

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication : 3 144 817
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
21 N° d'enregistrement national : 23 00266

51 Int Cl⁸ : C 08 L 77/00 (2023.01), B 29 B 17/00, 9/00

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

22 Date de dépôt : 11.01.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 12.07.24 Bulletin 24/28.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : ARKEMA France SA — FR.

72 Inventeur(s) : PRENVEILLE Thomas.

73 Titulaire(s) : ARKEMA France SA.

54 **COMPOSITION COMPRENANT AU MOINS UN**
POLYAMIDE ALIPHATIQUE RECYCLÉ.
57 La présente invention concerne une composition

comprenant au moins: (a) de 30% à 99,9% en poids d'au moins un polyamide aliphatique recyclé,
(b) de 0,1% à 10% en poids d'au moins un additif,

(c) de 0% à 70% en poids d'au moins un polyamide
vierge,

(d) de 0% à 65% en poids d'au moins une charge,

(e) de 0% à 15% en poids d'au moins un plastifiant,

(f) de 0% à 30% en poids d'au moins un modifiant choc.

Elle concerne également l'utilisation d'une telle compo-
sition pour la fabrication d'objets, ainsi que les objets corres-
pondants.

FR 3 144 817 - A1



Description

Titre de l'invention : COMPOSITION COMPRENANT AU MOINS UN POLYAMIDE ALIPHATIQUE RECYCLE

- [0001] La présente demande concerne une composition comprenant au moins un polyamide aliphatique recyclé ainsi que son procédé de fabrication.
- [0002] Elle concerne également l'utilisation d'une telle composition pour la fabrication d'objets, ainsi que les objets correspondants.
- [0003] L'économie circulaire permet de limiter la production des déchets, l'épuisement des ressources de la planète et l'impact environnemental. Dans ce cadre, on cherche en particulier à promouvoir la valorisation (énergétique ou matière) et surtout le recyclage des déchets. Cela permet de limiter ainsi au maximum les déchets ultimes, c'est-à-dire les déchets qui ne sont pas susceptibles d'être traités dans les conditions techniques et économiques du moment et qui seront incinérés ou évacués vers des centres de stockage spécifiques.
- [0004] Par « valorisation énergétique » on entend désigner l'utilisation de déchets (huiles, pneus, plastiques...) en tant que moyens de production d'énergie, par incinération directe avec ou sans autres déchets.
- [0005] Par « valorisation matière » on entend désigner la réutilisation ou le réemploi, c'est-à-dire le nouvel emploi d'une pièce qui conserve le même usage et n'est pas transformée.
- [0006] Par « recyclage » on entend désigner l'opération visant à introduire les matériaux provenant de déchets dans le cycle de production, en remplacement total ou partiel d'une matière vierge.
- [0007] La présente invention se rapporte tout particulièrement au recyclage des déchets, et vise notamment à proposer des compositions comprenant au moins un polyamide aliphatique recyclé.
- [0008] Il existe typiquement deux types de contenu recyclé : les déchets post-industriels (ou post industriels recyclés : PIR) et les déchets post-consommation (ou post consommation recyclés : PCR).
- [0009] Les déchets post-industriels (aussi dénommés les déchets « pré-consommation ») font référence aux déchets générés soit par le processus de fabrication qui a conduit à la création du matériau source d'origine (processus de fabrication de type polymérisation et/ou compoundage par exemple), soit par le processus de fabrication qui a conduit, en partant notamment d'un matériau source d'origine, à la création d'un objet tel qu'un article de sport, un article pour un véhicule à moteur tel que par exemple un avion, un drone, un aéronef, un vélo électrique, un cyclomoteur, une motocyclette, un

side car, une voiture, une camionnette, un tracteur, un camion, un autobus, un autocar, une motoneige, une autochenille, un bulldozer, une dameuse et un char d'assaut, un article électronique pour le grand public, un article pour le médical ou un article pour l'industriel (processus de fabrication de type injection ou extrusion par exemple). Les déchets post-industriels au sens de l'invention peuvent être donc typiquement les carottes d'injection de ces différents articles ou les blocs de purge. Au sens de l'invention les pièces hors spécifications ou présentant des défauts de nature à empêcher leur commercialisation sont également considérés comme des déchets post-industriels.

- [0010] Les déchets post-consommation correspondent quant à eux à des articles, tels que par exemple ceux cités ci-dessus, après utilisation par le consommateur final ou arrivés en fin de vie. Il s'agit de déchets ayant servi avant d'être mis au rebut, par exemple ayant servi pendant au moins un jour, par exemple au moins une semaine, par exemple au moins un mois, par exemple au moins une année, par exemple plusieurs années. Ces déchets sont typiquement collectés auprès des utilisateurs finaux lors de leur mise au rebut, en vue de leur recyclage.
- [0011] De nos jours, la gestion des déchets (tant post industriels que post consommation) ainsi que la durabilité d'un objet sont essentielles pour le consommateur et sont devenues des exigences clé, notamment pour les grandes marques de sport et d'électronique. Cette tendance augmente l'intérêt de disposer de compositions contenant au moins en partie des produits recyclés.
- [0012] Également, dans le cadre des modes de consommation et de production durables, la qualité des produits recyclés utilisés dans des objets à renouvellement fréquent tels que les articles de sport et les articles électroniques pour le grand public, revêt une importance particulière. Or pour ces articles, les exigences en termes de performance sont particulièrement élevées.
- [0013] Pour ces raisons, il existe donc un besoin de disposer de compositions comprenant au moins un polyamide aliphatique et présentant un impact bien moins important sur les émissions de CO₂.
- [0014] Il existe également un besoin pour de nouvelles compositions comprenant au moins un polyamide aliphatique recyclé et conservant de bonnes propriétés mécaniques (par exemple en termes de résistance à l'impact, de faible densité, de module, de contrainte et d'allongement au seuil, de contrainte et d'allongement à la rupture et de capacité à adhérer sur différents substrats) ainsi qu'une bonne processabilité (aptitude à la mise en œuvre, à la transformation, notamment par extrusion, par injection, par surmoulage, ou par soudure). En particulier, il demeure un besoin pour des compositions présentant une processabilité par injection améliorée, notamment une longueur d'écoulement en injection élevée.

- [0015] Les objets obtenus à partir des compositions selon l'invention présentent avantageusement des propriétés suffisantes pour permettre leur utilisation pour des applications de haute performance, et non seulement pour des applications de moindre performance comme pour les mobiliers urbains ou les routes.
- [0016] En particulier, les compositions selon l'invention présentent avantageusement une meilleure processabilité et notamment une augmentation de la longueur d'écoulement lors de l'injection moulage. Cette amélioration permet d'injecter des pièces plus fines et avec une meilleure définition.
- [0017] Les compositions selon l'invention peuvent également permettre une meilleure adhésion sur d'autres polymères et notamment sur des polyamides.
- [0018] Les compositions selon l'invention peuvent également présenter un allongement à la rupture plus faible et une contrainte à la rupture plus faible, par rapport à des compositions ne comprenant pas un polyamide aliphatique recyclé de l'invention.
- [0019] Les compositions de l'invention peuvent ainsi être avantageusement utilisées pour des applications de type pièces de sécurités, en particulier pour la fabrication de pièces conçues pour céder sous une certaine contrainte (comme par exemple les dispositifs d'arrêt d'urgence, ou encore d'alarme incendie). En effet, il peut être avantageusement plus facile de contrôler la rupture d'une pièce en allongement ou en force (le cas échéant en mettant une sorte d'entaille ou un point de faiblesse pour localiser la rupture) en mettant en œuvre une composition de l'invention.
- [0020] Les inventeurs ont découvert, de façon surprenante, que l'utilisation de polyamides aliphatiques recyclés tels que définis ci-après, dans des compositions selon l'invention, permettait de satisfaire ces besoins.
- [0021] Ainsi, l'invention concerne, selon un de ses aspects, une composition comprenant au moins :
- [0022] (a) de 30% à 99,9% en poids d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les fonctions amides primaires, les nitriles, les groupements méthyle en fin de chaîne, les alcènes, les formamides, les imides, les acides carboxyliques, les alcools et leurs mélanges dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur à celui du même polyamide aliphatique vierge et/ou d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions amines primaires dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires inférieur à celui du même polyamide aliphatique vierge,
- [0023] (b) de 0,1% à 10% en poids d'au moins un additif,
- [0024] (c) de 0% à 70% en poids d'au moins un polyamide vierge,
- [0025] (d) de 0% à 65% en poids d'au moins une charge,
- [0026] (e) de 0% à 15% en poids d'au moins un plastifiant,
- [0027] (f) de 0% à 30% en poids d'au moins un modifiant choc.

- [0028] L'invention concerne également, selon un autre de ses aspects, l'utilisation d'une composition conforme à l'invention pour conférer à ladite composition une longueur d'écoulement en injection supérieure par rapport à une même composition dans laquelle le polyamide aliphatique est non recyclé.
- [0029] L'invention concerne également l'utilisation de 30% à 99,9% en poids d'au moins un polyamide aliphatique recyclé tel que défini selon l'invention dans une composition telle que définie selon l'invention, pour conférer à ladite composition une longueur d'écoulement en injection supérieure par rapport à une même composition dans laquelle le polyamide aliphatique est non recyclé.
- [0030] L'invention concerne également, selon un autre de ses aspects, l'utilisation d'une composition conforme à l'invention pour la fabrication d'objets, en particulier mono-matériaux.
- [0031] L'invention concerne également, selon un autre de ses aspects, un objet, en particulier mono-matériau, constitué d'au moins 30 % en poids, de préférence d'au moins 50% en poids, d'une composition conforme à l'invention.

Polyamide aliphatique recyclé

- [0032] Le polyamide aliphatique recyclé selon l'invention présente des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les fonctions amides primaires, les nitriles, les groupements méthyle en fin de chaîne, les alcènes, les formamides, les imides, les acides carboxyliques, les alcools et leurs mélanges dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur à celui du même polyamide aliphatique vierge.
- [0033] Alternativement ou additionnellement, le polyamide aliphatique recyclé selon l'invention présente des fonctions amines primaires dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires inférieur à celui du même polyamide aliphatique vierge.
- [0034] Selon un mode de réalisation, une composition de l'invention comprend de 30% à 99,9% en poids d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les fonctions amides primaires, les nitriles, les groupements méthyle en fin de chaîne, les alcènes, les formamides, les imides, les acides carboxyliques, les alcools et leurs mélanges dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur à celui du même polyamide aliphatique vierge. Selon ce mode de réalisation, ledit polyamide aliphatique recyclé peut ne pas présenter des fonctions amines primaires dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires inférieur à celui du même polyamide aliphatique vierge.
- [0035] Selon un autre mode de réalisation, une composition de l'invention comprend de 30% à 99,9% en poids d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions amines primaires dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides se-

condaires inférieur à celui du même polyamide aliphatique vierge. Selon ce mode de réalisation, ledit polyamide aliphatique recyclé peut ne pas présenter des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les fonctions amides primaires, les nitriles, les groupements méthyle en fin de chaîne, les alcènes, les formamides, les imides, les acides carboxyliques, les alcools et leurs mélanges dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur à celui du même polyamide aliphatique vierge.

[0036] Selon encore un autre mode de réalisation, une composition de l'invention comprend de 30% à 99,9% en poids d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les fonctions amides primaires, les nitriles, les groupements méthyle en fin de chaîne, les alcènes, les formamides, les imides, les acides carboxyliques, les alcools et leurs mélanges dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur à celui du même polyamide aliphatique vierge et d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions amines primaires dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires inférieur à celui du même polyamide aliphatique vierge.

[0037] Selon ce mode de réalisation, une composition de l'invention peut comprendre au moins deux polyamides aliphatiques recyclés différents, à savoir un premier polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les fonctions amides primaires, les nitriles, les groupements méthyle en fin de chaîne, les alcènes, les formamides, les imides, les acides carboxyliques, les alcools et leurs mélanges dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur à celui du même polyamide aliphatique vierge et un deuxième polyamide aliphatique recyclé, différent dudit premier polyamide aliphatique recyclé, présentant des fonctions amines primaires dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires inférieur à celui du même polyamide aliphatique vierge.

[0038] Alternativement, et de façon préférée, il peut s'agir d'un même polyamide aliphatique présentant à la fois (i) des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les fonctions amides primaires, les nitriles, les groupements méthyle en fin de chaîne, les alcènes, les formamides, les imides, les acides carboxyliques, les alcools et leurs mélanges dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur à celui du même polyamide aliphatique vierge et (ii) des fonctions amines primaires dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires inférieur à celui du même polyamide aliphatique vierge.

[0039] Selon un mode de réalisation, le polyamide aliphatique recyclé comprend plus particulièrement des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les nitriles et les groupements méthyle en fin de chaîne, dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur à celui du même polyamide aliphatique vierge.

- [0040] Selon l'invention, le ratio molaire d'au moins une des fonctions issues de réactions d'oxydation telles que définies précédemment par rapport aux fonctions amides secondaires peut être supérieur pour le polyamide aliphatique recyclé de l'invention, en comparaison audit ratio molaire pour un même polyamide aliphatique vierge.
- [0041] Cela signifie que si l'on mesure, d'une part, la quantité molaire d'une des fonctions issues de réactions d'oxydation telles que définies précédemment et, d'autre part, la quantité molaire des fonctions amides secondaires dans le polyamide aliphatique recyclé de l'invention, et que l'on fait le rapport entre ces deux quantités molaires (de sorte à obtenir le ratio molaire de ladite fonctions issues de réactions d'oxydation par rapport aux fonctions amides secondaires pour le polyamide aliphatique recyclé), ledit ratio sera supérieur à celui calculé pour un même polyamide aliphatique vierge (c'est-à-dire supérieur au rapport entre, d'une part, la quantité molaire d'une des fonctions issues de réactions d'oxydation telles que définies précédemment et, d'autre part, la quantité molaire des fonctions amides secondaires dans un même polyamide aliphatique vierge).
- [0042] En particulier, selon l'invention, les fonctions issues de réactions d'oxydation peuvent être présentes dans le polyamide aliphatique recyclé de l'invention dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur d'au moins 10%, par exemple supérieur d'au moins 100%, par exemple supérieur d'au moins 150%, par exemple supérieur d'au moins 300%, par rapport à celui du même polyamide aliphatique vierge.
- [0043] Les quantités molaires des fonctions issues de réactions d'oxydation et les quantités molaires des fonctions amides secondaires (et par conséquent le ratio molaire entre ces deux quantités) peuvent être notamment mesurées par RMN, par exemple par RMN du proton, en particulier selon les conditions décrites ci-après.
- [0044] Selon l'invention, le ratio molaire des fonctions amines primaires par rapport aux fonctions amides secondaires peut être inférieur pour le polyamide aliphatique recyclé de l'invention, en comparaison audit ratio molaire pour un même polyamide aliphatique vierge.
- [0045] De façon similaire à ce qui a été exposé précédemment, cela signifie que si l'on mesure, d'une part, la quantité molaire des fonctions amines primaires et, d'autre part, la quantité molaire des fonctions amides secondaires dans le polyamide aliphatique recyclé de l'invention, et que l'on fait le rapport entre ces deux quantités molaires (de sorte à obtenir le ratio molaire des fonctions amines primaires par rapport aux fonctions amides secondaires pour le polyamide aliphatique recyclé), ledit ratio sera inférieur à celui calculé pour un même polyamide aliphatique vierge (c'est-à-dire inférieur au rapport entre, d'une part, la quantité molaire des fonctions amines primaires et, d'autre part, la quantité molaire des fonctions amides secondaires dans un

même polyamide aliphatique vierge).

- [0046] En particulier, selon l'invention, les fonctions amines primaires peuvent être présentes dans le polyamide aliphatique recyclé de l'invention dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires inférieur d'au moins 10%, par exemple inférieur d'au moins 50%, par exemple inférieur d'au moins 100%, par exemple inférieur d'au moins 150%, par rapport à celui du même polyamide aliphatique vierge.
- [0047] Les quantités molaires des fonctions amines primaires et les quantités molaires des fonctions amides secondaires (et par conséquent le ratio molaire entre ces deux quantités) peuvent être notamment mesurées par RMN, par exemple par RMN du proton, en particulier selon les conditions décrites ci-après.
- [0048] Les compositions de l'invention comprennent de 30% à 99,9% en poids d'au moins un polyamide aliphatique recyclé, par rapport au poids total de ladite composition.
- [0049] Selon un mode de réalisation, les compositions de l'invention peuvent comprendre de 50 à 99,5% en poids de polyamide aliphatique recyclé, par rapport au poids total de la composition, par exemple de 70 à 99% en poids, par exemple de 80 à 98,5% en poids.
- [0050] Comme indiqué précédemment, le polyamide aliphatique utilisé dans les compositions selon l'invention est recyclé.
- [0051] Par « polyamide aliphatique recyclé » on entend désigner, au sens de l'invention, un polyamide aliphatique issu de déchets post-industriels et/ou de déchets post consommation, tels que définis précédemment.
- [0052] Plus précisément, dans le cadre de la présente invention, on entend par « déchets post-industriels » des déchets générés soit par le processus de fabrication qui a conduit à la création du matériau source d'origine, soit par le processus de fabrication qui a conduit, en partant notamment d'un matériau source d'origine, à la création d'un objet tels que définis précédemment, et qui ont été recyclés au moins une fois, de préférence au moins 2 fois, notamment plus de 2 fois.
- [0053] Selon un mode de réalisation, le polyamide aliphatique recyclé utilisé dans les compositions de l'invention peut être notamment issu de déchets post-industriels tels que définis précédemment, qui peuvent être récupérés par exemple après une étape de fabrication conduisant à la création du matériau source d'origine ou après une étape de fabrication conduisant, en partant notamment d'un matériau source d'origine, à la création d'un objet tel qu'un article de sport, un article pour un véhicule à moteur tel que par exemple un avion, un drone, un aéronef, un vélo électrique, un cyclomoteur, une motocyclette, un side car, une voiture, une camionnette, un tracteur, un camion, un autobus, un autocar, une motoneige, une autochenille, un bulldozer, une dameuse et un char d'assaut, un article électronique pour le grand public, un article pour le médical ou un article pour l'industriel, et qui ont été recyclés au moins une fois, de préférence au moins 2 fois, notamment plus de 2 fois. Il peut notamment s'agir de chutes ayant été

mises en œuvre en fondu, c'est-à-dire à une température supérieure à leur température de fusion (de préférence à une température supérieure d'au moins 20°C, par exemples d'au moins 30°C, par exemple d'au moins 40 °C, par exemple d'au moins 50°C au-dessus de leur température de fusion). De préférence, ces chutes proviennent des procédés d'extrusion ou d'injection moulage et ont été recyclées au moins une fois, de préférence au moins 2 fois, notamment plus de 2 fois. Il peut également s'agir d'articles de mauvaise qualité ou inaptes à assurer leur fonction, qui sont également considérés comme des déchets, sous réserve que ceux-ci aient été recyclés au moins une fois, de préférence au moins 2 fois, notamment plus de 2 fois. Ces déchets sont par la suite généralement broyés pour être utilisées dans une composition de l'invention.

[0054] Selon un autre mode de réalisation, le polyamide aliphatique recyclé utilisé dans les compositions de l'invention peut être notamment issu de déchets post consommation. Il peut notamment s'agir d'articles de sport, d'articles pour un véhicule à moteur tel que par exemple un avion, un drone, un aéronef, un vélo électrique, un cyclomoteur, une motocyclette, un side car, une voiture, une camionnette, un tracteur, un camion, un autobus, un autocar, une motoneige, une autochenille, un bulldozer, une dameuse et un char d'assaut, d'articles électroniques pour le grand public, d'articles pour le médical et/ou d'articles pour l'industriel usagés qui sont récupérés après achat et utilisation, de préférence utilisation à plusieurs reprises, par le consommateur final, ou lorsqu'ils sont arrivés en fin de vie. L'expression "usagé" désigne un article qui n'est plus neuf, qui a déjà servi ou dont on a déjà fait usage. Cette expression ne couvre en aucun cas un déchet post consommation ou post industriel qui serait recyclé sans avoir servi ou dont on n'a pas fait usage.

[0055] Selon encore un autre mode de réalisation, le polyamide aliphatique recyclé utilisé dans les compositions de l'invention peut être issu d'un mélange de déchets post-industriels et de déchets post consommation tels que définis ci-dessus. Par exemple, des déchets post-industriels peuvent être mélangés avec des déchets post-consommation tels que des articles de sport, des articles pour un véhicule à moteur tel que par exemple un avion, un drone, un aéronef, un vélo électrique, un cyclomoteur, une motocyclette, un side car, une voiture, une camionnette, un tracteur, un camion, un autobus, un autocar, une motoneige, une autochenille, un bulldozer, une dameuse et un char d'assaut, des articles électroniques pour le grand public, des articles pour le médical et/ou des articles pour l'industriel usagés qui sont également broyés par la suite.

[0056] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, l'expression « polyamide aliphatique recyclé », désigne uniquement des déchets post-industriels tels que définis ci-dessus. Selon ce mode de réalisation, la composition de l'invention est donc dépourvue de déchets post-consommation tels que définis ci-dessus.

- [0057] Dans un autre mode de réalisation particulier de l'invention, l'expression « polyamide aliphatique recyclé », désigne uniquement des déchets post consommation tels que définis ci-dessus. Selon ce mode de réalisation, la composition de l'invention est donc dépourvue de déchets post-industriels tels que définis ci-dessus.
- [0058] Comme mentionné ci-après, le polyamide aliphatique recyclé utilisé selon l'invention est modifié par rapport à un polyamide aliphatique vierge. En particulier, les contraintes oxydatives pendant la fabrication du matériau source d'origine, son usage et/ou son recyclage subséquent, ou encore pendant la fabrication d'un objet tel que défini précédemment, son usage et/ou son recyclage subséquent, affectent certaines de ses liaisons, comme par exemple ses fonctions réactives et/ou sa chaîne hydrocarbonée.
- [0059] Par exemple, dans le cas des déchets post consommation (tel par exemple les lunettes ou les chaussures), les objets ont été généralement exposés au cours de leur usage, en partie ou en totalité, à des conditions susceptibles d'affecter certaines de leurs liaisons, ces conditions incluant par exemple l'air, en particulier l'oxygène, la lumière, en particulier les rayons UVs, ou encore des différences de températures, en particulier des températures élevées. Dans le cas des articles de sport, les objets ont pu être en outre exposés au liquide de transpiration des personnes qui les ont portés, à des produits cosmétiques (tels que par exemple de la crème solaire), à des produits d'entretien (tels que par exemple des produits détergents de type lessive, notamment à des températures supérieures à 30°C), ainsi qu'à des produits de dégradation par des microorganismes.
- [0060] Les liaisons des polyamides aliphatiques peuvent également être mises sous contraintes oxydatives par des mises en œuvre, granulations et compoundages multiples (par exemple recyclage de chutes post industrielles, granulation, compoundage et mise en œuvre après la ou les premières vies du matériau).
- [0061] Les polyamides aliphatiques présentent ainsi des particularités, et notamment de nouvelles espèces issues des mécanismes d'oxydations, lorsqu'ils sont issus de déchets post industriel et/ou de déchets post consommation tels que définis précédemment.
- [0062] L'expression « nouvelles espèces issues des mécanismes d'oxydations » entend désigner, au sens de l'invention, les fonctions amides primaires, les nitriles, les groupements méthyle en fin de chaîne, les alcènes, les formamides, les imides, les acides carboxyliques et les alcools qui peuvent apparaître dans le polyamide aliphatique recyclé de l'invention.
- [0063] Le polyamide aliphatique recyclé de l'invention présente des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les fonctions amides primaires, les nitriles, les groupements méthyle en fin de chaîne, les alcènes, les formamides, les imides, les acides carboxyliques et les alcools.
- [0064] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le polyamide aliphatique recyclé

de l'invention présente des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les nitriles et les groupements méthyle en fin de chaîne.

- [0065] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le polyamide aliphatique recyclé de l'invention présente des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les nitriles et les groupements méthyle en fin de chaîne dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur à celui du même polyamide aliphatique vierge, et des fonctions amines primaires dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires inférieur à celui du même polyamide aliphatique vierge.
- [0066] Ces fonctions peuvent être identifiées et quantifiées à l'aide de spectroscopie infrarouge et/ou de RMN du proton ou du carbone.
- [0067] Les mesures RMN peuvent être réalisées dans le mélange HFIP/CD₂Cl₂. Par exemple, 20 mg de polymère peuvent être dissous dans 0,7 mL de solvant avec un ratio HFIP/CD₂Cl₂ de 1/3. Le mélange dichlorométhane (CD₂Cl₂) /anhydride trifluoroacétique (ATFA) peut également être utilisé.
- [0068] Cette méthode est décrite dans la thèse de doctorat de E. Goncalves au chapitre II.2.3 publiée en 2011. Des analyses dans ces deux solvants permettent d'identifier une majorité de fonctions formées au cours de la vie du polyamide aliphatique.
- [0069] Ainsi, à titre d'exemple, en spectroscopie infrarouge, la bande d'absorption de 1700 à 1740 cm⁻¹ correspond à un imide, celle de 1680 à 1720 cm⁻¹ au carbonyle de l'acide carboxylique et celle de 3580 à 3670 cm⁻¹ correspond à la fonction alcool de l'acide carboxylique.
- [0070] La bande d'absorption de 3580 à 3670 cm⁻¹ correspond à la fonction alcool libre.
- [0071] La fonction amide est caractérisée d'une part par un couple de bandes d'absorption de 3100 à 3500 cm⁻¹ et de 15560 à 1640 cm⁻¹ qui correspond au groupement NH de l'amide et d'autre part par la bande d'absorption de 1650 à 1700 cm⁻¹ qui correspond au groupement carbonyle de l'amide.
- [0072] Les bandes d'absorption de 1180 et 1723 cm⁻¹ correspondent aux formiates. Les bandes à 900 et 1660 cm⁻¹ correspondent aux alcènes.
- [0073] Par exemple, la dégradation des polyéthers compris dans les élastomères polyamides, notamment les PEBA, peut-être quantifiée par spectroscopie infrarouge en comparant le ratio entre les intensités des à bande 1111 cm⁻¹ (vibration de la liaison C-O du groupe éther) ou à 2791 cm⁻¹ (CH₂ en position α de la fonction éther) et la bande à 1725 cm⁻¹ (fonction carbonyle).
- [0074] La quantification par RMN est, par exemple, effectuée en comparant l'intensité des raies des fonctions non présentes dans le polymère vierge aux raies correspondant aux CH₂ en α des fonctions amides, éther ou d'autres CH₂ dans le cadre de la RMN du proton. En RMN du carbone, l'intensité des raies des fonctions formées au cours de la vie du polymère est comparée à l'intensités des raies des carbones des amides ou des

CH₂.

- [0075] Certaines des fonctions mentionnées ci-dessus peuvent être par exemple observées en RMN du ¹³C dans le solvant HFIP/CD₂Cl₂. Ainsi la raie à 36 ppm correspond au CH₂ en α de l'amide primaire, celle à 34 ppm correspond au CH₂ en α de l'acide carboxylique. Ces espèces peuvent être quantifiées en intégrant l'aire sous les raies et en les comparant à l'aire sous la raie 37,1 ppm correspondant à l'amide secondaire. De façon similaire, les raies correspondant aux groupements carbonylés des fonctions amides primaire, acides carboxyliques et amides secondaires sont observées à 181,2 ppm, 179,6 ppm et 177,4 ppm respectivement. La raie à 16,7 ppm correspond au CH₂ en α du groupement nitrile. Le groupement formamide donne un déplacement chimique à 163,0 ppm et 166,3 ppm.
- [0076] D'autres fonctions mentionnées ci-dessus peuvent être observées en RMN du proton (¹H RMN) dans le solvant HFIP/CD₂Cl₂ tel que décrit ci-dessus. La raie des groupements CHO des formamides sort à 7,92 et 8,01 ppm. La raie correspondant aux CH₂ en α des amides primaires peut être observée à 2,30 ppm. La raie à 0,9 ppm correspond aux groupement CH₃ de type CH₃-(CH₂)_n. La raie à 2,40 ppm correspond au CH₂ en α de la fonction nitrile. La raie correspondant au proton de la fonction formiate est observée à 8,1 ppm. La raie correspondant au proton de la fonction aldéhyde est observé à 9,7 ppm. De façon similaire à ce qui est décrit pour la RMN du carbone, les ratios de nouvelles fonctions par rapport aux amides secondaires peuvent être déterminés en intégrant l'aire sous les raies et en les comparant à l'aire sous la raie correspondant au CH₂ en α l'amide secondaire (2,20 ppm) ou à l'aire sous la raie correspondant au proton CONH de l'amide secondaire (6,0 – 6,1 ppm).
- [0077] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, dans un polyamide aliphatique recyclé de l'invention, le ratio molaire des fonctions issues de réactions d'oxydation par rapport aux fonctions amides secondaires est compris entre 0,0005 et 0,3.
- [0078] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, dans un polyamide aliphatique recyclé de l'invention, le ratio molaire des fonctions imides par rapport aux fonctions amides secondaires est compris entre 0,0005 et 0,1, notamment entre 0,001 et 0,08, en particulier entre 0,005 et 0,05.
- [0079] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, dans un polyamide aliphatique recyclé de l'invention, le ratio molaire des fonctions acides carboxyliques par rapport aux fonctions amides secondaires est compris entre 0,0005 et 0,1, notamment entre 0,001 et 0,08, en particulier entre 0,005 et 0,05.
- [0080] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, dans un polyamide aliphatique recyclé de l'invention, le ratio molaire des fonctions alcools par rapport aux fonctions amides secondaires est compris entre 0,0005 et 0,1, notamment entre

0,001 et 0,08, en particulier entre 0,005 et 0,05.

[0081] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, dans un polyamide aliphatique recyclé de l'invention, le ratio molaire des fonctions amides primaires par rapport aux fonctions amides secondaires est compris entre 0,0005 et 0,1, notamment entre 0,001 et 0,08, en particulier entre 0,005 et 0,05.

[0082] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, dans un polyamide aliphatique recyclé de l'invention, le ratio molaire des fonctions nitriles par rapport aux fonctions amides secondaires est compris entre 0,0005 et 0,1, notamment entre 0,001 et 0,08, en particulier entre 0,005 et 0,05.

[0083] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, dans un polyamide aliphatique recyclé de l'invention, le ratio molaire des fonctions alcènes par rapport aux fonctions amides secondaires est compris entre 0,0005 et 0,1, notamment entre 0,001 et 0,08, en particulier entre 0,005 et 0,05.

[0084] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, dans un polyamide aliphatique recyclé de l'invention, le ratio molaire des fonctions formamides par rapport aux fonctions amides secondaires est compris entre 0,0005 et 0,1, notamment entre 0,001 et 0,08, en particulier entre 0,005 et 0,05.

[0085] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, dans un polyamide aliphatique recyclé de l'invention, le ratio molaire des fonctions méthyles en fin de chaîne par rapport aux fonctions amides secondaires est compris entre 0,0005 et 0,2, notamment entre 0,001 et 0,08, en particulier entre 0,005 et 0,05.

[0086] Il est bien évident qu'en fonctions des déchets et de l'exposition auxquels ils auront été soumis, une ou plusieurs fonctions issues de réactions d'oxydation peuvent être présentes.

[0087] La composition peut également comprendre des résidus de stabilisants choisis parmi les phénols, les quinones, les stylbénéquinone et le phosphite.

[0088] Le polyamide aliphatique recyclé peut également comprendre avantageusement des fins de chaîne alkyl avec un nombre de carbone (compris entre 2 et 20, notamment entre 8 et 18, par exemple entre 10 et 18) supérieur à celui d'un polyamide vierge. Avantageusement, le taux de fins de chaîne alkyl tel que défini précédemment peut être compris entre 1 ppm et 0,5 % en poids par rapport au poids total du polyamide aliphatique.

[0089] Également, les polyamides aliphatiques recyclés de l'invention sont généralement plus colorés que les polyamides aliphatiques vierges correspondants.

[0090] Les propriétés optiques des polyamides aliphatiques thermoplastiques recyclés et équivalents vierges peuvent être mesurées selon la norme ISO 53236:2018-02 en mode réflectance sur une plaque d'épaisseur 2 mm avec les paramètres d'analyse suivants : observateur D65, angle du faisceau lumineux = 10° ouverture du capteur = 25 mm et

mode d'analyse SCI. La différence de teinte entre produit recyclé et vierge est exprimée par une valeur ΔE . Selon un mode de réalisation, le polyamide aliphatique recyclé de l'invention présente une valeur ΔE supérieure à 5, avantageusement supérieure à 10 encore préférentiellement supérieure à 20, par rapport au même polyamide aliphatique vierge.

- [0091] Les polyamides aliphatiques recyclés de l'invention présentent ainsi avantageusement une plus grande absorption laser, et donc une meilleure soudabilité et thermoformabilité notamment sous rayonnement infrarouge. Pour réaliser du thermoformage sous infrarouge, le système de chauffe comporte généralement deux plateaux de chauffe infra-rouge (supérieur et inférieur) afin d'assurer une chauffe homogène. Le temps de formage est de l'ordre d'1s. Une pression de quelques bars est appliquée pour obtenir un bon thermoformage.
- [0092] Des compositions comprenant des polyamides aliphatiques recyclés selon l'invention permettent de réaliser du thermoformage, notamment sous rayonnement infrarouge, plus rapidement que des compositions comprenant des polyamides aliphatiques vierges. L'utilisation de polyamides aliphatiques recyclés de l'invention permet ainsi avantageusement d'augmenter la productivité.
- [0093] Selon l'un quelconque des modes de réalisation, le polyamide aliphatique recyclé selon l'invention peut avoir un ratio C/N supérieure à 6,5, avantageusement supérieur à 7,5, de préférence supérieur à 8,5.
- [0094] Le polyamide aliphatique de l'invention peut être notamment un polyamide aliphatique à longue chaîne présentant un nombre d'atome de carbone par atome d'azote supérieur ou égal à 6,5, avantageusement supérieur à 7,5, de préférence supérieur à 8,5, en particulier supérieur ou égal à 10.
- [0095] 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.
- [0096] Le polyamide peut être un homopolyamide ou un copolyamide ou un mélange de ceux-ci.
- [0097] Avantageusement, ledit polyamide est un polyamide ou copolyamide semi-cristallin.
- [0098] L'expression « semi-cristallin », au sens de l'invention, désigne un (co)polyamide qui présente une température de fusion (T_f) en DSC selon la norme ISO 11357-3 :2013, et une enthalpie de cristallisation lors de l'étape de refroidissement à une vitesse de 20K/min en DSC mesurée selon la norme ISO 11357-3 de 2013 supérieure à 20 J/g, de préférence supérieure à 30 J/g.
- [0099] Selon un mode de réalisation, le polyamide aliphatique de l'invention est obtenu par polycondensation :

- [0100] d'au moins un aminoacide en C₉ à C₁₈, préférentiellement en C₁₀ à C₁₈, notamment en C₁₀ à C₁₂, ou
- [0101] d'au moins un lactame en C₉ à C₁₈, préférentiellement en C₁₀ à C₁₈, notamment en C₁₀ à C₁₂, ou d'au moins une diamine aliphatique Ca ou d'au moins une diamine Ca en C₄ - C₃₆, préférentiellement C₆-C₁₈, préférentiellement C₆-C₁₂, plus préférentiellement C₁₀-C₁₂, avec au moins un acide dicarboxylique Cb en C₄-C₃₆, préférentiellement C₆-C₁₈, préférentiellement C₆-C₁₂, plus préférentiellement C₁₀-C₁₂, ou un mélange de ceux-ci.
- [0102] Selon un mode de réalisation, le polyamide aliphatique de l'invention est obtenu par polycondensation :
- [0103] d'au moins un aminoacide en C₉ à C₁₈, préférentiellement en C₁₀ à C₁₈, notamment en C₁₀ à C₁₂, ou
- [0104] d'au moins un lactame en C₉ à C₁₈, préférentiellement en C₁₀ à C₁₈, notamment en C₁₀ à C₁₂.
- [0105] Ledit polyamide est issu d'un motif répétitif obtenu par polycondensation :
- [0106] d'au moins un aminoacide en C₆ à C₁₈, préférentiellement en C₉ à C₁₈, plus préférentiellement en C₁₀ à C₁₂, ou
- [0107] d'au moins un lactame en C₆ à C₁₈, préférentiellement en C₉ à C₁₈, plus préférentiellement en C₁₀ à C₁₂, ou
- [0108] d'au moins une diamine Ca en C₄-C₄₈, préférentiellement C₆-C₁₈, préférentiellement C₆-C₁₂, plus préférentiellement C₁₀-C₁₂, avec au moins un acide dicarboxylique Cb en C₄-C₄₈, préférentiellement C₆-C₁₈, préférentiellement C₆-C₁₂, plus préférentiellement C₁₀ - C₁₂,
- [0109] ou un mélange de ceux-ci,
- [0110] à condition que le nombre d'atome de carbone par atome d'azote supérieur ou égal à 6,5, avantageusement supérieur à 7,5, de préférence supérieur à 8,5, en particulier supérieur ou égal à 10.
- [0111] Avantageusement, le polyamide aliphatique à longue chaîne est obtenu par polycondensation :
- [0112] d'au moins un aminoacide en C₉ à C₁₈, préférentiellement en C₁₀ à C₁₈, notamment en C₁₀ à C₁₂, ou
- [0113] d'au moins un lactame en C₉ à C₁₈, préférentiellement en C₁₀ à C₁₈, notamment en C₁₀ à C₁₂.
- [0114] Un aminoacide C₉ 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.
- [0115] Un lactame en C₉ à C₁₈ est notamment le lauryllactame.
- [0116] Ladite au moins une diamine Ca en C₄-C₄₈ peut être en particulier choisi parmi la

1,4-butanediamine, 1,5-pentaméthylènediamine, 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, 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.

- [0117] Avantageusement, ladite au moins une diamine Ca est en C₆-C₁₈ et choisi 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, la 1,13-tridécaméthylènediamine, la 1,14-tétradécaméthylènediamine, la 1,16-hexadécaméthylènediamine et la 1,18-octadécaméthylènediamine.
- [0118] Ledit au moins un acide dicarboxylique Cb en C₄ à C₄₈ peut être choisi parmi l'acide succinique, l'acide glutarique, 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, l'octadécènediamine, l'eicosanediamine, la docosanediamine et les diamines obtenues à partir d'acides gras.
- [0119] Avantageusement, ledit au moins un acide dicarboxylique Cb 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.
- [0120] En particulier, le polyamide aliphatique à longue chaîne est choisi parmi : le polyamide 410 (PA410), le polyamide 510 (PA510), le polyamide 610 (PA610), le polyamide 612 (PA612), le polyamide 1010 (PA1010), le polyamide 1012 (PA1012), le polyamide 1212 (PA1012), le polyamide 11 (PA11), le polyamide 12 (PA12), ou un mélange de ceux-ci ou un copolyamide de ceux-ci.
- [0121] Avantageusement, le polyamide est en particulier le PA610, le PA 612, le PA11 et le PA12.
- [0122] Dans un mode de réalisation, ledit polyamide aliphatique à longue chaîne est un mélange de deux polyamides dans une gamme de proportion en poids de 5/95 à 95/5.
- [0123] Selon un mode de réalisation de l'invention, le polyamide aliphatique recyclé de l'invention a de préférence une viscosité inhérente supérieure ou égale à 1,0 dL/g, notamment supérieure ou égale à 1,15 dL/g.
- [0124] Par exemple, le polyamide aliphatique recyclé de l'invention peut avoir une viscosité inhérente comprise entre 1,1 dL/g et 1,65 dL/g, par exemple entre 1,2 dL/g et 1,55 dL/g.

g

- [0125] La viscosité inhérente est déterminée dans le m-crésol selon la norme ISO 307:2007 mais en changeant le solvant (utilisation du m-crésol à la place de l'acide sulfurique et la température étant de 20°C).

Additifs

- [0126] Ledit polyamide aliphatique recyclé, qu'il provienne des déchets post-industriels ou de déchets post-consommation tels que définis précédemment, est issu de grades de polyamides aliphatiques pouvant éventuellement comprendre des additifs.
- [0127] Comme indiqué précédemment, les compositions selon l'invention comprennent au moins 0,1% en poids d'au moins un additif, par rapport au poids total de ladite composition.
- [0128] Il est précisé que l'additif considéré selon l'invention est un additif qui a été expressément ajouté en une teneur d'au moins 0,1% en poids, par rapport au poids total de la composition, au polyamide aliphatique recyclé pour obtenir une composition de l'invention.
- [0129] En d'autres termes, les additifs qui seraient éventuellement déjà présents dans le polyamide aliphatique recyclé ne sont pas pris en considération dans le cadre de la présente invention.
- [0130] Les compositions de l'invention peuvent notamment comprendre de 0,1% à 10% en poids d'additifs, par rapport au poids total de ladite composition, notamment de 0,3% à 6 % en poids, par exemple de 0,5% à 2% en poids.
- [0131] Les additifs présents dans les compositions de l'invention sont les additifs classiques utilisés et bien connus de l'homme du métier.
- [0132] Selon un mode de réalisation, il peut notamment s'agir d'au moins un additif choisi parmi un catalyseur, un antioxydant, un stabilisant à la chaleur, un absorbeur d'UV, un stabilisant à la lumière, un lubrifiant, un agent nucléant, un colorant, une cire et leurs mélanges.
- [0133] Le terme « catalyseur » désigne un catalyseur de polycondensation tel qu'un acide minéral ou organique.
- [0134] Avantagusement, 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.
- [0135] Avantagusement, on utilise comme catalyseur, un dérivé d'un métal choisi dans le groupe formé par le titane, le zirconium et l'hafnium ou un acide fort tel que l'acide phosphorique, l'acide hypophosphoreux ou l'acide borique.
- [0136] 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 et l'irgafos® 168 de la société Ciba-BASF) et voire éventuellement d'autres stabilisants comme un HALS, ce qui signifie Hindered Amine Light Stabiliser ou stabilisant 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) ou 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.

- [0137] Ce stabilisant peut également être un stabilisant minéral, tel qu'un stabilisant à base de cuivre. A titre 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.

Polyamide vierge

- [0138] Les compositions selon l'invention peuvent comprendre, en outre, au moins un polyamide vierge.
- [0139] Par « polyamide vierge », on entend désigner, au sens de l'invention, un polyamide qui n'est pas recyclé, c'est-à-dire un polyamide qui n'est pas issu de déchets post-industriels et/ou de déchets post consommation, tels que définis précédemment.
- [0140] En particulier, les compositions de l'invention peuvent comprendre de 0% à 70% en poids d'au moins un polyamide vierge, par rapport au poids total de ladite composition.
- [0141] Selon un mode de réalisation, les compositions de l'invention peuvent comprendre de 0,1 à 50% en poids d'au moins un polyamide vierge, par rapport au poids total de la composition, par exemple de 0,2 à 35% en poids, par exemple de 5 à 25% en poids.
- [0142] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le polyamide vierge peut être choisi parmi les homopolyamides, les copolyamides, et les copolymères à blocs polyamide et à blocs souples ou leurs mélanges.
- [0143] Selon un mode de réalisation, le polyamide vierge peut également être un mélange de polyamide et d'au moins un autre polymère, le polyamide formant la matrice et le ou les autres polymères formant la phase dispersée.
- [0144] De préférence, le polyamide vierge peut être un produit de condensation :
- [0145] - d'un ou plusieurs acides aminés ;
- [0146] - d'un ou plusieurs lactames ; ou
- [0147] - d'un ou plusieurs sels ou mélanges de diamines avec des diacides.
- [0148] A titre d'exemple d'acide aminé, il est possible de citer les alpha-oméga aminoacides, tels que les acides aminocaproïque, amino-7-heptanoïque, amino-

- 11-undécanoïque, n-heptyl-11-aminoundécanoïque et amino-12-dodécanoïque.
- [0149] Les monomères de lactames comprennent, de préférence, entre 3 et 12 atomes de carbone sur le cycle principal et peuvent être substitués. A titre d'exemple de lactame, il est possible de citer le β,β -diméthylpropiolactame, le α,α -diméthylpropiolactame, l'amyrolactame, le caprolactame, le capryllactame, l'oenantholactame, le 2-pyrrolidone et le lauryllactame.
- [0150] De préférence la diamine entrant dans la composition du polyamide vierge est une diamine aliphatique, une diamine aryle et/ou une diamine cyclique saturé ayant de 6 à 12 atomes de carbones. A titre d'exemple de diamine, il est possible de citer l'hexaméthylènediamine, la décanediamine, 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.
- [0151] De préférence, le diacide carboxylique entrant dans la composition du polyamide vierge a entre 4 et 18 atomes de carbones. A titre d'exemple d'acide dicarboxylique il est possible de citer 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 sulfoisophtalique, 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 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}\text{-COOH}$.
- [0152] De préférence, le copolyamide vierge résulte de la condensation d'au moins deux monomères différents, par exemple d'au moins deux acides alpha-oméga aminocarboxyliques différents ou de deux lactames différents ou d'un lactame et d'un acide alpha-oméga aminocarboxylique de nombre de carbone différents. Il est également possible de citer les copolyamides résultant de la condensation d'au moins un acide alpha-oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un acide dicarboxylique. Il est également possible de citer les copolyamides résultant de la condensation d'une diamine aliphatique avec un diacide carboxylique aliphatique et au moins un autre monomère choisi parmi les diamines aliphatiques différentes de la précédente et les diacides aliphatiques différents du précédent.
- [0153] De préférence, le polyamide vierge peut comprendre au moins un polyamide ou copolyamide comprenant au moins un monomère sélectionné dans le groupe constitué du 46, 4T, 54, 59, 510, 512, 513, 514, 516, 518, 536, 6, 64, 66, 69, 610, 612, 613, 614, 616, 618, 636, 6T, 9, 913, 104, 109, 1010, 1011, 1012, 1013, 1014, 1016, 1018, 1036,

10T, 11, 12, 124, 129, 1210, 1212, 1213, 1214, 1216, 1218, 1236, 12T, MXD6, MXD10, MXD12, MXD14, et de leurs mélanges.

- [0154] De préférence, le polyamide vierge est sélectionné dans le groupe constitué du PA 6, le PA 66, le PA 1010, le PA 11, le PA 12, le PA 1011, le PA 610, le PA612, le PA 613 et de leurs mélanges.
- [0155] A titre d'exemple de copolyamide, il est possible de citer des copolymères de caprolactame et de lauryllactame (PA 6/12), des copolymères de caprolactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/66), des copolymères de caprolactame, de lauryllactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/12/66), des copolymères de caprolactame, de lauryllactame, d'acide amino-11-undécanoïque, d'acide azélaïque et d'hexaméthylène diamine (PA 6/69/11/12), des copolymères de caprolactame, de lauryllactame, d'acide amino-11-undécanoïque, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/66/11/12), des copolymères de lauryllactame, d'acide azélaïque et d'hexaméthylène diamine (PA 69/12), des copolymères d'acide amino-11-undécanoïque, d'acide téréphthalique et de décaméthylène diamine (PA 11/10T).
- [0156] De préférence, le nombre moyen d'atomes de carbone (C) par rapport à l'atome d'azote (N) (c'est à dire le ratio C/N) du polyamide vierge est supérieure à 6.5, avantageusement supérieur à 7.5, de préférence supérieur à 8.5, notamment supérieur ou égal à 10, de préférence supérieur ou égal à 11. De manière particulièrement préférée, le nombre moyen d'atomes de carbone (C) par rapport à l'atome d'azote (N) du polyamide vierge est 11 ou 12.
- [0157] De préférence, le polyamide vierge est choisi parmi du PA 11, du PA 1010, du PA 1012, du PA 12, du PA 1212, du PA 1014 ou du PA 1214 et leurs mélanges, de préférence du PA11 ou du PA12 ou un mélange de ceux-ci.
- [0158] Il peut également s'agir d'un copolymère à blocs polyamide et à blocs souples tel que défini par exemple dans la demande WO 2019/097184 au nom d'ARKEMA France, et notamment d'un copolymère à blocs polyamide et à blocs polyéther (PEBA) .
- [0159] De préférence, le polyamide du bloc rigide dudit PEBA peut avoir un ratio C/N supérieure à 6,5, avantageusement supérieur à 7,5, de préférence supérieur à 8,5.
- [0160] La nomenclature utilisée pour définir les polyamides est décrite dans la norme ISO 1874-1:2010 "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.
- [0161] Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, le polyamide aliphatique de l'invention et le polyamide vierge (ou le bloc polyamide du PEBA vierge) ont le même ratio C/N. Par exemple, le polyamide aliphatique de l'invention peut être du PA11 et le polyamide vierge (ou le bloc polyamide du PEBA vierge) peut être du PA1012.
- [0162] Selon un autre mode préféré de l'invention, le polyamide aliphatique de l'invention

et le polyamide vierge (ou le bloc polyamide du PEBA vierge) sont de nature identique. Par exemple, le polyamide aliphatique de l'invention peut être du PA12 et le polyamide vierge (ou le bloc polyamide du PEBA vierge) peut être du PA12. Selon un autre exemple, le polyamide aliphatique de l'invention peut être du PA11 et le polyamide vierge (ou le bloc polyamide du PEBA vierge) peut être du PA11.

[0163] Selon encore un autre mode de réalisation de l'invention, la différence entre d'une part le ratio C/N du polyamide aliphatique de l'invention et d'autre part le ratio C/N du polyamide vierge (ou du bloc polyamide du PEBA vierge) peut être inférieur ou égal à 3, notamment inférieur ou égal à 2, notamment inférieur ou égal à 1. Par exemple, le polyamide aliphatique de l'invention peut être du PA12 et le polyamide vierge (ou le bloc polyamide du PEBA vierge) peut être du PA11. Selon un autre exemple, le polyamide aliphatique de l'invention peut être du PA12 et le polyamide vierge (ou le bloc polyamide du PEBA vierge) peut être du PA11.

[0164] Selon un mode de réalisation de l'invention, le polyamide vierge a de préférence une viscosité inhérente supérieure ou égale à 1,0 dL/g, notamment supérieure ou égale à 1,15 dL/g.

[0165] Par exemple, le polyamide vierge peut avoir une viscosité inhérente comprise entre 1,1 dL/g et 1,65 dL/g, par exemple entre 1,2 dL/g et 1,55 dL/g

[0166] La viscosité inhérente est déterminée dans le m-crésol selon la norme ISO 307:2007 mais en changeant le solvant (utilisation du m-crésol à la place de l'acide sulfurique et la température étant de 20°C).

Modifiant choc

[0167] Les compositions selon l'invention peuvent comprendre, en outre, au moins un modifiant choc.

[0168] En particulier, les compositions de l'invention peuvent comprendre de 0% à 30% en poids d'au moins un modifiant choc, par rapport au poids total de ladite composition.

[0169] Selon un mode de réalisation, les compositions de l'invention peuvent comprendre de 1 à 25% en poids d'au moins un modifiant choc, par rapport au poids total de la composition, par exemple de 3 à 20% en poids, par exemple de 6 à 15% en poids.

[0170] Le modifiant choc est avantageusement constitué par un polymère présentant un module de flexion inférieur à 100 MPa mesuré selon la norme ISO 178 : 2010, déterminé à 23°C avec une humidité relative : RH50%, et de Tg inférieure à 0°C (mesurée selon la norme 11357-2 :2013 au niveau du point d'inflexion du thermogramme DSC, à une vitesse de chauffe de 20K/min), en particulier une polyoléfine.

[0171] La polyoléfine du modifiant choc peut être fonctionnalisée ou non fonctionnalisée ou être un mélange d'au moins une fonctionnalisée et/ou d'au moins une non fonctionnalisée. 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).

- [0172] 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 :
- [0173] - 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,
- [0174] - les homopolymères ou copolymères du propylène,
- [0175] - les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR (abréviation d'éthylène-propylene-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM),
- [0176] - les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS),
- [0177] - 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.
- [0178] 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.
- [0179] 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 :
- [0180] - 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 ;
- [0181] - les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR (abréviation d'éthylène-propylene-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM),

- [0182] - les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS),
- [0183] - des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA), contenant jusqu'à 40% en poids d'acétate de vinyle ;
- [0184] - des copolymères éthylène et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle ;
- [0185] - des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA) et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de comonomères.
- [0186] 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).
- [0187] 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.
- [0188] A titre d'exemple de polyoléfines fonctionnalisées de ce dernier type, on peut citer les copolymères 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 :
- [0189] - les copolymères éthylène/(méth)acrylate d'alkyle / acide (méth)acrylique ou anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle ;
- [0190] - les copolymères éthylène/acétate de vinyle/anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle;
- [0191] - les copolymères éthylène/acétate de vinyle ou (méth)acrylate d'alkyle / acide (méth)acrylique ou anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle.
- [0192] Dans les copolymères qui précèdent, l'acide (méth)acrylique peut être salifié avec Zn ou Li.
- [0193] 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, l'acrylate d'iso butyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate d'éthyle.
- [0194] 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, diépoxy, etc. susceptible de réagir avec celles-ci ou les mélanges d'au moins deux polyoléfines fonctionnalisées pouvant réagir

entre elles.

- [0195] Les copolymères mentionnés ci-dessus, (B1) et (B2), peuvent être copolymérisés de façon statistique ou séquencée et présenter une structure linéaire ou ramifiée.
- [0196] Le poids moléculaire, l'indice MFI, la densité de ces polyoléfinés 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 ASTM 1238.
- [0197] Avantageusement les polyoléfinés (B2) non fonctionnalisés sont choisis 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 ».
- [0198] Avantageusement les polyoléfinés fonctionnalisés (B1) sont choisis parmi tous 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® de SK Functional Polymer ou des polyoléfinés greffés par de l'anhydride maléique comme les Orevac® de 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.

Charge

- [0199] Les compositions selon l'invention peuvent comprendre, en outre, au moins une charge.
- [0200] En particulier, les compositions de l'invention peuvent comprendre de 0% à 65% en poids d'au moins une charge, par rapport au poids total de ladite composition.
- [0201] Selon un mode de réalisation, les compositions de l'invention peuvent comprendre de 2 à 30% en poids d'au moins une charge, par rapport au poids total de la composition, par exemple de 5 à 25% en poids, par exemple de 6 à 20% en poids.
- [0202] Les charges peuvent être choisies parmi :
- [0203] -Les fibres de renfort peuvent être choisis parmi les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres naturelles (bois, lin, cellulose, chanvre ...)

- [0204] -Les charges conductrices de courant tel que le noir de carbone et les nanotubes de carbone
- [0205] -Les agents ignifugeants (HFFR)
- [0206] -Les charges permettant de réduire la densité de la composition tel que les billes de verre, notamment creuses
- [0207] -Les charges conductrices de chaleur choisies parmi les oxydes de métaux (Al_2O_3 , Al_2SiO_5 ...), les céramiques (BN, AlN ...)
- [0208] Selon un mode de réalisation, une composition de l'invention peut notamment comprendre des fibres de renfort, qui sont notamment des fibres d'origine minérale, organique ou végétale.
- [0209] Ladite fibre de renfort peut être ensimée ou non ensimée.
- [0210] 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.
- [0211] 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 fibres d'aramide ou des fibres en polyoléfinés par exemple. 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 de la matrice de polymère thermoplastique.
- [0212] 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.
- [0213] Plus avantageusement, ladite fibre de renfort est choisie parmi les fibres de carbone et les fibres de verre.
- [0214] Dans un mode de réalisation, les fibres de renfort présentes en a) sont des fibres de verre.
- [0215] Les fibres de verre peuvent être à section circulaire ou non circulaire. 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.
- [0216] Dans un mode de réalisation, les charges sont recyclées. Pour les charges comprenant du verre, elles peuvent être notamment être fabriquées à partir de déchet de production industriels ou de verre post consumer. Les fibres de carbone peuvent par exemple provenir de la coupe de bobine de fibres longues périmées, en particulier des fibres de

carbone pour l'aéronautique.

Plastifiants

- [0217] Les compositions selon l'invention peuvent comprendre, en outre, au moins un plastifiant.
- [0218] En particulier, les compositions de l'invention peuvent comprendre de 0% à 15% en poids d'au moins un plastifiant, par rapport au poids total de ladite composition.
- [0219] Selon un mode de réalisation, les compositions de l'invention peuvent comprendre de 4% à 13% en poids d'au moins un plastifiant, par rapport au poids total de la composition, par exemple de 6% à 12% en poids.
- [0220] Les plastifiants sont, à titre d'exemple, les plastifiants sont choisis parmi les dérivés de benzène sulfonamide, tels que le n-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.
- [0221] On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un mélange de plastifiants.

Composition, utilisation et procédé

- [0222] Comme indiqué précédemment, les compositions de l'invention comprennent au moins :
- [0223] (a) de 30% à 99,9% en poids d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les fonctions amides primaires, les nitriles, les groupements méthyle en fin de chaîne, les alcènes, les formamides, les imides, les acides carboxyliques, les alcools et leurs mélanges dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur à celui du même polyamide aliphatique vierge et/ou d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions amines primaires dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires inférieur à celui du même polyamide aliphatique vierge,
- [0224] (b) de 0,1% à 10% en poids d'au moins un additif,
- [0225] (c) de 0% à 70% en poids d'au moins un polyamide vierge,
- [0226] (d) de 0% à 65% en poids d'au moins une charge
- [0227] (e) de 0% à 15% en poids d'au moins un plastifiant,
- [0228] (f) de 0% à 30% en poids d'au moins un modifiant choc.
- [0229] En particulier, selon un mode de réalisation, les compositions de l'invention comprennent :
 - (a) de 30% à 99,9% en poids d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les fonctions amides

primaires, les nitriles, les groupements méthyle en fin de chaîne, les alcènes, les formamides, les imides, les acides carboxyliques, les alcools et leurs mélanges dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur à celui du même polyamide aliphatique vierge et/ou d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions amines primaires dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires inférieur à celui du même polyamide aliphatique vierge,

- [0230] (b) de 0,1% à 10% en poids d'au moins un additif,
- [0231] (c) de 0% à 70% en poids d'au moins un polyamide vierge,
- [0232] (d) de 0% à 65% en poids d'au moins une charge,
- [0233] (e) de 0% à 15% en poids d'au moins un plastifiant, et
- [0234] (f) de 0% à 30% en poids d'au moins un modifiant choc.
- [0235] la somme des constituants (a)-(f) étant égale à 100%.
- [0236] Selon un mode de réalisation, les compositions de l'invention comprennent :
- [0237] (a) de 30% à 99,9% en poids d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les fonctions amides primaires, les nitriles, les groupements méthyle en fin de chaîne, les alcènes, les formamides, les imides, les acides carboxyliques, les alcools et leurs mélanges dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur à celui du même polyamide aliphatique vierge et/ou d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions amines primaires dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires inférieur à celui du même polyamide aliphatique vierge,
- [0238] (b) de 0,1% à 10% en poids d'au moins un additif,
- [0239] (c) de 0% à 70% en poids d'au moins un polyamide vierge,
- [0240] (d) de 0% à 65% en poids d'au moins une charge, et
- [0241] (e) de 0% à 15% en poids d'au moins un plastifiant,
- [0242] la somme des constituants (a)-(e) étant égale à 100%.
- [0243] En particulier, selon ce mode de réalisation, les compositions de l'invention sont constituées :
- [0244] (a) de 30% à 99,9% en poids d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les fonctions amides primaires, les nitriles, les groupements méthyle en fin de chaîne, les alcènes, les formamides, les imides, les acides carboxyliques, les alcools et leurs mélanges dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur à celui du même polyamide aliphatique vierge et/ou d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions amines primaires dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires inférieur à celui du même polyamide aliphatique vierge,
- [0245] (b) de 0,1% à 10% en poids d'au moins un additif,
- [0246] (c) de 0% à 70% en poids d'au moins un polyamide vierge,

- [0247] (d) de 0% à 65% en poids d'au moins une charge, et
- [0248] (e) de 0% à 15% en poids d'au moins un plastifiant,
- [0249] la somme des constituants (a)-(e) étant égale à 100%.
- [0250] Selon un autre mode de réalisation, les compositions de l'invention comprennent :
 - (a) de 30% à 99,9% en poids d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les fonctions amides primaires, les nitriles, les groupements méthyle en fin de chaîne, les alcènes, les formamides, les imides, les acides carboxyliques, les alcools et leurs mélanges dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur à celui du même polyamide aliphatique vierge et/ou d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions amines primaires dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires inférieur à celui du même polyamide aliphatique vierge,
- [0251] (b) de 0,1% à 10% en poids d'au moins un additif,
- [0252] (c) de 0% à 70% en poids d'au moins un polyamide vierge,
- [0253] (d) de 0% à 65% en poids d'au moins une charge, et
- [0254] (e) de 0% à 30% en poids d'au moins un modifiant choc,
- [0255] la somme des constituants (a)-(e) étant égale à 100%.
- [0256] En particulier, selon ce mode de réalisation, les compositions de l'invention sont constituées :
- [0257] (a) de 30% à 99,9% en poids d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les fonctions amides primaires, les nitriles, les groupements méthyle en fin de chaîne, les alcènes, les formamides, les imides, les acides carboxyliques, les alcools et leurs mélanges dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur à celui du même polyamide aliphatique vierge et/ou d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions amines primaires dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires inférieur à celui du même polyamide aliphatique vierge,
- [0258] (b) de 0,1% à 10% en poids d'au moins un additif,
- [0259] (c) de 0% à 70% en poids d'au moins un polyamide vierge,
- [0260] (d) de 0% à 65% en poids d'au moins une charge, et
- [0261] (e) de 0% à 30% en poids d'au moins un modifiant choc,
- [0262] la somme des constituants (a)-(e) étant égale à 100%.
- [0263] Selon un mode de réalisation, les compositions de l'invention comprennent :
- [0264] (a) de 30% à 99,9% en poids d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les fonctions amides primaires, les nitriles, les groupements méthyle en fin de chaîne, les alcènes, les formamides, les imides, les acides carboxyliques, les alcools et leurs mélanges dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur à celui du même

polyamide aliphatique vierge et/ou d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions amines primaires dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires inférieur à celui du même polyamide aliphatique vierge,

[0265] (b) de 0,1% à 10% en poids d'au moins un additif,

[0266] (c) de 0% à 70% en poids d'au moins un polyamide vierge,

[0267] (d) de 0% à 15% en poids d'au moins un plastifiant, et

[0268] (e) de 0% à 30% en poids d'au moins un modifiant choc,

[0269] la somme des constituants (a)-(e) étant égale à 100%.

[0270] En particulier, selon ce mode de réalisation, les compositions de l'invention sont constituées :

[0271] (a) de 30% à 99,9% en poids d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les fonctions amides primaires, les nitriles, les groupements méthyle en fin de chaîne, les alcènes, les formamides, les imides, les acides carboxyliques, les alcools et leurs mélanges dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur à celui du même polyamide aliphatique vierge et/ou d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions amines primaires dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires inférieur à celui du même polyamide aliphatique vierge,

[0272] (b) de 0,1% à 10% en poids d'au moins un additif,

[0273] (c) de 0% à 70% en poids d'au moins un polyamide vierge,

[0274] (d) de 0% à 15% en poids d'au moins un plastifiant, et

[0275] (e) de 0% à 30% en poids d'au moins un modifiant choc,

[0276] la somme des constituants (a)-(e) étant égale à 100%.

[0277] Selon encore un mode de réalisation, les compositions de l'invention comprennent :

(a) de 30% à 99,9% en poids d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les fonctions amides primaires, les nitriles, les groupements méthyle en fin de chaîne, les alcènes, les formamides, les imides, les acides carboxyliques, les alcools et leurs mélanges dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur à celui du même polyamide aliphatique vierge et/ou d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions amines primaires dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires inférieur à celui du même polyamide aliphatique vierge,

[0278] (b) de 0,1% à 10% en poids d'au moins un additif,

[0279] (c) de 0% à 70% en poids d'au moins un polyamide vierge,

[0280] (d) de 0% à 65% en poids d'au moins une charge,

[0281] (e) de 0% à 15% en poids d'au moins un plastifiant, et

[0282] (f) de 0% à 30% en poids d'au moins un modifiant choc,

[0283] la somme des constituants (a)-(f) étant égale à 100%.

[0284] En particulier, selon ce mode de réalisation, les compositions de l'invention sont constituées :

[0285] (a) de 30% à 99,9% en poids d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les fonctions amides primaires, les nitriles, les groupements méthyle en fin de chaîne, les alcènes, les formamides, les imides, les acides carboxyliques, les alcools et leurs mélanges dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur à celui du même polyamide aliphatique vierge et/ou d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions amines primaires dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires inférieur à celui du même polyamide aliphatique vierge,

[0286] (b) de 0,1% à 10% en poids d'au moins un additif,

[0287] (c) de 0% à 70% en poids d'au moins un polyamide vierge,

[0288] (d) de 0% à 65% en poids d'au moins une charge,

[0289] (e) de 0% à 15% en poids d'au moins un plastifiant, et

[0290] (f) de 0% à 30% en poids d'au moins un modifiant choc,

[0291] la somme des constituants (a)-(f) étant égale à 100%.

[0292] Selon encore un mode de réalisation, les compositions de l'invention comprennent :

(a) de 30% à 99,9% en poids d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les fonctions amides primaires, les nitriles, les groupements méthyle en fin de chaîne, les alcènes, les formamides, les imides, les acides carboxyliques, les alcools et leurs mélanges dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur à celui du même polyamide aliphatique vierge et/ou d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions amines primaires dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires inférieur à celui du même polyamide aliphatique vierge,

[0293] (b) de 0,1% à 10% en poids d'au moins un additif,

[0294] (c) de 0% à 70% en poids d'au moins un polyamide vierge, et

[0295] (d) de 0% à 65% en poids d'au moins une charge,

[0296] la somme des constituants (a)-(d) étant égale à 100%.

[0297] En particulier, selon ce mode de réalisation, les compositions de l'invention sont constituées :

[0298] (a) de 30% à 99,9% en poids d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les fonctions amides primaires, les nitriles, les groupements méthyle en fin de chaîne, les alcènes, les formamides, les imides, les acides carboxyliques, les alcools et leurs mélanges dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur à celui du même polyamide aliphatique vierge et/ou d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions amines primaires dans un ratio molaire par rapport aux

- fonctions amides secondaires inférieur à celui du même polyamide aliphatique vierge,
- [0299] (b) de 0,1% à 10% en poids d'au moins un additif,
 - [0300] (c) de 0% à 70% en poids d'au moins un polyamide vierge,
 - [0301] (d) de 0% à 65% en poids d'au moins une charge, et
 - [0302] la somme des constituants (a)-(d) étant égale à 100%.
 - [0303] Selon un mode de réalisation, la composition de l'invention est différente d'une composition comprenant 55% en poids d'un copolymère à blocs rigides polyamide et blocs souples polyéther (PEBA) recyclé, 44,5% en poids d'un polyamide 11 et 0,5% en poids d'un antioxydant.
 - [0304] Selon un mode de réalisation, la composition de l'invention est différente d'une composition comprenant 90% en poids d'un copolymère à blocs rigides polyamide et blocs souples polyéther (PEBA) recyclé, 9,5% en poids d'un polyamide 11 et 0,5% en poids d'un antioxydant.
 - [0305] Selon un mode de réalisation, la composition de l'invention est différente d'une composition comprenant 20% en poids d'un copolymère à blocs rigides polyamide et blocs souples polyéther (PEBA) recyclé, 79,5% en poids d'un polyamide 11 et 0,5% en poids d'un antioxydant.
 - [0306] Selon un mode de réalisation, la composition de l'invention est différente d'une composition comprenant 99,5% en poids d'un copolymère à blocs rigides polyamide et blocs souples polyéther (PEBA) recyclé et 0,5% en poids d'un antioxydant.
 - [0307] Selon un mode de réalisation, le polyamide aliphatique recyclé de l'invention ne provient pas d'un tube et/ou d'un réservoir monocouche et/ou multicouche usagé(s) ayant initialement transporté ou contenu des fluides pour véhicule à moteur, notamment pour automobile.
 - [0308] Selon un mode de réalisation, la composition de l'invention n'est pas destinée à la fabrication de tubes pour le transport de fluides pour véhicule à moteur, notamment pour automobile.
 - [0309] Selon un mode de réalisation, le polyamide aliphatique recyclé de l'invention ne provient pas d'un tube.
 - [0310] Selon un mode de réalisation, la composition de l'invention comprend moins de 5% en poids de plastifiant, par exemple moins de 3% en poids de plastifiant, par exemple moins de 1% en poids de plastifiant, par exemple moins de 0,5% en poids de plastifiant, par rapport au poids total de la composition. En particulier, la composition de l'invention peut être dépourvue de plastifiant, c'est-à-dire contenir 0% en poids de plastifiant, par rapport au poids total de la composition.
 - [0311] Selon un mode de réalisation, la composition de l'invention comprend moins de 5% en poids de modifiant choc, par exemple moins de 3% en poids de modifiant choc, par exemple moins de 1% en poids de modifiant choc, par exemple moins de 0,5% en

poids de modifiant choc, par rapport au poids total de la composition. En particulier, la composition de l'invention peut être dépourvue de modifiant choc, c'est-à-dire contenir 0% en poids de modifiant choc, par rapport au poids total de la composition.

- [0312] Selon un mode de réalisation, la composition de l'invention comprend moins de 5% en poids de plastifiant et de modifiant choc, par exemple moins de 3% en poids de plastifiant et de modifiant choc, par exemple moins de 1% en poids de plastifiant et de modifiant choc, par exemple moins de 0,5% en poids de plastifiant et de modifiant choc, par rapport au poids total de la composition. En particulier, la composition de l'invention peut être dépourvue de plastifiant et de modifiant choc, c'est-à-dire contenir 0% en poids de plastifiant et de modifiant choc, par rapport au poids total de la composition.
- [0313] Selon un mode de réalisation, la composition de l'invention comprend uniquement un ou plusieurs polyamides recyclés de même nature.
- [0314] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, la composition de l'invention peut se présenter sous la forme présente sous la forme de particules solides de diamètre médian D50 inférieur à 20 mm, de préférence compris entre 0,1 et 10 mm.
- [0315] Les inventeurs ont découvert, de façon surprenante, que les compositions de l'invention présentaient une meilleure processabilité, comparativement en particulier à des compositions dépourvues de polyamide aliphatique recyclé. En particulier, les compositions de l'invention présentent avantageusement une longueur d'écoulement en injection supérieure par rapport à une même composition dans laquelle le polyamide aliphatique est non recyclé
- [0316] L'invention concerne ainsi, selon un autre de ses aspects, l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment, pour conférer à ladite composition une longueur d'écoulement en injection supérieure par rapport à une même composition dans laquelle le polyamide aliphatique est non recyclé.
- [0317] Comme indiqué précédemment, les compositions de l'invention présentent avantageusement des propriétés suffisantes pour permettre leur utilisation pour des applications de haute performance, et non seulement pour des applications de moindre performance comme pour les mobiliers urbains ou les routes.
- [0318] En particulier, il a été mis en évidence que les compositions de l'invention permettent de fabriquer des objets, en particulier mono-matériaux, présentant de bonnes propriétés mécaniques.
- [0319] Avantageusement, les compositions de l'invention peuvent permettre en outre de maintenir de bonnes propriétés mécaniques (par exemple en termes de résistance à l'impact, de faible densité, de module, de contrainte et d'allongement au seuil, de contrainte et d'allongement à la rupture) et une capacité à adhérer sur différents substrats similaires à celles de polymères vierges.

- [0320] Avantageusement, les compositions de l'invention peuvent permettre en outre de maintenir une résistance chimique similaire à celles de polymères vierges.
- [0321] C'est pourquoi, selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour la fabrication d'objets, en particulier mono-matériaux.
- [0322] Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne aussi un objet, en particulier mono-matériau, constitué d'au moins 30 % en poids, de préférence d'au moins 50% en poids d'une composition selon l'invention.
- [0323] Il peut notamment s'agir d'un objet mono-matériau comprenant au moins deux éléments :
- [0324] - au moins un premier élément constitué d'une première composition comprenant en poids au moins 30%, d'au moins un polyamide aliphatique recyclé tel que défini précédemment,
- [0325] - au moins un deuxième élément constitué d'une deuxième composition comprenant en poids au moins 30% d'au moins un polyamide aliphatique recyclé tel que défini précédemment,
- [0326] lesdits premier et deuxième éléments pouvant adhérer au moins partiellement l'un à l'autre.
- [0327] Par « objet mono-matériaux » il faut comprendre un objet constitué majoritairement du même
- [0328] matériau, en l'occurrence un polyamide aliphatique recyclé dans les deux compositions.
- [0329] Dans une première variante, les objets mono-matériaux peuvent être sans être limité à ceux-ci :
- [0330] Un article électronique, en particulier une montre, une coque de téléphone, un casque audio, des écouteurs, une enceinte, un clavier, une souris, un chargeur de téléphone,
- [0331] un article de vêtement, en particulier une veste, un pantalon, un tee-shirt, des chaussettes
- [0332] un article optique, en particulier des lunettes de vue, des lunettes solaires, des lunettes pour enfant, des lunettes de sport et un masque de ski, des lunettes réalité augmentée/réalité virtuelle.
- [0333] un article électroménager, en particulier un petit électroménager, un accessoire d'appareil électroménager (bol, pale de mélangeage, contenant alimentaire), une gourde, un contenant alimentaire,
- [0334] un article cosmétique, en particulier un emballage (packaging) cosmétique tel que un flacon, un parfum, emballage de maquillage, un emballage pour soin de la peau (packaging skincare), un article de présentation, une brosse à cheveux,
- [0335] un article de sport, en particulier une planche de surf (et ses accessoires type laisse

- (leash) ou dérives), un vélo, article de vélo tel que selle ou pédale, un casque, une chaussure de ski, des skis, des batons de ski, une fixation de ski et un snowboard (hors métal), un club de golf, tout type de raquettes en particulier une raquette de tennis, des équipements de protection type protège tibia, coudière, etc., une cross de hockey (sur gazon et glace), un roller, des palmes de plongée,
- [0336] un article de bagagerie, en particulier une valise, un sac à dos et un sac à main
- [0337] un article de papeterie, en particulier des stylos.
- [0338] un jouet,
- [0339] du mobilier, et
- [0340] des pièces pour un véhicule à moteur tel que par exemple un avion, un drone, un aéronef, un vélo électrique, un cyclomoteur, une motocyclette, un side car, une voiture, une camionnette, un tracteur, un camion, un autobus, un autocar, une motoneige, une autochenille, un bulldozer, une dameuse et un char d'assaut.
- [0341] Dans un mode de réalisation, au moins 50% en poids de polyamide aliphatique recyclé est présent dans chacun des deux éléments par rapport au poids total de la composition de chaque élément.
- [0342] En d'autres termes, la somme en poids de polyamide aliphatique recyclé dans le premier élément et de polyamide aliphatique recyclé dans le deuxième élément est d'au moins 50% par rapport au poids total des deux compositions de chaque élément.
- [0343] Dans un autre mode de réalisation, la matrice de chacun des deux éléments (charges et additifs exclus) est constituée de 60% en poids, avantageusement 80% en poids, de préférence 100% en poids de polyamide aliphatique recyclé.
- [0344] Le terme « élément » désigne chacune des choses dont la combinaison, la réunion forme une autre chose, un tout, à savoir dans la présente invention un objet mono-matériau.
- [0345] Notamment, un élément désigne un composant, une composante, un constituant, un morceau, une partie, une pièce ou unité qui constitue l'objet mono-matériau.
- [0346] L'expression « lesdits premier et deuxième éléments pouvant adhérer au moins partiellement l'un à l'autre » signifie que les dits premier et deuxième éléments peuvent adhérer ou non l'un à l'autre.
- [0347] Dans un mode de réalisation, lesdits premier et deuxième éléments sont dépourvus d'adhérence l'un à l'autre.
- [0348] Dans un autre mode de réalisation, lesdits premier et deuxième éléments adhèrent l'un à l'autre, et ce au moins partiellement, notamment en totalité.
- [0349] Le terme « adhère » signifie que lesdits premier et deuxième éléments sont accolés l'un à l'autre ou appliqué l'un contre l'autre, au moins partiellement et notamment par collage, clipsage, surmoulage, thermoformage, vissage, couture, soudage ou rivetage.
- [0350] Il est bien évident que lesdites premières et deuxièmes compositions qui com-

prennent un polyamide aliphatique recyclé peut comprendre également des additifs et, optionnellement, des modifiants chocs et/ou des plastifiants et/ou des charges tels que définis précédemment.

- [0351] Selon un mode de réalisation, l'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'un objet mettant en œuvre des particules solides telles que définies précédemment, par refusion desdites particules puis mise en forme d'un objet par extrusion, moulage ou soufflage des particules fondues.
- [0352] L'invention vise également à protéger un objet, en particulier mono-matériau, susceptible d'être obtenu par un tel procédé. Il peut notamment s'agir d'un objet mono-matériau tel que défini précédemment.
- [0353] Selon encore un autre de ses aspects, l'invention vise à protéger une pièce extrudée, moulée ou soufflée, par exemple d'une pièce moulée par injection, d'un composite à fibres continues, d'un film, d'une fibre, d'un fil ou d'un filament.
- [0354] Selon un mode de réalisation, l'invention concerne un procédé de fabrication d'une composition telle que définie précédemment, comprenant au moins les étapes suivantes :
- [0355] a) Disposer de déchets post-industriels et/ou de déchets post-consommation, notamment tels que définis précédemment,
- [0356] b) Broyer lesdits déchets post-industriels et/ou lesdits déchets post-consommation,
- [0357] c) Optionnellement, procéder à une granulation des broyats obtenus à l'issue de l'étape (b),
- [0358] d) Préparer ladite composition, par exemple à l'aide d'une extrudeuse.
- [0359] Selon un mode de réalisation, l'étape d) consiste à préparer ladite composition à l'aide d'une extrudeuse, de préférence une extrudeuse bi-vis ou un co-malaxeur, pour former des granuler, un extrudat ou une poudre.
- [0360] Alternativement, on peut procéder à la fabrication d'une composition de l'invention en réalisant une étape de pré-mélange (homogénéisation grossière) des particules solides telles que définies précédemment avant l'étape de transformation. Cette étape de pré-mélange s'effectue généralement à une température inférieure à la température de fusion desdites particules solides.
- [0361] L'invention sera expliquée plus en détail dans les exemples qui suivent.
- [0362] Sauf mention contraire, les pourcentages sont exprimés dans ce qui suit en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0363] La [Fig.1] représente le spectre RMN ^1H dans un mélange de solvants HFIP/ CD_2Cl_2 (dans un ratio HFIP/ CD_2Cl_2 de 1/3) du PA n°1 des exemples (spectre du dessous : Pa n°1 vierge et spectre du dessus : PA n°1 recyclé)
- [0364] La [Fig.2] représente un agrandissement du spectre RMN de la [Fig.1] dans la région 2,0 ppm – 0,5 ppm (spectre du dessous : Pa n°1 vierge et spectre du dessus : PA n°1

recyclé)

- [0365] La [Fig.3] représente le spectre RMN ^1H dans un mélange de solvants TFAnh. / CD_2Cl_2 (dans un ratio 100 μl de TFAnh pour environ 0.6 ml de CD_2Cl_2 du PA n°1 des exemples (spectre du dessous : Pa n°1 vierge et spectre du dessus : PA n°1 recyclé)
- [0366] La [Fig.4] représente un agrandissement du spectre RMN de la [Fig.3] dans la région 4,1 ppm – 0,8 ppm (spectre du dessous : Pa n°1 vierge et spectre du dessus : PA n°1 recyclé)
- [0367] La [Fig.5] représente le spectre RMN ^1H dans un mélange de solvants HFIP/ CD_2Cl_2 (dans un ratio HFIP/ CD_2Cl_2 de 1/3) du PA n°2 des exemples (spectre du dessous : Pa n°2 vierge et spectre du dessus : PA n°2 recyclé)
- [0368] La [Fig.6] représente un agrandissement du spectre RMN de la [Fig.5] dans la région 2,0 ppm – 0,5 ppm (spectre du dessous : Pa n°2 vierge et spectre du dessus : PA n°2 recyclé)
- [0369] La [Fig.7] représente le spectre RMN ^1H dans un mélange de solvants TFAnh. / CD_2Cl_2 (100 μl de TFAnh pour environ 0.6 ml de CD_2Cl_2 du PA n°2 des exemples (spectre du dessous : Pa n°2 vierge et spectre du dessus : PA n°2 recyclé)
- [0370] La [Fig.8] représente un agrandissement du spectre RMN de la [Fig.7] dans la région 4,1 ppm – 0,8 ppm (spectre du dessous : Pa n°2 vierge et spectre du dessus : PA n°2 recyclé)

Exemples

- [0371] PA n°1 : PA 11 ayant une masse molaire moyenne en nombre de 36 kg/mol.
- [0372] PA n°2 : PA 12 ayant une masse molaire moyenne en nombre de 30 kg/mol.
- [0373] Les masses molaires sont mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (ou chromatographie par perméation de gel) selon ISO 16014-1 de 2012. Les masses molaires sont mesurées par l'indice de réfraction et sont exprimées en équivalents PMMA, utilisé comme étalon de calibration, puis converties en g/mol.
- [0374] Le ratio molaire des fonction méthyl en fin de chaîne par rapport aux amides secondaires sont de 0,002 et 0,001 pour le PA n°1 (vierge) et le PA n°2 (vierge) respectivement. Le ratio molaire des fonction amines primaires par rapport aux amides secondaires sont de 0,009 et 0,004 pour le PA n°1 (vierge) et le PA n°2 (vierge) respectivement. Il n'est pas observé de raie correspondant aux groupements nitriles ou amides primaires.
- [0375]
- [0376] Afin de simuler le vieillissement thermo- ou photo- oxydatif des PA au cours de leur vie, un vieillissement en étuve à 140°C sous air pendant 72h a été effectué sur les PA n°1 et n°2. Ce vieillissement est représentatif du degré d'oxydation mesuré sur des PA en fin de vie ou ayant été mis en œuvre à plusieurs reprises.
- [0377] Après vieillissement, le ratio molaire des fonction nitriles et méthyl en fin de chaîne

par rapport aux amides secondaires sont de 0,021 et 0,005 respectivement dans le PA n°1 (recyclé).

[0378] Après vieillissement, le ratio molaire des fonction nitriles et méthyl en fin de chaîne par rapport aux amides secondaires sont de 0,018 et 0,006 respectivement dans le PA n°2 (recyclé).

[0379] Seul des traces de fins de chaînes amines primaires sont observées (non quantifiable car en trop faible concentration).

[0380] La longueur d'écoulement en injection a été mesurée sur une presse à injecter ENGEL VICTORY 500, 160T) équipée d'un moule spirale (spiral flow test en anglais) avec les paramètres suivants :

[0381] Température du moule : 40°C

[0382] Pression de maintien de la matière : 900 bar

[0383] Profile de température pour le PA n°1: 230/250 °C

[0384] Profile de température pour le PA n°2: 220/240 °C

[0385] Débit : 57 cm³/s

[0386] Temps de refroidissement : 20 s

[0387] Le test est réalisé en injectant le polymère fondu par la carotte centrale qui alimente directement la spirale de 20 mm de largeur, 2 mm d'épaisseur et ayant une longueur maximale de 1280 mm. Il y a un espace de 10 mm entre les parois des canaux de la spirale. Le moule spirale est poli miroir.

[0388] Les valeurs de longueur d'écoulement reportées dans le tableau ci-dessous correspondent à la moyenne des dix essais réalisés pour chaque échantillon.

[0389] Cette mesure permet de caractériser la processabilité des compositions.

[0390] [Tableaux1]

References	EC1 PA n°2 (vierge)	EI1 PA n°2 (recyclé) vieilli
Longueur d'écoulement (mm)	695,9	875,8

[0391] La composition EI 1 selon l'invention présente une longueur d'écoulement significativement supérieure à celle de la composition comparative EC 1.

[0392] Cela signifie que la composition EI 1 selon l'invention présente une meilleure processabilité que la composition comparative EC 1.

[0393] En particulier, il sera avantageusement possible d'injecter des pièces plus fines et/ou avec une meilleure définition en utilisant une composition EI 1 selon l'invention.

[0394] [Tableaux2]

References	EC2 PA n°1 KNO (vierge)	EI2 PA n°1 (recyclé)
Longueur d'écoulement (mm)	351,5	426,0

[0395] La composition EI 2 selon l'invention présente une longueur d'écoulement significativement supérieure à celle de la composition comparative EC 2.

[0396] Cela signifie que la composition EI 2 selon l'invention présente une meilleure processabilité que la composition comparative EC 2.

[0397] En particulier, il sera avantageusement possible d'injecter des pièces plus fines et/ou avec une meilleure définition en utilisant une composition EI 2 selon l'invention.

Revendications

- [Revendication 1] Composition comprenant au moins :
- (a) de 30% à 99,9% en poids d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les fonctions amides primaires, les nitriles, les groupements méthyle en fin de chaîne, les alcènes, les formamides, les imides, les acides carboxyliques, les alcools et leurs mélanges dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur à celui du même polyamide aliphatique vierge et/ou d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions amines primaires dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires inférieur à celui du même polyamide aliphatique vierge,
 - (b) de 0,1% à 10% en poids d'au moins un additif,
 - (c) de 0% à 70% en poids d'au moins un polyamide vierge,
 - (d) de 0% à 65% en poids d'au moins une charge,
 - (e) de 0% à 15% en poids d'au moins un plastifiant,
 - (f) de 0% à 30% en poids d'au moins un modifiant choc.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit ratio molaire des fonctions issues de réactions d'oxydation par rapport aux fonctions amides secondaires est compris entre 0,0005 et 0,3.
- [Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit ratio molaire des fonctions imides par rapport aux fonctions amides secondaires est compris entre 0,0005 et 0,1, notamment entre 0,001 et 0,08, en particulier entre 0,005 et 0,05.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit ratio molaire des fonctions acides carboxyliques par rapport aux fonctions amides secondaires est compris entre 0,0005 et 0,1, notamment entre 0,001 et 0,08, en particulier entre 0,005 et 0,05.
- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit ratio molaire des fonctions alcools par rapport aux fonctions amides secondaires est compris entre 0,0005 et 0,1, notamment entre 0,001 et 0,08, en particulier entre 0,005 et 0,05.
- [Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit ratio molaire des fonctions amides primaires par rapport aux fonctions amides secondaires est compris entre 0,0005 et 0,1, notamment entre 0,001 et 0,08, en particulier entre 0,005 et 0,05.

- [Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit ratio molaire des fonctions nitriles par rapport aux fonctions amides secondaires est compris entre 0,0005 et 0,1, notamment entre 0,001 et 0,08, en particulier entre 0,005 et 0,05.
- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit ratio molaire des fonctions méthyles en fin de chaîne par rapport aux fonctions amides secondaires est compris entre 0,0005 et 0,2, notamment entre 0,001 et 0,08, en particulier entre 0,005 et 0,05.
- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant :
- (a) de 30% à 99,9% en poids d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions issues de réactions d'oxydation choisies parmi les fonctions amides primaires, les nitriles, les groupements méthyle en fin de chaîne, les alcènes, les formamides, les imides, les acides carboxyliques, les alcools et leurs mélanges dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires supérieur à celui du même polyamide aliphatique vierge et/ou d'au moins un polyamide aliphatique recyclé présentant des fonctions amines primaires dans un ratio molaire par rapport aux fonctions amides secondaires inférieur à celui du même polyamide aliphatique vierge,
 - (b) de 0,1% à 10% en poids d'au moins un additif,
 - (c) de 0% à 70% en poids d'au moins un polyamide vierge,
 - (d) de 0% à 65% en poids d'au moins une charge,
 - (e) de 0% à 15% en poids d'au moins un plastifiant, et
 - (f) de 0% à 30% en poids d'au moins un modifiant choc.
- la somme des constituants (a)-(f) étant égale à 100%.
- [Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique a un ratio C/N supérieure à 6,5, avantageusement supérieur à 7,5, de préférence supérieur à 8,5.
- [Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique est obtenu par polycondensation :
- d'au moins un aminoacide en C₉ à C₁₈, préférentiellement en C₁₀ à C₁₈, notamment en C₁₀ à C₁₂, ou
 - d'au moins un lactame en C₉ à C₁₈, préférentiellement en C₁₀ à C₁₈, notamment en C₁₀ à C₁₂, ou d'au moins une diamine aliphatique Ca ou

d'au moins une diamine Ca en C₄-C₃₆, préférentiellement C₆-C₁₈, préférentiellement C₆-C₁₂, plus préférentiellement C₁₀-C₁₂, avec au moins un acide dicarboxylique Cb en C₄-C₃₆, préférentiellement C₆-C₁₈, préférentiellement C₆-C₁₂, plus préférentiellement C₁₀-C₁₂, ou un mélange de ceux-ci.

[Revendication 12] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique est obtenu par polycondensation :

d'au moins un aminoacide en C₉ à C₁₈, préférentiellement en C₁₀ à C₁₈, notamment en C₁₀ à C₁₂, ou

d'au moins un lactame en C₉ à C₁₈, préférentiellement en C₁₀ à C₁₈, notamment en C₁₀ à C₁₂.

[Revendication 13] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique est choisi parmi le polyamide 410 (PA410), le polyamide 510 (PA510), le polyamide 610 (PA610), le polyamide 612 (PA612), le polyamide 1010 (PA1010), le polyamide 1012 (PA1012), le polyamide 1212 (PA1012), le polyamide 11 (PA11), le polyamide 12 (PA12), ou un mélange de ceux-ci ou un copolyamide de ceux-ci.

[Revendication 14] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 à 50% en poids d'au moins un polyamide vierge, par rapport au poids total de la composition, par exemple de 0,2 à 35% en poids, par exemple de 5 à 25% en poids, ledit polyamide vierge étant de préférence choisi parmi les homopolyamides, les copolyamides, et les copolymères à blocs polyamide et à blocs souples ou leurs mélanges.

[Revendication 15] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit additif est choisi parmi un catalyseur, un antioxydant, un stabilisant à la chaleur, un absorbeur d'UV, un stabilisant à la lumière, un lubrifiant, un agent nucléant, un colorant, une cire et leurs mélanges.

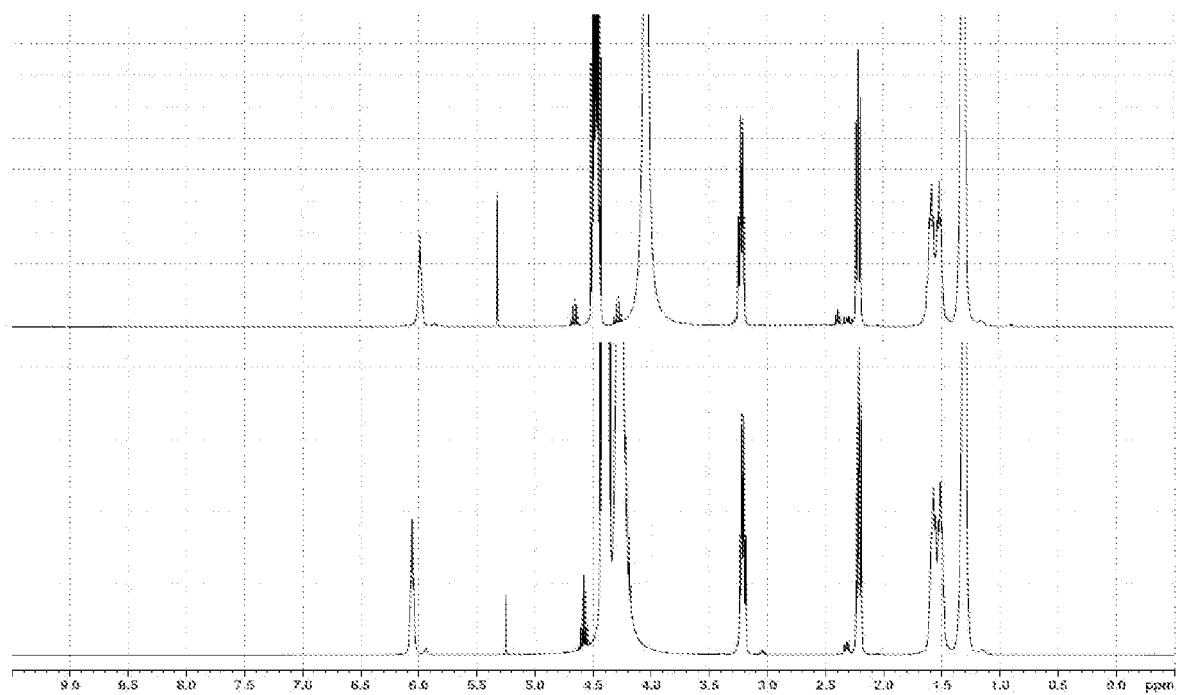
[Revendication 16] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme de particules solides de diamètre médian D50 inférieur à 20 mm, de préférence compris entre 0,1 et 10 mm.

[Revendication 17] Utilisation de 30% à 99,9% en poids d'au moins un polyamide aliphatique recyclé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans une composition telle que définie selon l'une

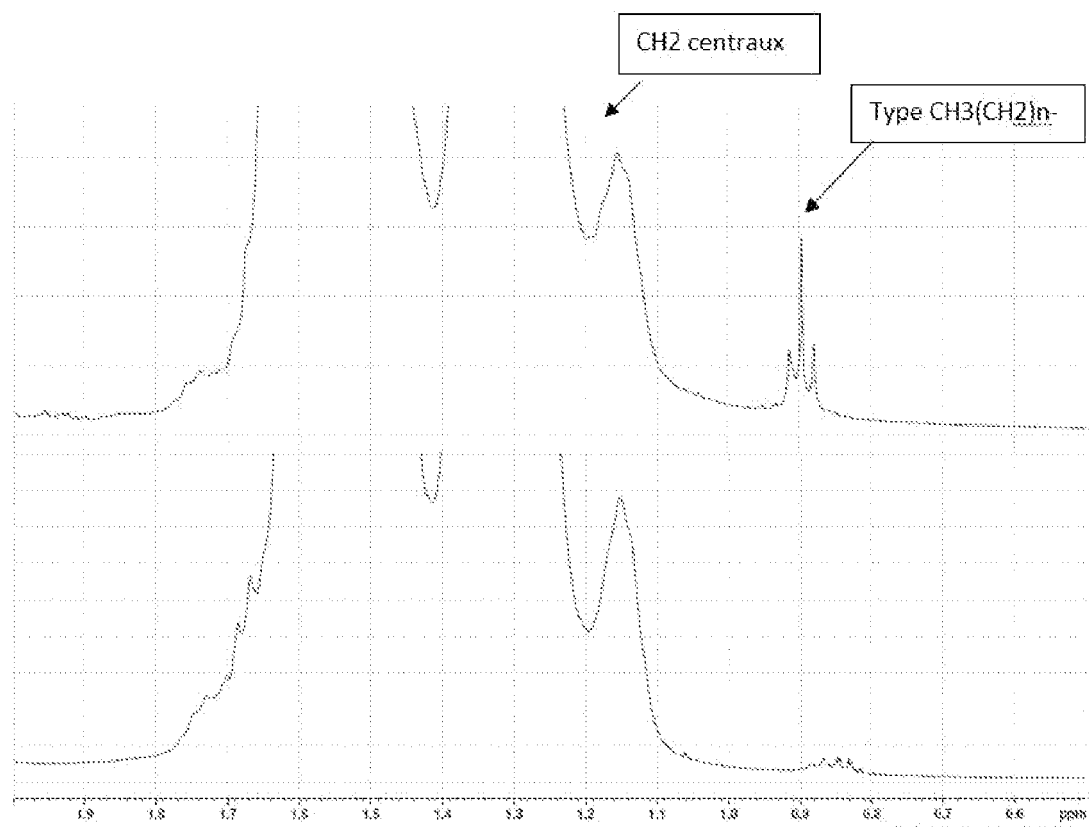
quelconque des revendications 1 à 16, pour conférer à ladite composition une longueur d'écoulement en injection supérieure par rapport à une même composition dans laquelle le polyamide aliphatique est non recyclé.

- [Revendication 18] Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 pour la fabrication d'objets, en particulier mono-matériaux.
- [Revendication 19] Objet, en particulier mono-matériau, constitué d'au moins 30 % en poids, de préférence d'au moins 50% en poids, d'une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.
- [Revendication 20] Procédé de fabrication d'un objet mettant en œuvre des particules solides telles que définies en revendication 16, par refusion desdites particules puis mise en forme d'un objet par extrusion, moulage ou soufflage des particules fondues.
- [Revendication 21] Objet, en particulier mono-matériau, susceptible d'être obtenu par le procédé de la revendication 20.
- [Revendication 22] Objet selon la revendication 21, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une pièce extrudée, moulée ou soufflée, par exemple d'une pièce moulée par injection, d'un composite à fibres continues, d'un film, d'une fibre, d'un fil ou d'un filament.
- [Revendication 23] Procédé de fabrication d'une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, comprenant au moins les étapes suivantes :
 - a) Disposer de déchets post-industriels et/ou de déchets post-consommation,
 - b) Broyer lesdits déchets post-industriels et/ou lesdits déchets post-consommation,
 - c) Optionnellement, procéder à une granulation des broyats obtenus à l'issue de l'étape (b),
 - d) Préparer ladite composition, par exemple à l'aide d'une extrudeuse.

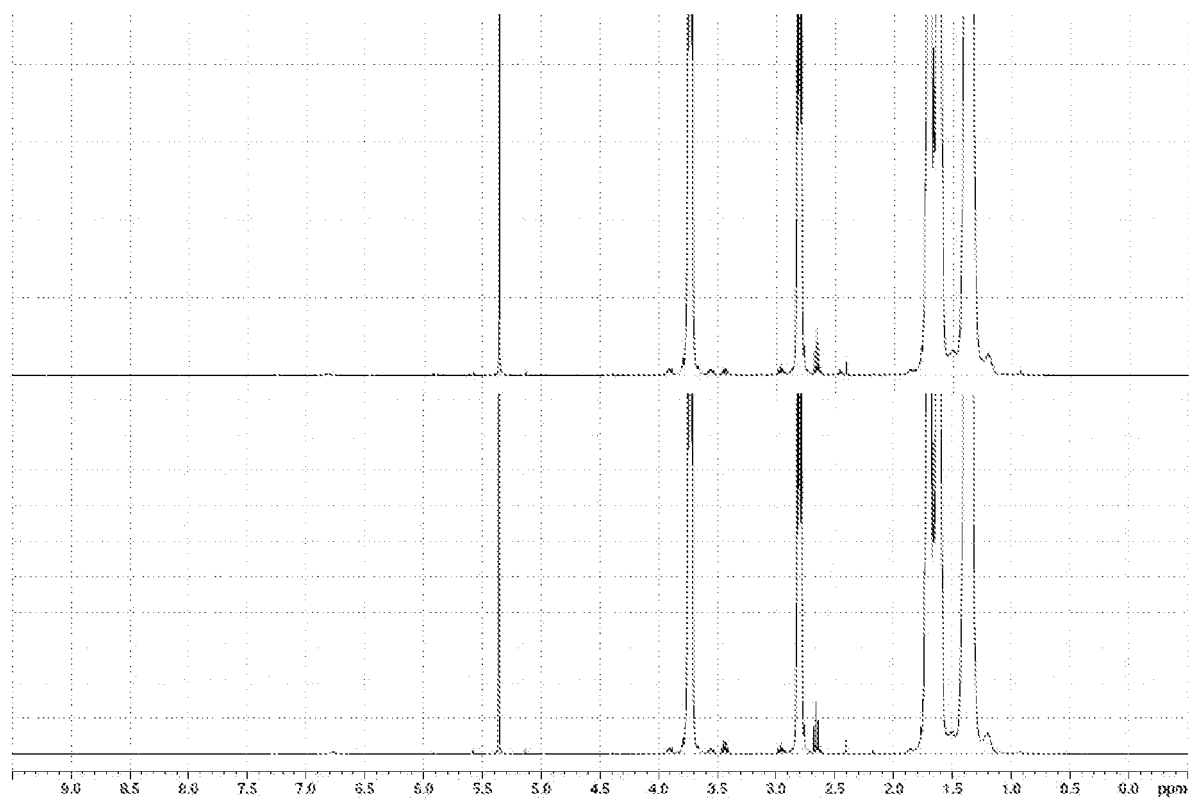
[Fig. 1]



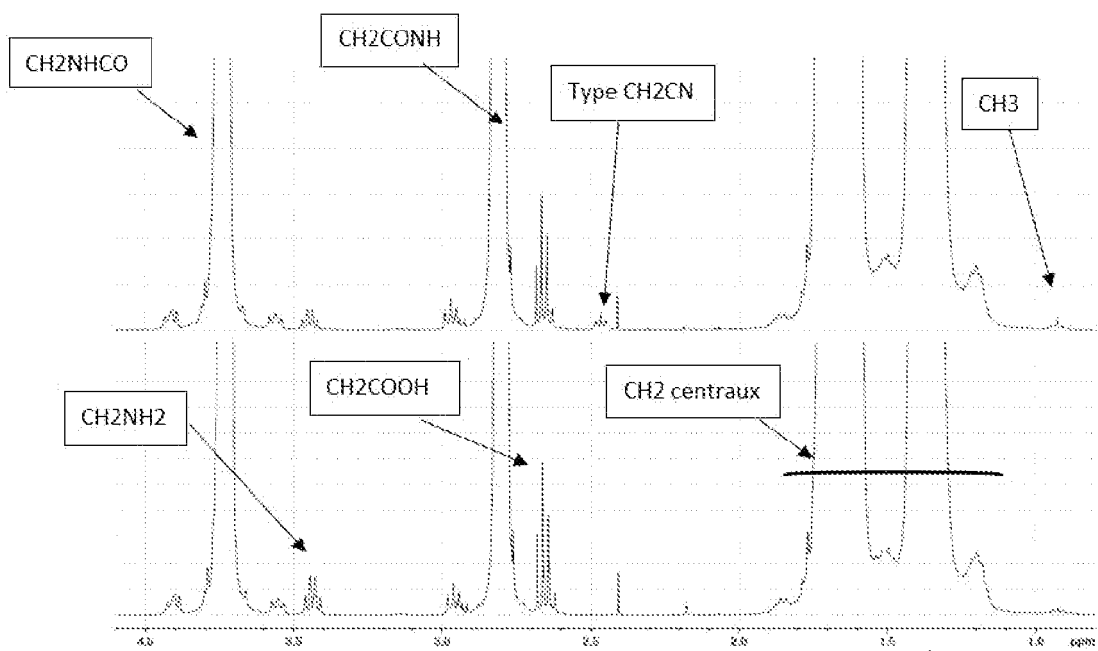
[Fig. 2]



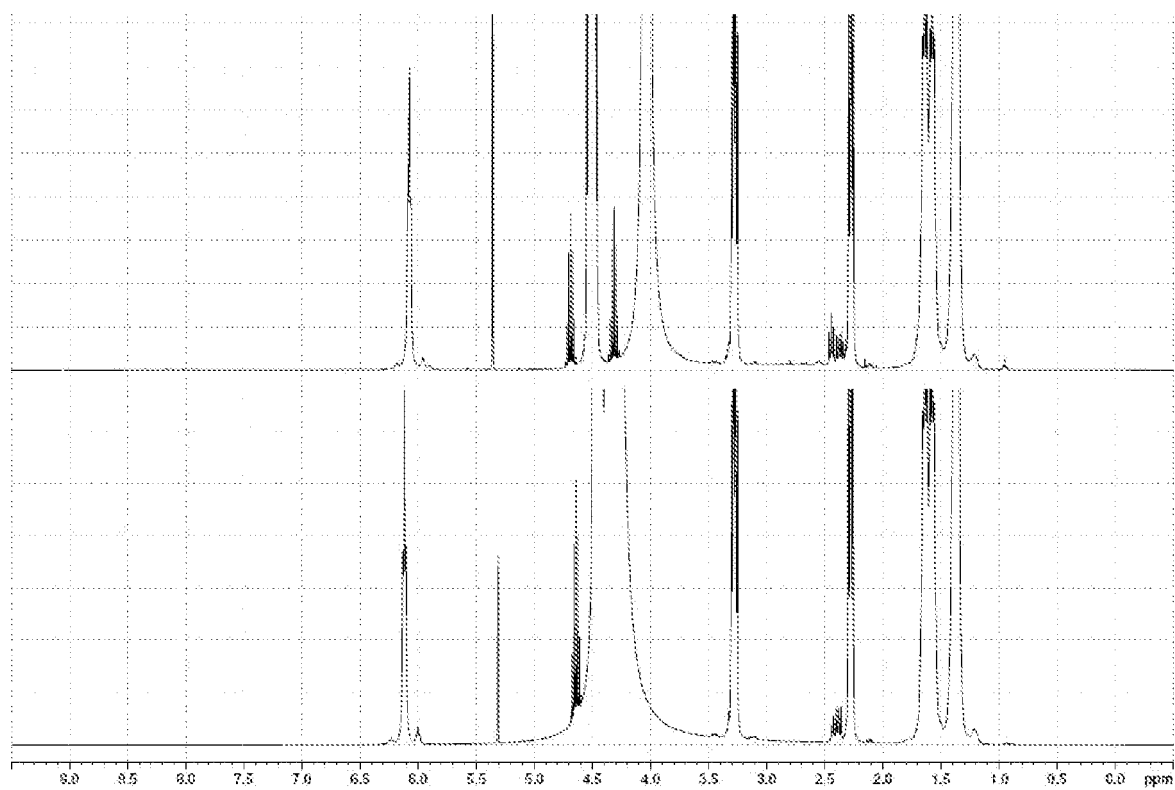
[Fig. 3]



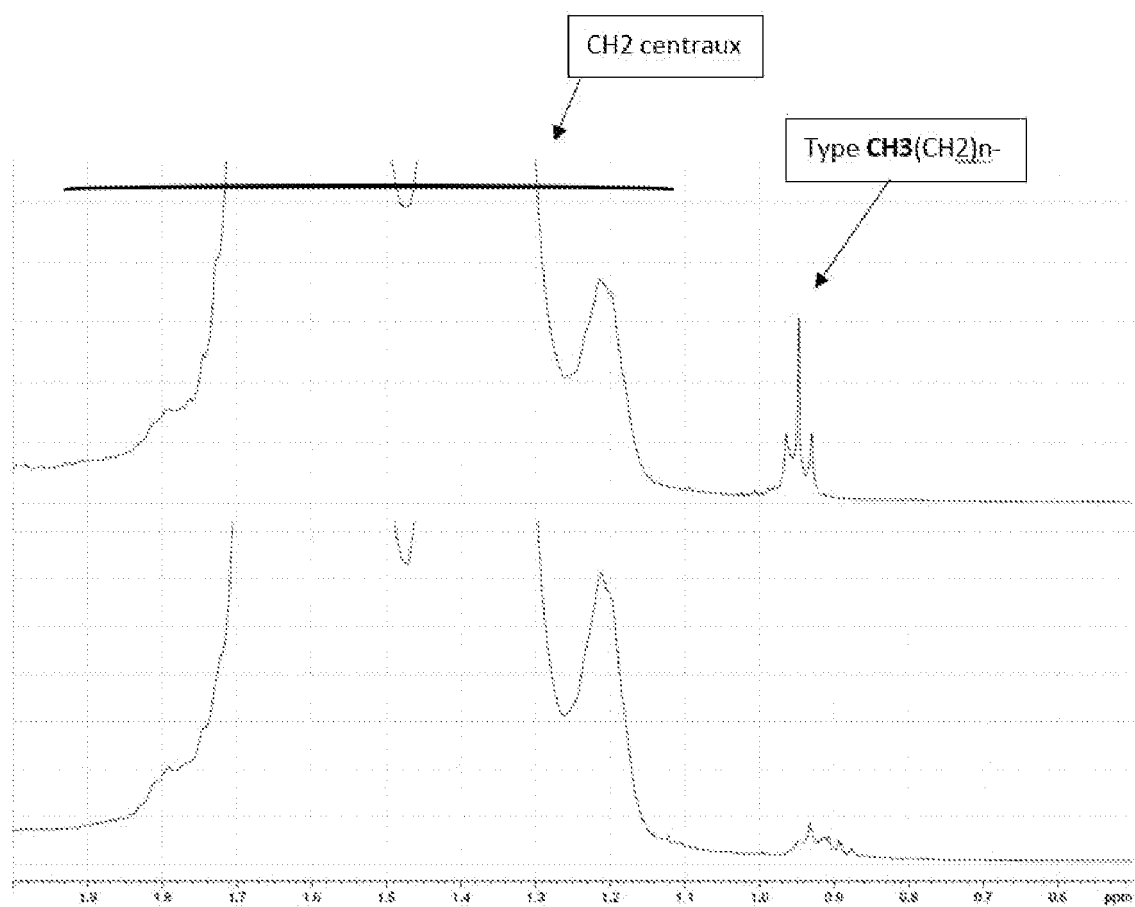
[Fig. 4]



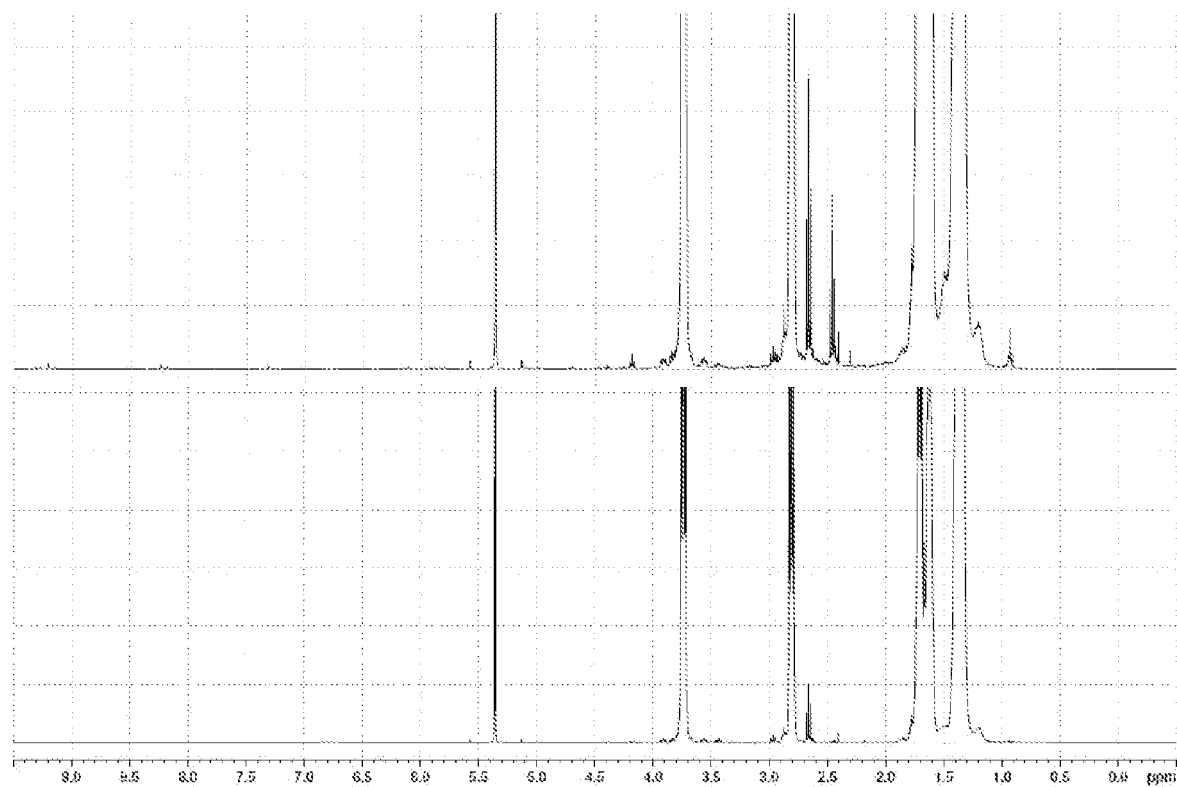
[Fig. 5]



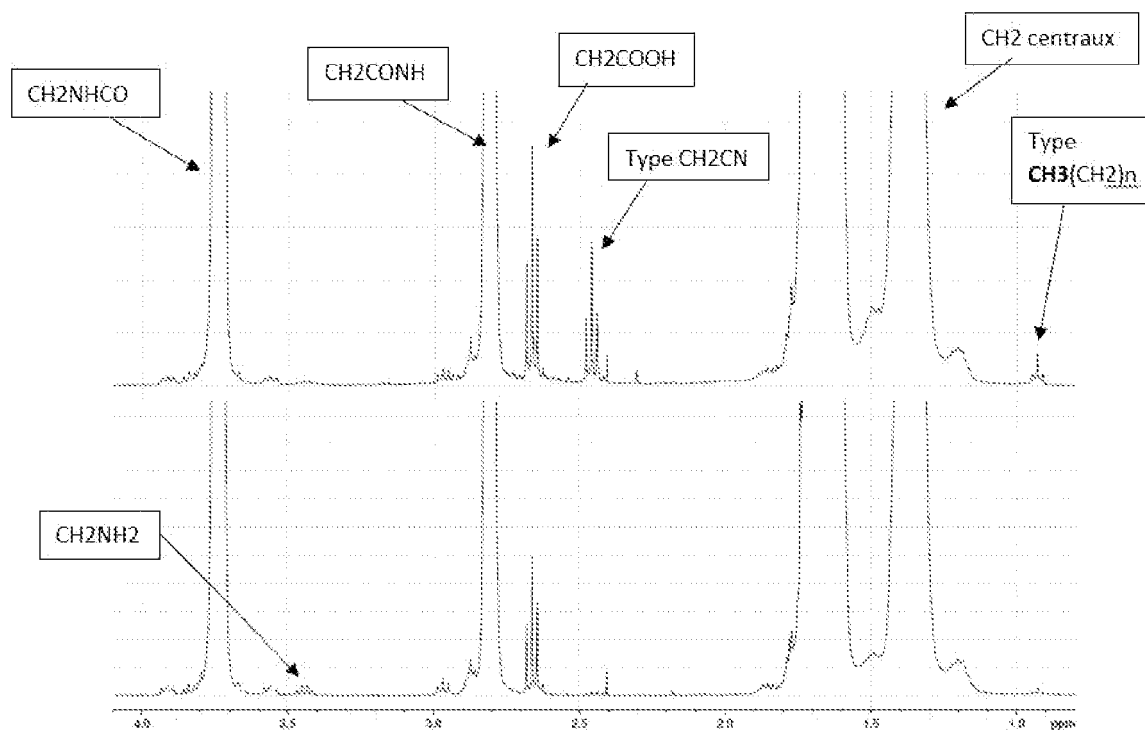
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 917113

FR 2300266

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 3 096 053 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 20 novembre 2020 (2020-11-20) * page 4, alinéa 0029; page 8, alinéa 0060; pages 23-24, ex. 6 et 7, alinéa 0185-0196, tableaux 5 et 6 *	1-23	B29B 17/00 B29B 9/00 C08L 77/00
X	FR 3 114 098 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 18 mars 2022 (2022-03-18) * page 5, alinéa 0035-0036; page 9, alinéa 0057; page 20, alinéa 0141-147; page 22, alinéa 0153, tableaux 1, ex. B-E *	1-13, 17, 18, 23	
X	Duddleston Lukas: "Polyamide (Nylon) 12 Degradation during the Selective Laser Sintering (SLS) Process: A Quantification for Recycling Optimization", Thesis, 4 août 2015 (2015-08-04), XP055965040, DOI: 10.13140/RG.2.1.3548.8487 Extrait de l'Internet: URL:UNIVERSITY OF WISCONSIN - MADISON [extrait le 2022-09-27] * pages 65-69, 80-88, points 6.2-6.4, 6.5.1.2, 6.6-6.7, 7.2-7.4, fig. 7.11 - 7.16 *	1-14, 16-22	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08L B09C B29B C09J B09B C08J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 octobre 2023		Stefaniu, Cristina	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2300266 FA 917113**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **09-10-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3096053	A1	20-11-2020	CN	113950510 A	18-01-2022
			EP	3969501 A1	23-03-2022
			FR	3096053 A1	20-11-2020
			JP	2022532376 A	14-07-2022
			KR	20220010607 A	25-01-2022
			US	2022213274 A1	07-07-2022
			WO	2020229782 A1	19-11-2020

FR 3114098	A1	18-03-2022	CN	116249731 A	09-06-2023
			EP	4214265 A1	26-07-2023
			FR	3114098 A1	18-03-2022
			JP	2023541535 A	03-10-2023
			KR	20230066568 A	16-05-2023
			TW	202219141 A	16-05-2022
			WO	2022058680 A1	24-03-2022
