4-cis-diméthylcyclohexane, le 1,4-trans-diméthylcyclohexane, ou l'éthylcyclohexane et les composés mono ou poly-aromatiques tels que le toluène, le xylène, le
- 10 triméthylbenzène, le diphenyle méthyle et le diphenyle méthanol, le naphthalène, le 1-méthylnaphtalène, le 2-méthylnaphtalène, le 1,2-diméthylnaphtalène, le 1,3-diméthylnaphtalène, le 1,4-diméthylnaphtalène, le 1,3,6-triméthylnaphtalène, le 2,3,5-triméthylnaphtalène, le 1-phénanthrène, le 2-méthyl phénanthrène.

- Avantageusement, la composition de moulage de l'invention comprend au moins une espèce choisie
- 15 parmi les bitumes en une teneur comprise entre 0,1 et 500 ppm.

- Dans un mode de réalisation, la teneur massique totale desdites espèces présentes dans la composition de moulage de l'invention est comprise de 0,1 ppm à 2000 ppm, par exemple de 1 ppm à 1000 ppm, par exemple de 10 ppm à 300 ppm, par exemple de 20 ppm à 250 ppm, en particulier de 30 ppm à 150 ppm. De préférence, la teneur massique totale desdites espèces présentes dans la
- 20 composition de moulage de l'invention est comprise de 1 ppm à 300 ppm, par exemple de 100 ppm à 150 ppm.

Dans un mode de réalisation, la teneur massique pour chaque alcane dans la composition de moulage de l'invention est comprise entre 0,1 et 400 ppm, de préférence entre 1 et 150 ppm.

- Dans un mode de réalisation, la teneur massique pour chaque composé aromatique dans la composition de moulage de l'invention est comprise entre 0,1 et 300 ppm, de préférence entre 1 et 150 ppm, notamment de 5 à 100 ppm.
- 25

- Les alcanes et les molécules aromatiques sont analysés par thermo désorption (espace de tête dynamique à 300°C, pendant 60 minute) couplé à une chromatographie gazeuse (colonne C18) équipée d'une détection à ionisation de flamme et spectromètre de masse muni d'une source impact
- 30 électronique (EI). La quantification est réalisée en équivalent pentadécane.

Dans un mode de réalisation, la teneur massique pour chaque composé aromatique acide dans la composition de moulage de l'invention est comprise entre 0,1 et 300 ppm, de préférence entre 1 et 150 ppm, notamment de 5 à 100 ppm.

Dans un mode de réalisation, la teneur massique pour chaque composé monoacide dans la composition de moulage de l'invention est comprise entre 0,1 et 600 ppm, de préférence entre 1 et 300 ppm, notamment de 5 à 100 ppm.

Pour la quantification des composés aromatiques acides ou monoacides, une extraction méthanol est nécessaire suivi d'une dérivation de méthylation sur les extraits secs pour favoriser la détection. L'analyse est réalisée par chromatographie gazeuse (colonne C18) équipée d'une détection à ionisation de flamme et spectromètre de masse muni d'une source d'impact électronique. La quantification est réalisée en équivalent pentadécane.

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, la composition de moulage de l'invention peut comprendre un taux d'oligomères cycliques, choisis parmi les oligomères ayant une masse molaire inférieure à 1000 g/mol, inférieur à celui du polyamide vierge équivalent.

Le taux d'oligomères cycliques est mesuré selon le protocole suivant :

Les granules de la composition de moulage de l'invention sont dissous dans un mélange HFIP (CAS RN 920-66-1)/CH₂Cl₂ (CAS RN 75-09-3) puis un non-solvant (méthanol CAS RN 67-56-1) est ajouté. Les faibles masses molaires sont ainsi solubilisées et les masses molaires élevées précipitent.

Cette solution est filtrée à 200 µm avant analyse.

Les oligomères sont évalués comme des équivalents lactame 12 par chromatographie liquide en phase inverse couplée avec un spectromètre de masse en utilisant l'ionisation positive par électronébuliseur. De l'acide formique est ajoutée pour améliorer l'ionisation.

Une distribution de pic est observée à cause des différentes masses molaires (du monomère au pentamère avec des formes linéaires ou cycliques).

Le polyamide de par le transport de fluide d'une part et lorsqu'il est lavé d'autre part présente moins d'oligomères que le même polyamide aliphatique semi-cristallin vierge car ledit transport et le lavage extraient les oligomères cycliques.

Avantageusement, la composition de moulage de l'invention comprend un taux d'oligomères cycliques, choisis parmi les oligomères ayant une masse molaire inférieure à 1000 g/mol, inférieur à 90% en poids, notamment inférieur à 50% en poids, notamment inférieur à 20% en poids, en particulier inférieur à 10% en poids, par rapport à celui d'une composition de moulage identique comprenant, à la place du polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2, un polyamide vierge équivalent.

Avantageusement, la composition de moulage de l'invention comprend un taux d'oligomère linéaire supérieur à celui d'une composition de moulage identique comprenant, à la place du polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2, un polyamide vierge équivalent.

Le taux d'oligomère cyclique en poids dans un polyamide vierge est compris de 500 à 10 000 ppm pour chaque espèce cyclique allant du monomère au pentamère (ayant préférentiellement une masse inférieure à 1000 g/mol), le dimère cyclique étant en particulier l'espèce majoritaire.

En particulier, le taux d'oligomère cyclique de masse inférieure à 1000 g/mol est au maximum de 4 % en poids dans le polyamide vierge.

Dans un mode réalisation, la composition de moulage de l'invention comprend un taux d'oligomères cycliques ayant une masse molaire inférieure à 1000 g/mol, compris de 50 à 5 000 ppm pour chaque
5 espèce cyclique allant du monomère au pentamère, mais en tout état de cause, il est inférieur à celui d'une composition de moulage identique comprenant, à la place du polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2, un polyamide vierge équivalent.

Le taux d'oligomère linéaire en poids dans la composition de moulage de l'invention est compris de 200 à 2 000 ppm pour chaque espèce linéaire allant du monomère au pentamère (ayant
10 préférentiellement une masse inférieure à 1000 g/mol-1).

Dans un mode réalisation, la composition de moulage de l'invention comprend un taux d'oligomères linéaires ayant une masse molaire inférieure à 1000 g/mol, compris de 250 à 5 000 ppm pour chaque
15 espèce cyclique allant du monomère au pentamère, mais en tout état de cause, il est supérieur à celui d'une composition de moulage identique comprenant, à la place du polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2, un polyamide vierge équivalent.

Dans un mode de réalisation, la composition de moulage de l'invention comprend un taux de fins de chaîne alkyle en poids, compris de 1 ppm à 5000 ppm, avantageusement 10 à 2500 ppm, ledit alkyle étant en C1 à C18 et ledit taux étant supérieur à celui d'une composition de moulage identique
20 comprenant, à la place du polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2, un polyamide vierge équivalent.

S'agissant des fibres de renfort (b)

Concernant les fibres de renfort, ce sont des fibres courtes, notamment des fibres d'origine minérale, organique ou végétale.

Ladite fibre de renfort peut être ensimée ou non ensimée.

25 Ladite fibre de renfort peut donc comprendre jusqu'à 0,1% en poids d'un matériau de nature organique (type résine thermodurcissable ou thermoplastique) dénommé ensimage.

Parmi les fibres d'origine minérale, on peut citer les fibres de carbone, les fibres de verre, les fibres de basalte ou les fibres à base de basalte, les fibres de silice, ou les fibres de carbure de silicium par exemple. Parmi les fibres d'origine organique, on peut citer les fibres à base de polymère thermoplastique ou thermodurcissable, telles que des fibres de polyamides semi-aromatiques, des
30 fibres d'aramide ou des fibres en polyoléfines par exemple. De préférence, elles sont à base de polymère thermoplastique amorphe et présentent une température de transition vitreuse T_g supérieure à la T_g du polymère ou mélange de polymère thermoplastique de constitution de la matrice de pré-imprégnation lorsque ce dernier est amorphe, ou supérieure à la T_f du polymère ou mélange
35 de polymère thermoplastique de constitution de la matrice de pré-imprégnation lorsque ce dernier

- est semi-cristallin. Parmi les fibres d'origine végétale, on peut citer les fibres naturelles à base de lin, de chanvre, de lignine, de bambou, de soie notamment d'araignée, de sisal, et d'autres fibres cellulosiques, en particulier de viscose. Ces fibres d'origine végétale peuvent être utilisées pures, traitées ou bien enduites d'une couche d'enduction, en vue de faciliter l'adhérence et l'imprégnation
- 5 de la matrice de polymère thermoplastique.
- De préférence ladite fibre de renfort est choisie parmi les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres de basalte et les fibres à base de basalte.
- Plus avantageusement, ladite fibre de renfort est choisie parmi les fibres de carbone et les fibres de verre.
- 10 Dans un mode de réalisation, les fibres de renfort présentes en a) sont des fibres de verre.
- Les fibres de verre peuvent être à section circulaire ou non circulaire.
- Une fibre à section circulaire est définie comme une fibre présentant en tout point de sa circonférence une distance égale au centre de la fibre et représente donc un cercle parfait ou quasi parfait.
- Toute fibre de verre ne présentant pas ce cercle parfait ou quasi parfait est donc défini comme une
- 15 fibre à section non circulaire.
- Des exemples de fibre à section non circulaire, sans être limité à celles-ci, sont les fibres non circulaires, ayant par exemple une forme elliptique, ovale ou en cocon, les fibres en étoile, les fibres en flocon (flake), les fibres plates, les cruciformes, un polygone et un anneau.
- La fibre de verre peut être :
- 20 - soit à section circulaire de diamètre compris de 4 μm et 25 μm , de préférence de 4 à 15 μm .
- soit à section non circulaire avec un ratio L/D (L représentant la plus grande dimension de la section transverse de la fibre et D la plus petite dimension de la section transverse de ladite fibre) compris de 2 à 8, en particulier de 2 à 4. L et D peuvent être mesurés par microscopie électronique à balayage (MEB).
- 25 Avantageusement, les fibres de verre sont circulaires.
- Les fibres de verre sont notamment de type E, R, S2, ou T. Avantageusement les fibres de verre sont de type E.
- S'agissant du modifiant choc (c) :**
- Le modifiant choc est présent de 0 à 40%, en particulier de 3 à 30% d'au moins un modifiant choc.
- 30 Dans un mode de réalisation, il est présent de 5 à 20%.
- A titre d'exemple, les modifiants choc sont des polyoléfines ayant un module < 200 MPa, en particulier < 100 MPa, tel que mesuré selon la norme ISO 178 :2010, à 23°C ou un élastomère thermoplastique.
- Dans un mode de réalisation, le modifiant choc est choisi parmi une polyoléfine ayant un module < 200 MPa, en particulier < 100 MPa, fonctionnalisée ou non, et leurs mélanges.
- 35 **La polyoléfine :**

Elle peut être fonctionnalisée ou non fonctionnalisée ou un mélange de celle-ci.

Pour simplifier on a désigné la polyoléfine par (B) et on a décrit ci-dessous des polyoléfines fonctionnalisées (B1) et des polyoléfines non fonctionnalisées (B2).

Une polyoléfine non fonctionnalisée (B2) est classiquement un homo polymère ou copolymère d'alpha oléfines ou de dioléfines, telles que par exemple, éthylène, propylène, butène-1, octène-1, butadiène.
A titre d'exemple, on peut citer :

- les homo polymères et copolymères du polyéthylène, en particulier LDPE, HDPE, LLDPE (linear low density polyéthylène, ou polyéthylène basse densité linéaire), VLDPE (very low density polyéthylène, ou polyéthylène très basse densité) et le polyéthylène métallocène.
- les homopolymères ou copolymères du propylène.
- les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR (abréviation d'éthylène-propylene-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM),
- les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi les sels ou les esters d'acides carboxyliques insaturés tel que le (méth)acrylate d'alkyle (par exemple acrylate de méthyle), ou les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tel que l'acétate de vinyle (EVA), la proportion de comonomère pouvant atteindre 40% en poids.

La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut être un polymère d'alpha oléfines ayant des motifs réactifs (les fonctionnalités) ; de tels motifs réactifs sont les fonctions acides, anhydrides, ou époxy. À titre d'exemple, on peut citer les polyoléfines précédentes (B2) greffées ou co- ou ter polymérisées par des époxydes insaturés tels que le (méth)acrylate de glycidyle, ou par des acides carboxyliques ou les sels ou esters correspondants tels que l'acide (méth)acrylique (celui-ci pouvant être neutralisé totalement ou partiellement par des métaux tels que Zn, etc.) ou encore par des anhydrides d'acides carboxyliques tels que l'anhydride maléique. Une polyoléfine fonctionnalisée est par exemple un mélange PE/EPR, dont le ratio en poids peut varier dans de larges mesures, par exemple entre 40/60 et 90/10, ledit mélange étant co-greffé avec un anhydride, notamment anhydride maléique, selon un taux de greffage par exemple de 0,01 à 5% en poids.

La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut être choisie parmi les (co)polymères suivants, greffés avec anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle, dans lesquels le taux de greffage est par exemple de 0,01 à 5% en poids :

- du PE, du PP, des copolymères de l'éthylène avec propylène, butène, hexène, ou octène contenant par exemple de 35 à 80% en poids d'éthylène ;
- les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR (abréviation d'éthylène-propylene-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM).
- les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS).

- des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA), contenant jusqu'à 40% en poids d'acétate de vinyle ;
- des copolymères éthylène et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle ;
- 5 - des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA) et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de comonomères.

La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut être aussi choisie parmi les copolymères éthylène/propylène majoritaires en propylène greffés par de l'anhydride maléique puis condensés avec du polyamide (ou un oligomère de polyamide) mono aminé (produits décrits dans EP-A-0342066).

- 10 La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut aussi être un co- ou ter polymère d'au moins les motifs suivants : (1) éthylène, (2) (méth)acrylate d'alkyle ou ester vinylique d'acide carboxylique saturé et (3) anhydride tel que anhydride maléique ou acide (méth)acrylique ou époxy tel que (méth)acrylate de glycidyle.

- A titre d'exemple de polyoléfines fonctionnalisées de ce dernier type, on peut citer les copolymères
15 suivants, où l'éthylène représente de préférence au moins 60% en poids et où le ter monomère (la fonction) représente par exemple de 0,1 à 10% en poids du copolymère :

- les copolymères éthylène/(méth)acrylate d'alkyle / acide (méth)acrylique ou anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle ;
- les copolymères éthylène/acétate de vinyle/anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle ;
- 20 - les copolymères éthylène/acétate de vinyle ou (méth)acrylate d'alkyle / acide (méth)acrylique ou anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle.

Dans les copolymères qui précèdent, l'acide (méth)acrylique peut être salifié avec Zn ou Li.

- Le terme "(méth)acrylate d'alkyle" dans (B1) ou (B2) désigne les méthacrylates et les acrylates d'alkyle en C1 à C8, et peut être choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle,
25 l'acrylate d'iso butyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate d'éthyle.

- Par ailleurs, les polyoléfines précitées (B1) peuvent aussi être réticulées par tout procédé ou agent approprié (diépoxy, diacide, peroxyde, etc.) ; le terme polyoléfine fonctionnalisée comprend aussi les mélanges des polyoléfines précitées avec un réactif difonctionnel tel que diacide, dianhydride,
30 diépoxy, etc. susceptible de réagir avec celles-ci ou les mélanges d'au moins deux polyoléfines fonctionnalisées pouvant réagir entre elles.

Les copolymères mentionnés ci-dessus, (B1) et (B2), peuvent être copolymérisés de façon statistique ou séquencée et présenter une structure linéaire ou ramifiée.

Le poids moléculaire, l'indice MFI, la densité de ces polyoléfines peuvent aussi varier dans une large mesure, ce que l'homme de l'art appréciera. MFI, abréviation de Melt Flow Index, est l'indice de fluidité à l'état fondu. On le mesure selon la norme ISO 1133 à 235°C sous 5Kg.

Avantageusement les polyoléfines (B2) non fonctionnalisées sont choisies parmi les homopolymères ou copolymères du polypropylène et tout homo polymère de l'éthylène ou copolymère de l'éthylène et d'un comonomère de type alpha oléfinique supérieur tel que le butène, l'hexène, l'octène ou le 4-méthyl 1-Pentène. On peut citer par exemple les PP, les PE de haute densité, PE de moyenne densité, PE basse densité linéaire, PE basse densité, PE de très basse densité. Ces polyéthylènes sont connus par l'Homme de l'Art comme étant produits selon un procédé « radicalaire », selon une catalyse de type « Ziegler » ou, plus récemment, selon une catalyse dite « métallocène ».

Avantageusement les polyoléfines fonctionnalisées (B1) sont choisies parmi tout polymère comprenant des motifs alpha oléfiniques et des motifs porteurs de fonctions réactives polaires comme les fonctions époxy, acide carboxylique ou anhydride d'acide carboxylique. A titre d'exemples de tels polymères, on peut citer les ter polymères de l'éthylène, d'acrylate d'alkyle et d'anhydride maléique ou de méthacrylate de glycidyle comme les Lotader® (SK functional polymer) ou des polyoléfines greffées par de l'anhydride maléique comme les Orevac® (SK functional polymer) ainsi que des ter polymères de l'éthylène, d'acrylate d'alkyle et d'acide (meth)acrylique. On peut citer aussi les homopolymères ou copolymères du polypropylène greffés par un anhydride d'acide carboxylique puis condensés avec des polyamides ou des oligomères mono aminés de polyamide.

Dans un mode de réalisation, la polyoléfine est réticulée.

Dans un autre mode de réalisation, la polyoléfine est un mélange mécanique d'un polymère thermoplastique oléfinique à matrice polyéthylène ou polypropylène et d'un élastomère, vulcanisé tel qu'un mélange PP/EPDM vulcanisé.

L'élastomère thermoplastique est un copolymère à blocs (copolymère bloc ether-amide : PEBA), copolymère bloc éther-ester, un thermoplastique polyurethane : TPU, un thermoplastique élastomère styrénique)

S'agissant de la charge (d) :

La charge est présente de 0 à 30%, en particulier 0 à 15% d'une charge.

Dans un mode de réalisation, la charge est présente de 1 à 5%.

A titre d'exemple, les charges peuvent être choisies parmi la silice, le graphite, le graphite expansé, le noir de carbone, le kaolin, la magnésie, les scories, le talc, la wollastonite, les nanocharges (nanotubes de carbone), les pigments, les oxydes métalliques (oxyde de titane), les métaux, avantageusement la wollastonite et le talc, préférentiellement le talc ou le noir de carbone.

S'agissant des additifs (e)

L'additif est optionnel et compris de 0 à 10,0%, en particulier de 0,1 à 5,0% en poids.

L'additif est choisi parmi les colorants, les stabilisants, les plastifiants, les agents tensioactifs, les agents nucléants, les pigments, les azurants, les antioxydants, les lubrifiants, les ignifugeants, les cires naturelles, les allongeurs de chaîne, les bases et leurs mélanges.

Avantageusement, l'additif est choisi parmi les colorants, les stabilisants, les plastifiants, les agents tensioactifs, les agents nucléants, les pigments, les azurants, les antioxydants, les ignifugeants, les cires naturelles, les allongeurs de chaîne, les bases et leurs mélanges.

Plus avantageusement, l'additif est choisi parmi les colorants, les stabilisants, les plastifiants, les agents tensioactifs, les agents nucléants, les pigments, les azurants, les antioxydants, les cires naturelles, les allongeurs de chaîne, les bases et leurs mélanges.

10 A titre d'exemple, le stabilisant peut être un stabilisant UV, un stabilisant organique ou plus généralement une combinaison de stabilisants organiques, tel un antioxydant de type phénol (par exemple du type de celle de l'irganox® 245 ou 1098 ou 1010 de la société Ciba-BASF), un antioxydant de type phosphite (par exemple l'irgafos® 126 de la société Ciba-BASF) et voire éventuellement d'autres stabilisants comme un HALS, ce qui signifie Hindered Amine Light Stabiliser ou stabilisant
15 lumière de type amine encombrée (par exemple le Tinuvin® 770 de la société Ciba-BASF), un anti-UV (par exemple le Tinuvin® 312 de la société Ciba), un stabilisant à base de phosphore. On peut également utiliser des antioxydants de type amine tel le Naugard® 445 de la société Crompton ou encore des stabilisants polyfonctionnels tel le Nylostab® S-EED de la société Clariant.

Ce stabilisant peut également être un stabilisant minéral, tel qu'un stabilisant à base de cuivre. A titre
20 d'exemple de tels stabilisants minéraux, on peut citer les halogénures et les acétates de cuivre.

Accessoirement, on peut considérer éventuellement d'autres métaux tel l'argent, mais ceux-ci sont connus pour être moins efficaces. Ces composés à base de cuivre sont typiquement associés à des halogénures de métaux alcalins, en particulier le potassium.

A titre d'exemple, les plastifiants sont choisis parmi les dérivés de benzène sulfonamide, tels que le n-
25 butyl benzène sulfonamide (BBSA) ; l'éthyl toluène sulfonamide ou le N-cyclohexyl toluène sulfonamide ; les esters d'acides hydroxy-benzoïques, tels que le parahydroxybenzoate d'éthyl-2-hexyle et le parahydroxybenzoate de décyl-2-hexyle ; les esters ou éthers du tétrahydrofurfuryl alcool, comme l'oligoéthylèneoxytétrahydrofurfurylalcool ; et les esters de l'acide citrique ou de l'acide hydroxy-malonique, tel que l'oligoéthylèneoxy malonate.

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

A titre d'exemple les bases utilisées sont les stéarates de zinc ou de calcium, la potasse (KOH), la soude (NaOH), et les carbonates de magnésium et de calcium.

Dans un mode de réalisation, la composition selon l'invention contient moins de 5% avantageusement moins de 2% de plastifiant.

Dans un autre mode de réalisation, la composition présente un MFI mesuré selon la norme ISO 1133 à 235°C sous 5Kg compris de 0,5 à 25.

Dans encore un autre mode de réalisation, la viscosité inhérente de ladite composition, telle que déterminée selon ISO 307 :2007 dans le m-crésol à 20°C est inférieure ou égale à 1,6 dl/g, notamment comprise de 0,8 dl/g à 1,4 dl/g.

Selon un autre aspect, la présente invention concerne un procédé de préparation d'un polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce qu'il comprend, après retrait et broyage sous forme de granulés de tuyau usagés ou en fin de vie de plateforme d'exploitation de gisements de pétrole ou de gaz sous la mer ou terrestre, en particulier sous la mer, une étape de lavage et/ou de compoundage dudit polyamide aliphatique semi-cristallin PA2.

Selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'une composition telle que définie ci-dessus, pour préparer des articles obtenus par moulage.

Selon encore un autre aspect, la présente invention concerne un procédé de préparation d'un tuyau monocouche ou multicouche, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de moulage d'une composition telle que définie ci-dessus.

Il est entendu que l'ensemble des modes de réalisation décrits précédemment s'appliquent indifféremment à une composition dite de moulage ou à une composition caractérisée simplement par sa viscosité, à savoir une composition de viscosité inhérente, telle que déterminée selon ISO 307 :2007 dans le m-crésol à 20°C inférieure ou égale à 1,6 dl/g, notamment comprise de 0,8 dl/g à 1,4 dl/g, de préférence comprise de 1 dl/g à 1,4 dl/g, de préférence inférieure ou égale à 1,4 dl/g.

Description des figures

[Fig. 1] présente le champ des odeurs® de Jean-Noel Jaubert

La signification des abréviations utilisées dans la figure 1 est présenté au tableau 1.

[Fig 2]

La figure 2 présente le montage pour réaliser la soudure laser décrite au tableau 2.

[Tableau 1]

AB= Ambrettolide®	AC= Cynamyl alcool	AM= Isobutylamine	AN= Methylantralylate
AP= Phénéthyl alcool	AX= Ambroxan®	BA= Benzaldéhyde	BE= Ethylisobutyrate
BU= Acide butyrique	BZ= Benzyl acétate	CA= Calone®	CD= Cinnamaldéhyde
CI= Citral	CL= Hypochlorite	CM= Camphor	CO= Coumarine
CR= β-caryophyllen	CY= Méthyl salicylate	DC= γ-undecanolactone	DI= Diacétyle

EG= Eugénol	EM= Ethylmaltol	EV= Evenyl	GE= Geosmine
HX= cis-3-hexenol	LM= d-limonène	LN= Linalool	ME= l-menthol
MT= Methional	NO= Nonanal	OC= 1-octène-3-ol	OL= trans-anéthole
PA= Ethylphenylacétate	PB= p-hydroxyphénylbutanone	PH= Phenom	PI= α-pinène
PN= cyclopentanone	PY= 2-acétylpyrazine	QU= Isobutylquinoline	SA= Diallyl disulfide
SC= Skatole	SM= diméthyle disulfide	TE= Terpinyl acétate	TH= Thymol
VA= Vanilline	VE= Vetivéryle acétate		

EXEMPLES

L'invention va maintenant être décrite plus en détail à l'aide des exemples suivants qui ne sont pas limitatifs.

- 5 Les différentes compositions utilisées pour la préparation des plaques de l'invention sont les suivantes:
 PA11 vierge= PA11 de Mn 28 000 g/mol + 1% stabilisant thermique (constitué de 0.7% de phénol Lowinox® 44B25 de la société Great Lakes, de 0.3% de phosphite Irgafos® 168 de la société Ciba).
 PA12 vierge= PA12 de Mn 26 000 g/mol + 1% stabilisant thermique (constitué de 0.7% de phénol Lowinox® 44B25 de la société Great Lakes, de 0.3% de phosphite Irgafos® 168 de la société Ciba).
- 10 PA11 Recy1 = composition constituée de 100 % de PA11 vierge décrit ci-dessus, issu de tuyau offshore broyé en particules de taille comprise de 0.5mm à 25mm. La composition comprend 350 ppm d'Iso-octane, 412 ppm de méthyl cyclohexane, 460 ppm de Xylène, 350 ppm de 2-méthyl naphtalène et 300 ppm de phénanthrène. La composition comprend également 0,1 % de bitumes.
 PA11 Recy2 = composition constituée de 100% de PA11 vierge décrit ci-dessus, issu de tuyau offshore broyé en particules de taille comprise de 0.5mm à 25mm puis lavé au méthanol pendant 12 heures à 60°C. La composition comprend 6 ppm d'Iso-octane, 3 ppm de méthyl cyclohexane, 12 ppm de Xylène, 55 ppm de 2-méthyl naphtalène et 26 ppm de phénanthrène.
- 15 PA11 recy3= composition constituée de 50 % de PA11 vierge décrit ci-dessus, issu de tuyau offshore broyé en particules de taille comprise de 0.5mm à 25mm puis lavé au méthanol pendant 12 heures à 60°C puis compoundé avec 50 % de PA 11 vierge. La composition comprend 3 ppm d'Iso-octane, 1 ppm de méthyl cyclohexane, 5 ppm de Xylène, 22 ppm de 2-méthyl naphtalène et 15 ppm de phénanthrène.
 PA11 recy4= composition constituée de 45 % de PA11 vierge décrit ci-dessus, issu de tuyau offshore broyé en particules de taille comprise de 0.5mm à 25mm puis lavé au méthanol par dissolution reprecipitation puis compoundé avec 4.5% de PA11 vierge, 50% de fibre de verre E à section circulaire
- 20 fournie par Lanxess, 0.5% d'antioxydants (constitué de 0.35% de phénol Lowinox® 44B25 de la société
- 25

Great Lakes, de 0.15% de phosphite Irgafos® 168 de la société Ciba). La composition comprend 3 ppm d'Iso-octane, 1.5 ppm de méthyl cyclohexane, 8 ppm de Xylène, 25 ppm de 2-méthyl naphtalène et 10 ppm de phénantrène.

PA12 recy5= composition constituée de 70 % de PA12 vierge décrit ci-dessus issu de tuyau offshore
 5 broyé en particules de taille comprise de 0.5mm à 25mm puis lavé au méthanol par dissolution
 reprécipitation puis compoundé avec 20% de PA12 vierge, 9.5 % de modifiant choc Orevac® IM800
 commercialisé par SK FP, 0.5% d'antioxydants (constitué de 0.35% de phénol Lowinox® 44B25 de la
 société Great Lakes, de 0.15% de phosphite Irgafos® 168 de la société Ciba). La composition comprend
 3 ppm d'Iso-octane, 24 ppm d'acide stéarique, 5 ppm d'acide 4-méthylbenzoïque, 22 ppm de 2-méthyl
 10 naphtalène, 33 ppm de phénanthrène.

Les compositions PA11recy3, PA11 recy4 et PA125 recy ont été préparés par un classique
 compoundage dans une extrudeuse baxis co-rotative de type Coperion® 40, 70kg/h, à 300rpm, à 270°C.
 Les compositions ont ensuite été moulées sur presse à injecter (Engel) à une température de consigne
 de 240°C pour l'alimentation et 260 °C pour la buse et une température de moule de 60°C sous forme
 15 de plaques 100x100x1 mm³ pour les mesures d'exsudation. Des plaques de 50x50x2mm³ sont réalisées
 pour les essais de soudure laser.

Les plaques injectées ci-dessus ont ensuite été évalués sur plusieurs critères :

Les résultats sont indiqués dans le Tableau 2.

[Tableau 2]

	Echantillons	Exsudation après injection et	Soudure laser sur plaques injectées Contrainte de cisaillement σ (MPa)
EC1	PA12 vierge	Faible (1)	5
EC2	PA11 vierge	Faible (1)	5
EC3	PA 11 Recy1	très forte (5) (résidus du pétrole)	17
EI1	PA 11 Recy2	Faible (1)	13
EI2	PA 11 Recy3	Faible (1)	12
EI3	PA 11 Recy4	Faible (1)	17
EI4	PA 12 Recy	Faible (1)	14

20

L'exsudation se manifeste par l'apparition d'un dépôt sur la surface et est estimée visuellement.

Les plaques sont notées de 1 (peu d'exsudation) à 5 (beaucoup d'exsudation) par du personnel formé.

Les échantillons utilisés pour les essais de soudure sont des prélèvements de 40x10x2mm³ obtenus dans des pièces injectées de 50x50x2mm³. Les échantillons ont été découpés à l'aide d'une presse pneumatique et d'un emporte-pièce. Les matières EC2, EC3, EC4, EC5, EI1 et EI2 seront soudées sur la matière de référence : EC2. Les matières EC1 et EI3 seront soudées sur la matière de référence : EC1

- 5 La soudure est réalisée à l'aide d'une machine LPKF Inlineweld 6200 (Garben, Allemagne) à l'aide d'un spot de diamètre 2.1mm et d'une force de serrage de 700N. Les radiations Infrarouges sont produites à l'aide d'une diode laser ayant une longueur d'onde de 980nm. Pour chaque échantillon, la puissance de laser est de 110W et la vitesse de soudure est de 1000 mm/s.

La qualité de la soudure est définie par un test mécanique des deux pièces soudées suivant la norme

- 10 ASTM D3164-03. On mesure de cette manière la contrainte de cisaillement indiquée au tableau 2.

Les compositions de l'invention présentent le meilleur compromis exsudation et contrainte de cisaillement. Notamment, la contrainte de cisaillement des compositions de l'invention est supérieure à celle des compositions comparatives EC1 et EC2 et l'exsudation des compositions de l'invention est plus faible que celle de la composition comparative EC3.

REVENDEICATIONS

1. Composition de moulage comprenant en poids:
- 5 a) de 35 à 100%, en particulier de 35 à 91,9 d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin PA1 comprenant au moins 30%, en particulier au moins 50% de polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 issu de tuyaux d'exploitation des gisements de pétrole ou de gaz sous la mer ou terrestre, en particulier sous la mer, usagés ou en fin de vie, ledit
- 10 polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 ayant subi une étape de lavage et/ou de compoundage après retrait et broyage sous forme de granulés dudit tuyau;
- b) de 0 à 65%, en particulier 5 à 50 % d'au moins une fibre de renfort;
- c) de 0 à 40%, en particulier de 3 à 30% d'au moins un modifiant choc ;
- d) de 0 à 30%, en particulier 0 à 15% d'une charge,
- e) de 0 à 10%, en particulier de 0,1 à 5% d'au moins un additif,
- 15 la somme des composants a + b + c + d + e est égale à 100%.
2. Composition de moulage selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 est un polyamide à longue chaîne présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 7, en particulier supérieur à 9.
- 20 3. Composition de moulage selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 comprend au moins une espèce choisie parmi les composés soufrés, les alcanes, les mono acides aliphatiques de C14 à C18, les composés mono ou poly-aromatiques et les acides aromatiques.
- 25 4. Composition de moulage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 comprend au moins une espèce choisie parmi les alcanes, les mono acides aliphatiques de C14 à C18, les composés mono ou poly-aromatiques et les acides aromatiques.
- 30 5. Composition de moulage selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 comprend au moins une espèce choisie parmi les alcanes, les composés mono ou poly-aromatiques et les acides aromatiques.
- 35

6. Composition de moulage selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 comprend au moins une espèce choisie parmi les alcanes tels que le méthylcyclopentane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le 1,2-cis-diméthylcyclohexane, le 1,2-trans-diméthylcyclohexane, le 1,3-cis-diméthylcyclohexane, le 1,3-trans-diméthylcyclohexane, le 1,4-cis-diméthylcyclohexane, le 1,4-trans-diméthylcyclohexane, ou l'éthylcyclohexane et les composés mono ou poly-aromatiques tels que le toluène, le xylène, le triméthylbenzène, le diphenyle méthyle et le diphenyle méthanol, le naphthalène, le 1-méthylnaphtalène, le 2-méthylnaphtalène, le 1,2-diméthylnaphtalène, le 1,3-diméthylnaphtalène, le 1,4-diméthylnaphtalène, le 1,3,6-triméthylnaphtalène, le 2,3,5-triméthylnaphtalène, le 1-phénanthrène, le 2-méthylphénanthrène.
7. Composition de moulage selon l'une des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que la teneur massique desdites espèces présentes dans le polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 est comprise de 100 ppm à 2000 ppm, en particulier de 100ppm à 1000ppm
8. Composition de moulage selon l'une des revendications 1 à 7, présentant une odeur caractéristique comprenant les pôles soufrés/pyrogénés et/ou hydrocarbures et/ou aromatiques, terpéniques et phénolés.
9. Composition de moulage selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 présente des fonctions issues de réactions de thermolyse en milieu acide notamment des fonctions amides et/ou du méthylène en alpha desdites fonctions amides et des fin de chaînes acides, choisies parmi les fonctions nitriles, cétones, et des fonctions esters issues de réaction des fonctions acides du polyamide avec des alcools utilisés lors de la vie desdits tuyaux, dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides supérieur à celui du même polyamide constituant un tuyau non usagé.
10. Composition de moulage selon la revendication 9, caractérisée en ce que le ratio molaire des fonctions issues de réactions de thermolyse est compris de 1/10000 à 1/20 tel que déterminé par RMN du proton.
11. Composition de moulage selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 comprend un taux d'oligomères cycliques

choisis parmi les oligomères ayant une masse molaire inférieure à 1000 g/mol inférieur à celui du polyamide vierge équivalent.

- 5 12. Composition de moulage selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé PA2 comprend un taux de fins de chaîne alkyle, compris de 1 ppm à 5000 ppm, avantageusement 10 à 2500 ppm, ledit alkyle étant en C1 à C18 et ledit taux étant supérieur à celui d'un polyamide aliphatique semi-cristallin vierge.
- 10 13. Procédé de préparation d'un polyamide aliphatique semi-cristallin recyclé tel que défini dans l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il comprend, après retrait et broyage sous forme de granulés de tuyau usagés ou en fin de vie de plateforme d'exploitation de gisements de pétrole ou de gaz sous la mer ou terrestre, en particulier sous la mer, une étape de lavage et/ou de compoundage dudit polyamide aliphatique semi-cristallin PA2.
- 15 14. Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une des revendications 1 à 12, pour préparer des articles obtenus par injection.
- 20 15. Procédé de préparation d'un tuyau monocouche ou multicouche, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de moulage d'une composition telle que définie dans l'une des revendications 1 à 12.