

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ STRUCTURE MULTICOUCHE A BASE DE POLYAMIDE RECYCLE.

②② Date de dépôt : 19.05.20.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *ARKEMA FRANCE Société
Anonyme — FR.*

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 26.11.21 Bulletin 21/47.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 17.01.25 Bulletin 25/03.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : MONTANARI Thibaut,
VERBAUWHEDE Bertrand, VASSELIN Thierry et
NIDERCORN PIERRE.

⑦③ Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société Anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.



Description

Titre de l'invention : STRUCTURE MULTICOUCHE A BASE DE POLYAMIDE RECYCLE

- [0001] Chaque année, plusieurs millions de véhicules automobiles deviennent hors d'usage dans le monde. Un véhicule automobile hors d'usage (VHU) contient de nombreux produits (liquides ou solides) toxiques et polluants : huile de vidange, batterie, fluide de climatisation, éléments explosifs des airbags, etc. Traités dans de mauvaises conditions, ces déchets peuvent mener à une pollution du sol et des eaux, ainsi qu'à des accidents. Les VHU sont donc considérés comme des déchets dangereux.
- [0002] Une grande quantité d'éléments du véhicule sont récupérables et recyclables, sous forme de pièces détachées d'occasion ou de matières premières. Les pièces destinées au réemploi (phares, clignotants, moteur, radiateur, démarreur, capot, ailes, portes...) sont démontées et entreposées pour être revendues.
- [0003] Les carcasses et pièces non recyclables (métaux ferreux et non ferreux, plastiques, verre, caoutchouc...) sont broyées pour y être valorisées ou mises en décharge.
- [0004] La Directive européenne 2000/53/CE relative aux véhicules hors d'usage a fixé un taux de réutilisation et de valorisation de 95% en poids par véhicule à partir de 2015.
- [0005] Il ne doit donc rester que 5% de déchets ultimes, c'est-à-dire des 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.
- [0006] Les 95% réutilisés et valorisés font l'objet de:
- [0007] Valorisation énergétique : utilisation de déchets (huiles, pneus, plastiques...) en tant que moyens de production d'énergie, par incinération directe avec ou sans autres déchets ;
- [0008] Valorisation matière : Réutilisation ou réemploi: nouvel emploi d'une pièce qui conserve le même usage et n'est pas transformée, ou Recyclage : opération visant à introduire les matériaux provenant de déchets dans le cycle de production, en remplacement total ou partiel d'une matière vierge.
- [0009] Un véhicule automobile contient un grand nombre de tuyaux notamment des tuyaux destinés au transport de fluides tels que de l'air, de l'huile (par exemple pour le refroidissement de la boîte de vitesse automatique "TOC, Transmission Oil Cooler), de l'eau, d'une solution d'urée, un liquide de refroidissement à base de glycol, d'un carburant tel que de l'essence, en particulier de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel, ou de l'hydrogène.
- [0010] Ces tuyaux peuvent être des structures tubulaires monocouches et/ou multicouches et **ou** en particulier à base de polyamide(s).

- [0011] Lorsque le véhicule automobile est hors d'usage, les différents tuyaux présents dans celle-ci sont généralement très ou trop dégradés pour pouvoir être réutilisés tels que, sous forme de tube, sans risque ou sans que cela conduise à des propriétés d'usage trop dégradées.
- [0012] En effet, les tubes, notamment sous capot moteur, sont placés dans un environnement thermo-oxydatif sévère en raison de la chaleur dégagée par le moteur qui peut typiquement atteindre 150°C et de la présence d'air et donc d'oxygène. Chaque augmentation de la température de 10°C entraîne typiquement une division par deux de la durée de vie des tubes de même que la dégradation de certains additifs desdits tubes tels que les stabilisants.
- [0013] De plus, un tuyau de transport d'un carburant, par exemple un tuyau en polyamide qui contient un plastifiant, a perdu la majeure partie de son plastifiant lorsqu'il arrive en fin de vie et le polyamide le constituant initialement présent est dépolymérisé et/ou dégradé et a perdu l'essentiel de ses stabilisants, ce qui interdit sa réutilisation sans risque.
- [0014] Jusqu'à présent, le tuyau automobile hors d'usage n'est pas réutilisé et est souvent incinéré mais cela contribue alors au réchauffement climatique dont la diminution devient l'un des enjeux majeurs du 21^{ème} siècle
- [0015] Par ailleurs, plusieurs constructeurs automobiles ont pour objectif à plus ou moins long terme de recycler 100% des véhicules qu'ils produisent de manière à atteindre un impact environnemental égal à zéro.
- [0016] Par conséquent, la fourniture de tuyau recyclés à ces constructeurs devient primordiale et permet alors de diminuer la quantité de tuyau à jeter ou à incinérer.
- [0017] La présente invention concerne donc une structure tubulaire multicouche (MLT) destinée au transport de fluides pour automobile, en particulier de l'air, de l'huile, de l'eau, une solution d'urée, un liquide de refroidissement à base de glycol, ou un carburant tel que de l'essence, en particulier de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel, ou de l'hydrogène, comprenant au moins trois couches :
- [0018] au moins une couche (1) constituée d'une composition comprenant majoritairement au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin, ladite composition étant constituée d'au moins 50% de matière recyclée provenant d'un tube monocouche et/ou multicouche ayant initialement transporté des fluides pour automobile, en particulier tels que définis ci-dessus, ledit tube étant constituée d'une composition qui comprend majoritairement au moins un polyamide,
- [0019] au moins une couche (2) constituée d'une composition comprenant majoritairement au moins polyamide aliphatique semi-cristallin et optionnellement au moins un modifiant choc,

- [0020] et lorsque la couche (2) est constituée d'une composition comprenant majoritairement au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin qui est du PA12 et/ou du PA612 et/ou du PA1010, alors ladite composition comprend ledit modifiant choc, et
- [0021] au moins une couche barrière,
- [0022] ladite couche (2) et la couche barrière étant chacune constituée d'au moins 90% de matière non recyclée.
- [0023] Les inventeurs ont donc trouvé de manière surprenante qu'une couche à base de polyamide et constituée d'au moins 50% de matière recyclée, notamment enchâssée entre une couche à base de polyamide et une couche barrière constituées de matière non recyclée permettait la constitution d'une structure tubulaire multicouche comprenant au moins trois couches capable de transporter un fluide automobile en particulier de l'air, de l'huile, de l'eau, une solution d'urée, un liquide de refroidissement à base de glycol, ou un carburant tel que de l'essence, en particulier de la bio-essence ou du diesel, en particulier bio-diesel, ou de l'hydrogène, et ce quelle que soit le type de fluide transporté initialement par le tube monocouche et/ou multicouche recyclé constitutif de la couche enchâssée.
- [0024] Le terme « fluide » désigne un gaz ou un liquide utilisé dans l'automobile, en particulier de l'air, de l'huile, de l'eau, une solution d'urée, un liquide de refroidissement à base de glycol, ou un carburant tel que de l'essence, en particulier de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel, ou de l'hydrogène.
- [0025] Avantageusement, ledit fluide désigne des carburants, en particulier de l'essence, en particulier de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel.
- [0026] Le terme « essence » désigne un mélange d'hydrocarbures issus de la distillation du pétrole auxquels peuvent être ajoutés des additifs ou des alcools comme le méthanol et l'éthanol, les alcools pouvant être des composants majoritaires dans certains cas.
- [0027] L'expression « essence alcoolisée » désigne une essence dans laquelle du méthanol ou de l'éthanol ont été ajoutés. Elle désigne également une essence de type E95 qui ne contient pas de produit de distillation du pétrole.
- [0028] L'expression « à base de polyamide » signifie au moins 50% en poids de polyamide dans la couche.
- [0029] L'expression « une composition comprenant majoritairement au moins un polyamide... » signifie au moins 50% en poids dudit polyamide dans la composition.
- [0030] Dans un mode de réalisation, ladite couche (2) est constituée d'une composition comprenant majoritairement au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin et au moins un modifiant choc en proportion de 3 à 45 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- [0031] L'expression « couche barrière » désigne une couche ayant des caractéristiques de faible perméabilité et de bonne tenue aux différents constituants des fluides pour automobile, en particulier à l'air, à l'huile, à l'eau, à une solution d'urée, à un liquide de refroidissement à base de glycol, ou à un carburant tel que de l'essence, en particulier à de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel, ou de l'hydrogène,
- [0032] c'est-à-dire que la couche barrière ralentit le passage dudit fluide, et notamment du carburant, tant pour ses composants polaires (comme l'éthanol) que pour ses composants apolaires (hydrocarbures) dans les autres couches de la structure ou même à l'extérieure de la structure. La couche barrière est donc une couche permettant avant tout de ne pas trop perdre notamment d'essence dans l'atmosphère par diffusion, permettant ainsi d'éviter la pollution atmosphérique.

S'agissant de la couche (1)

- [0033] La couche (1) est constituée d'une composition comprenant majoritairement au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin, ladite composition étant constituée d'au moins 50% de matière recyclée provenant d'un tube monocouche et/ou multicouche ayant été destiné au transport de fluides pour automobile.
- [0034] 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" et est bien connue de l'homme du métier.
- [0035] Le terme « polyamide » selon l'invention désigne aussi bien un homopolyamide qu'un copolyamide.
- [0036] L'expression « polyamide semi-cristallin » au sens de l'invention tout au long de la description désigne des polyamides qui présentent une température de fusion (T_f) et une enthalpie de fusion $\Delta H > 25$ J/g, en particulier > 40 J/g, notamment > 45 J/g, ainsi qu'une température de transition vitreuse (T_g) tels que déterminés par DSC selon la norme ISO 11357-1 :2016 et ISO 11357-2 et 3 :2013, à une vitesse de chauffe de 20K/min.
- [0037] Ledit au moins un polyamide semi-cristallin aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un lactame, ou à partir de la polycondensation d'au moins un aminoacide, ou à partir de la polycondensation d'au moins une diamine Xa avec au moins un acide dicarboxylique Yb.
- [0038] Lorsque ledit au moins un polyamide semi-cristallin aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un lactame, ledit au moins un lactame peut être choisi parmi un lactame en C6 à C18, préférentiellement en C10 à C18, plus préférentiellement en C10 à C12. Un lactame en C6 à C12 est notamment le caprolactame, le décanolactame, l'undécanolactame, et le lauryllactame.

- [0039] Lorsque ledit au moins un polyamide semi-cristallin aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un lactame, il peut donc comprendre un seul lactame ou plusieurs lactames.
- [0040] Avantageusement, ledit au moins un polyamide semi-cristallin aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'un seul lactame et ledit lactame est choisi parmi le lauryllactame et l'undécanolactame, avantageusement le lauryllactame.
- [0041] Lorsque ledit au moins un polyamide semi-cristallin aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un aminoacide, ledit au moins un aminoacide peut être choisi parmi un aminoacide en C6 à C18, préférentiellement en C10 à C18, plus préférentiellement en C10 à C12.
- [0042] Un aminoacide C6 à C12 est notamment l'acide 6-aminohexanoïque, 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.
- [0043] Lorsque ledit au moins un polyamide semi-cristallin aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un aminoacide il peut donc comprendre un seul aminoacide ou plusieurs aminoacides.
- [0044] Avantageusement, ledit polyamide semi-cristallin aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'un seul aminoacide et ledit aminoacide est choisi parmi l'acide 11-aminoundécanoïque et l'acide 12-aminododécanoïque, avantageusement l'acide 11-aminoundécanoïque.
- [0045] Lorsque ledit au moins un polyamide semi-cristallin aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins une diamine Xa en C4-C36, préférentiellement C5-C18, préférentiellement C5-C12, plus préférentiellement C10-C12, avec au moins un diacide Yb en C4-C36, préférentiellement C6-C18, préférentiellement C6-C12, plus préférentiellement C10-C12, alors ladite au moins une diamine en Xa est une diamine aliphatique et ledit au moins un diacide Yb est un diacide aliphatique.
- [0046] La diamine peut être linéaire ou ramifiée. Avantageusement, elle est linéaire.
- [0047] Ladite au moins une diamine Xa en C4-C36 peut être en particulier choisi parmi la 1,4-butanediamine, la 1,5-pentaméthylènediamine, la 1,6-hexaméthylènediamine la 1,7-heptaméthylènediamine, la 1,8-octaméthylènediamine, la 1,9-nonaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, 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.
- [0048] Avantageusement, ladite au moins une diamine Xa est en C5-C18 et choisi parmi la 1,5-pentaméthylènediamine, la 1,6-hexaméthylènediamine la 1,7-heptaméthylènediamine, la 1,8-octaméthylènediamine, la 1,9-nonaméthylènediamine, la

1,10-décaméthylèdiamine, 1,11-undécaméthylèdiamine, la 1,12-dodécaméthylèdiamine, la 1,13-tridécaméthylèdiamine, la 1,14-tétradécaméthylèdiamine, la 1,16-hexadécaméthylèdiamine et la 1,18-octadécaméthylèdiamine.

- [0049] Avantageusement, ladite au moins une diamine Xa en C5 à C12, est en particulier choisi parmi la 1,5-pentaméthylènediamine, la 1,6-hexaméthylènediamine la 1,7-heptaméthylèdiamine, la 1,8-octaméthylèdiamine, la 1,9-nonaméthylèdiamine, la 1,10-décaméthylèdiamine, 1,11-undécaméthylèdiamine, la 1,12-dodécaméthylèdiamine.
- [0050] Avantageusement, ladite au moins une diamine Xa en C6 à C12, est en particulier choisi parmi la 1,6-hexaméthylènediamine la 1,7-heptaméthylèdiamine, la 1,8-octaméthylèdiamine, la 1,9-nonaméthylèdiamine, la 1,10-décaméthylèdiamine, 1,11-undécaméthylèdiamine, la 1,12-dodécaméthylèdiamine.
- [0051] Avantageusement, la diamine Xa utilisée est en C10 à C12, en particulier choisi parmi la 1,10-décaméthylèdiamine, 1,11-undécaméthylèdiamine, la 1,12-dodécaméthylèdiamine.
- [0052] Ledit au moins un acide dicarboxylique Yb en C4 à C36 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, et les diacides obtenus à partir d'acides gras.
- [0053] Le diacide peut être linéaire ou ramifié. Avantageusement, il est linéaire.
- [0054] Avantageusement, ledit au moins un acide dicarboxylique Yb 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.
- [0055] Avantageusement, ledit au moins un acide dicarboxylique Yb est en C6 à C12 et est choisi parmi l'acide adipique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque.
- [0056] Avantageusement, ledit au moins un acide dicarboxylique Yb est en C10 à C12 et est choisi parmi l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque.
- [0057] Lorsque ledit polyamide semi-cristallin aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins une diamine Xa avec au moins un acide dicarboxylique Yb il peut donc comprendre une seule diamine ou plusieurs diamines et un seul acide dicarboxylique ou plusieurs acides dicarboxyliques.
- [0058] Avantageusement, ledit polyamide semi-cristallin aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'une seule diamine Xa avec un seul acide dicarboxylique Yb.

- [0059] L'expression « comprenant majoritairement au moins un polyamide de type aliphatique » signifie que ladite composition de la couche (1) comprend au moins 50% en poids d'au moins un polyamide aliphatique par rapport au poids total de ladite composition.
- [0060] Avantageusement, ladite composition de la couche (1) comprend au moins 60% en poids, notamment au moins 70% en poids, en particulier au moins 80% en poids, plus particulièrement au moins 90% en poids d'au moins un polyamide aliphatique par rapport au poids total de ladite composition.
- [0061] Ladite composition de la couche (1) est constituée d'au moins 50% de matière recyclée provenant d'un tube monocouche et/ou multicouche ayant été destiné au transport de fluides pour automobile.
- [0062] Cela signifie soit que le « au moins un polyamide majoritaire » de ladite composition correspond dans sa totalité à ce qui est dénommé « au moins 50% de matière recyclée » soit qu'au moins 50% en poids de la totalité des constituants de la composition sont d'origine recyclée provenant de tube monocouche, ou de tube multicouche, ou d'un mélange de tube monocouche et multicouche.
- [0063] La matière recyclée peut provenir d'un tube monocouche et/ou multicouche, lesdits tubes monocouches et/ou multicouches ayant été destinés au transport de fluide pour automobile. Ledit tube est donc un tube usagé, c'est-à-dire qu'il a été utilisé depuis au moins un an pour le transport dudit fluide ci-dessus défini. Ledit tube monocouche est constitué d'une composition comprenant un polyamide aliphatique semi-cristallin et optionnellement des modifiants choc et/ou des additifs et/ou des plastifiants et/ou des charges antistatiques.
- [0064] Ledit tube multicouche comprend au moins une couche constituée d'une composition comprenant un polyamide aliphatique semi-cristallin et optionnellement des modifiants choc et/ou des additifs. Il peut donc comprendre d'autres couches constituées d'un polymère thermoplastique différent d'un polyamide aliphatique semi-cristallin, tel que par exemple un polypropylène, un polyamide semi-aromatique ou un poly éthylène vinyle alcool (EVOH).
- [0065] Il est bien évident que le tube monocouche peut aussi être un mélange de tube monocouche, c'est-à-dire par exemple deux types de tubes monocouches constitués chacun d'un polyamide aliphatique semi-cristallin différent, par exemple un PA11 et un PA12.
- [0066] Il est également bien évident que le tube multicouche peut aussi être un mélange de différent type de tube multicouche, à condition qu'au moins une des couches d'un des types de tube multicouche soit constituée d'un polyamide aliphatique semi-cristallin.
- [0067] Si les tubes mélangés sont incompatibles entre eux, alors l'ajout d'un second polyamide aliphatique semi-cristallin noté B et présentant un nombre moyen d'atomes

de carbone par atome d'azote noté $C_B = C_c - 1$, préférentiellement $C_B = C_c - 2$ et de préférence d'un troisième polyamide permet de les compatibiliser.

[0068] Ledit tube monocouche et/ou multicouche qui a été destiné au transport de fluide pour automobile et qui est donc usagé peut subir plusieurs traitements différents pour pouvoir être recyclé :

[0069] Il peut être tout simplement broyé ;

[0070] Il peut être broyé et recompoundé, c'est-à-dire qu'après broyage, les particules broyées sont alimentées dans une extrudeuse, notamment de type biva co-rotative, ou de type co-malaxeur (Buss), où elles sont remélangées par fusion. La matière en fusion ressort de l'extrudeuse en joncs qui sont refroidis et découpés en granulés ;

[0071] Il peut être broyé et recompoundé et reformulé, c'est-à-dire qu'après broyage, les particules broyées sont alimentées dans une extrudeuse, telle que définie ci-dessus où elles sont remélangées par fusion avec ajout d'au moins un composé choisi parmi un polyamide aliphatique semi-cristallin, d'origine recyclée ou non, d'au moins un modifiant choc, d'un plastifiant, d'un additif et des charges antistatiques. La matière en fusion ressort de l'extrudeuse en joncs qui sont refroidis et découpés en granulés.

[0072] Dans un mode de réalisation, ladite composition de la couche (1) comprend :

[0073] au moins 50% en poids, en particulier de 50% à 99% en poids, notamment de 50% à 98% en poids, d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin noté C présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté C_C compris de 6 à 18, avantageusement de 8 à 12 ;

[0074] de 0 à 50% en poids d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin noté B et présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté $C_B = C_c - 1$, préférentiellement $C_B = C_c - 2$;

[0075] de 0 à 50% en poids d'un polyamide aliphatique semi-cristallin noté A présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté $C_A = C_B - 1$, préférentiellement $C_A = C_B - 2$;

[0076] de 0 à 45% en poids d'au moins un modifiant choc, en particulier de 1 à 45% en poids d'au moins un modifiant choc, notamment de 2 à 45% en poids d'au moins un modifiant choc,

[0077] de 0 à 20% en poids d'au moins un plastifiant,

[0078] de 0 à 2% en poids d'au moins un additif,

[0079] la somme des constituants étant égale à 100%.

[0080] Dans un autre mode de réalisation, ladite composition de la couche (1) est constituée de:

[0081] au moins 50% en poids, en particulier de 50% à 99% en poids, notamment de 50% à 98% en poids, d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin noté C présentant

- un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté C_C compris de 6 à 18, avantageusement de 8 à 12 ;
- [0082] de 0 à 25% en poids d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin noté B et présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté $C_B = C_C - 1$, préférentiellement $C_B = C_C - 2$;
- [0083] de 0 à 25% en poids d'un polyamide aliphatique semi-cristallin noté A présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté $C_A = C_B - 1$, préférentiellement $C_A = C_B - 2$;
- [0084] de 0 à 45% en poids d'au moins un modifiant choc, en particulier de 1 à 45% en poids d'au moins un modifiant choc, notamment de 2 à 45% en poids d'au moins un modifiant choc,
- [0085] de 0 à 20% d'au moins un plastifiant,
- [0086] de 0 à 2% en poids d'au moins un additif,
- [0087] la somme des constituants étant égale à 100%.
- [0088] Les polyamides notés A, B et C peuvent être d'origine recyclée ou non recyclée à la condition que la composition de la couche (1) soit constituée d'au moins 50% de matière recyclée.
- [0089] Avantageusement, la Tf du polyamide semi-cristallin aliphatique majoritaire de la couche (1) est $\leq 225^\circ\text{C}$, en particulier $\leq 200^\circ\text{C}$, telle que déterminée selon ISO 11357-3 : 2013, à une vitesse de chauffe de 20K/min.
- [0090] Dans un mode de réalisation, ladite composition de la couche (1) est dépourvue de plastifiant et/ou de modifiant choc et ladite matière recyclée provient d'un tube choisi parmi un tube broyé, un tube broyé et recompoundé et un tube broyé, recompoundé et reformulé.
- [0091] Dans un autre mode de réalisation, ladite composition de la couche (1) comprend au moins un composé choisi parmi plastifiant, un modifiant choc et un additif, et ladite matière recyclée est choisi parmi un tube broyé, puis recompoundé et reformulé.
- [0092] Avantageusement, dans ces deux derniers modes de réalisation, ledit tube est un tube monocouche et/ou un tube multicouche.
- [0093] Dans un mode de réalisation, le fluide transporté par ledit tube monocouche et/ou multicouche est différent celui de ladite structure tubulaire multicouche (MLT).
- [0094] Cela signifie que si le tube monocouche et/ou multicouche a transporté un fluide tel que de l'air, ladite structure tubulaire multicouche (MLT) pourra être destinée à transporter de l'essence ou encore, que si le tube monocouche et/ou multicouche a transporté un fluide tel que de l'essence alcoolisée, ladite structure tubulaire (MLT) pourra être destinée à transporter du diésel.

- [0095] Dans un autre mode de réalisation, le fluide transporté par ledit tube monocouche et/ou multicouche est le même que celui de ladite structure tubulaire multicouche (MLT).
- [0096] Cela signifie que si le tube monocouche et/ou multicouche a transporté un fluide tel que de l'essence, ladite structure tubulaire (MLT) pourra être destinée à transporter de l'essence à condition que l'essence du tube monocouche et/ou multicouche et de ladite structure tubulaire multicouche (MLT) soit la même, par exemple, de l'essence alcoolisée.
- [0097] Avantageusement, la matière recyclée provient d'un tube monocouche constituée d'une composition comprenant uniquement un PA11.
- [0098] Dans un mode de réalisation, ladite composition de la couche (1) comprend au moins 60% en poids, notamment au moins 70% en poids, notamment au moins 80% en poids, en particulier au moins 90% en poids, plus particulièrement au moins 95% de matière recyclée.
- [0099] Dans un autre mode de réalisation, ladite composition de la couche (1) est constituée de 100% en poids de matière recyclée.

Tube monocouche ou multicouche usagé recyclé

- [0100] Dans une première variante, ledit tube qui a été destiné au transport de fluide pour automobile est monocouche ou multicouche et simplement broyé et la composition de la couche (1) résultante dudit recyclage est constituée de :
- [0101] au moins 61% en poids, en particulier de 96% à 99% en poids, notamment de 96% à 98% en poids, d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin noté C présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté C_C compris de 6 à 18, avantageusement de 8 à 12 ;
- [0102] de 0 à 2% d'au moins un plastifiant,
- [0103] de 0 à 2% en poids d'au moins un additif, en particulier un stabilisant ;
- [0104] la somme des constituants étant égale à 100%.
- [0105] Avantageusement, dans cette première variante, le polyamide aliphatique semi-cristallin noté C est choisi parmi le PA612, le PA1012, le PA1010, le PA11 et le PA12, en particulier le PA11.
- [0106] Avantageusement dans cette première variante, ledit tube a été destiné au transport de carburant tel que de l'essence, en particulier de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel.
- [0107] Avantageusement, dans cette première variante, le polyamide aliphatique semi-cristallin noté C est choisi parmi le PA612, le PA1012, le PA1010, le PA11 et le PA12, en particulier le PA11 et ledit tube a été destiné au transport de carburant tel que de l'essence, en particulier de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel.

- [0108] Avantageusement, ledit tube qui a été destiné au transport de fluide pour automobile est monocouche.
- [0109] Dans une seconde variante, ledit tube qui a été destiné au transport de fluide pour automobile est monocouche ou multicouche, broyé et recompoundé et la composition de la couche (1) résultante dudit recyclage est constituée de :
- [0110] au moins 61% en poids, en particulier de 96% à 99% en poids, notamment de 96% à 98% en poids, d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin noté C présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté C_C compris de 6 à 18, avantageusement de 8 à 12 ;
- [0111] de 0 à 2% d'au moins un plastifiant,
- [0112] de 0 à 2% en poids d'au moins un additif, en particulier un stabilisant ;
- [0113] la somme des constituants étant égale à 100%.
- [0114] Avantageusement, dans cette seconde variante, le polyamide aliphatique semi-cristallin noté C est choisi parmi le PA612, le PA1012, le PA1010, le PA11 et le PA12, en particulier le PA11.
- [0115] Avantageusement dans cette seconde variante, ledit tube a été destiné au transport de carburant tel que de l'essence, en particulier de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel.
- [0116] Avantageusement, dans cette seconde variante, le polyamide aliphatique semi-cristallin noté C est choisi parmi le PA612, le PA1012, le PA1010, le PA11 et le PA12, en particulier le PA11 et ledit tube a été destiné au transport de carburant tel que de l'essence, en particulier de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel.
- [0117] Avantageusement, ledit tube qui a été destiné au transport de fluide pour automobile est monocouche.
- [0118] Dans une troisième variante, ledit tube qui a été destiné au transport de fluide pour automobile est monocouche ou multicouche, broyé, recompoundé et reformulé et la composition de la couche (1) résultante dudit recyclage et reformulée est constituée de :
- [0119] au moins 58,5% en poids d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin noté C présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté C_C compris de 6 à 18, avantageusement de 8 à 12 ;
- [0120] de 6 à 14% d'au moins un plastifiant, en particulier de 6 à 8% ;
- [0121] de 0,5 à 1,5% en poids d'au moins un additif, en particulier un stabilisant ;
- [0122] la somme des constituants étant égale à 100%.
- [0123] Avantageusement, dans cette troisième variante, le polyamide aliphatique semi-cristallin noté C est choisi parmi le PA612, le PA1012, le PA1010, le PA11 et le PA12, en particulier le PA11.

- [0124] Avantageusement dans cette troisième variante, ledit tube a été destiné au transport de carburant tel que de l'essence, en particulier de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel.
- [0125] Avantageusement, dans cette troisième variante, le polyamide aliphatique semi-cristallin noté C est choisi parmi le PA612, le PA1012, le PA1010, le PA11 et le PA12, en particulier le PA11 et ledit tube a été destiné au transport de carburant tel que de l'essence, en particulier de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel.
- [0126] Avantageusement, ledit tube qui a été destiné au transport de fluide pour automobile est monocouche.
- [0127] Dans une quatrième variante, ledit tube qui a été destiné au transport de fluide pour automobile est monocouche ou multicouche, broyé, recompoundé et reformulé et la composition de la couche (1) résultante dudit recyclage et reformulée est constituée de :
- [0128] au moins 58% en poids d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin noté C présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté C_C compris de 6 à 18, avantageusement de 8 à 12 ;
- [0129] de 6 à 14% d'au moins un plastifiant, en particulier de 6 à 8% ;
- [0130] de 1 à 2% en poids d'au moins un additif, en particulier un stabilisant et un catalyseur;
- [0131] la somme des constituants étant égale à 100%.
- [0132] Avantageusement, dans cette quatrième variante, le polyamide aliphatique semi-cristallin noté C est choisi parmi le PA612, le PA1012, le PA1010, le PA11 et le PA12, en particulier le PA11.
- [0133] Avantageusement dans cette quatrième variante, ledit tube a été destiné au transport de carburant tel que de l'essence, en particulier de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel.
- [0134] Avantageusement, dans cette quatrième variante, le polyamide aliphatique semi-cristallin noté C est choisi parmi le PA612, le PA1012, le PA1010, le PA11 et le PA12, en particulier le PA11 et ledit tube a été destiné au transport de carburant tel que de l'essence, en particulier de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel.
- [0135] Avantageusement, ledit tube qui a été destiné au transport de fluide pour automobile est monocouche.
- [0136] Avantageusement, la composition est dégazée au cours du compoundage, encore plus avantageusement le dégazage est situé juste après la zone de fusion, et avant la zone d'introduction de plastifiant tel que BBSA ou autre.

- [0137] Dans une cinquième variante, ledit tube qui a été destiné au transport de fluide pour automobile est monocouche ou multicouche, broyé, recompoundé et reformulé et la composition de la couche (1) résultante dudit recyclage et reformulée est constituée de :
- [0138] au moins 50% en poids, en particulier de 50% à 99% en poids, notamment de 50% à 98% en poids, d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin noté C présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté C_C compris de 6 à 18, avantageusement de 8 à 12 ;
- [0139] de 0 à 25% en poids d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin noté B et présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté $C_B = C_C - 1$, préférentiellement $C_B = C_C - 2$;
- [0140] de 0 à 25% en poids d'un polyamide aliphatique semi-cristallin noté A présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté $C_A = C_B - 1$, préférentiellement $C_A = C_B - 2$;
- [0141] de 0 à 2% d'au moins un plastifiant,
- [0142] de 0 à 2% en poids d'au moins un additif,
- [0143] la somme des constituants étant égale à 100%.
- [0144] Avantageusement, dans cette cinquième variante, le polyamide aliphatique semi-cristallin noté C est choisi parmi le PA612, le PA1012, le PA1010, le PA11 et le PA12, en particulier le PA11.
- [0145] Avantageusement dans cette cinquième variante, ledit tube a été destiné au transport de carburant tel que de l'essence, en particulier de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel.
- [0146] Avantageusement, dans cette cinquième variante, le polyamide aliphatique semi-cristallin noté C est choisi parmi le PA612, le PA1012, le PA1010, le PA11 et le PA12, en particulier le PA11 et ledit tube a été destiné au transport de carburant tel que de l'essence, en particulier de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel.
- [0147] Avantageusement, ledit tube qui a été destiné au transport de fluide pour automobile est monocouche.
- [0148] Dans une sixième variante, ledit tube qui a été destiné au transport de fluide pour automobile est monocouche ou multicouche, broyé, recompoundé et reformulé et la composition de la couche (1) résultante dudit recyclage et reformulée est constituée de :
- [0149] au moins 55% en poids, en particulier de 55% à 99% en poids, notamment de 55% à 98% en poids, d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin noté C présentant

- un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté C_c compris de 6 à 18, avantageusement de 8 à 12 ;
- [0150] de 0 à 45% en poids d'au moins un modifiant choc, en particulier de 1 à 45% en poids d'au moins un modifiant choc, notamment de 2 à 45% en poids d'au moins un modifiant choc,
- [0151] la somme des constituants étant égale à 100%.
- [0152] Avantageusement, dans cette sixième variante, le polyamide aliphatique semi-cristallin noté C est choisi parmi le PA612, le PA1012, le PA1010, le PA11 et le PA12, en particulier le PA11.
- [0153] Avantageusement dans cette cinquième variante, ledit tube a été destiné au transport de carburant tel que de l'essence, en particulier de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel.
- [0154] Avantageusement, dans cette sixième variante, le polyamide aliphatique semi-cristallin noté C est choisi parmi le PA612, le PA1012, le PA1010, le PA11 et le PA12, en particulier le PA11 et ledit tube a été destiné au transport de carburant tel que de l'essence, en particulier de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel.
- [0155] Avantageusement, ledit tube qui a été destiné au transport de fluide pour automobile est monocouche.
- [0156] Dans une septième variante, ledit tube qui a été destiné au transport de fluide pour automobile est monocouche ou multicouche, broyé, recompoundé et reformulé et la composition de la couche (1) résultante dudit recyclage et reformulée est constituée de :
- [0157] au moins 50% en poids d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin noté C présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté C_c compris de 6 à 18, avantageusement de 8 à 12 ;
- [0158] de 0 à 43,5% en poids d'au moins un modifiant choc, en particulier de 1 à 43,5% en poids d'au moins un modifiant choc, notamment de 2 à 43,5% en poids d'au moins un modifiant choc,
- [0159] de 6 à 14% d'au moins un plastifiant, en particulier de 6 à 8% ;
- [0160] de 0,5 à 1,5% en poids d'au moins un additif, en particulier un stabilisant ;
- [0161] la somme des constituants étant égale à 100%.
- [0162] Avantageusement, dans cette septième variante, le polyamide aliphatique semi-cristallin noté C est choisi parmi le PA612, le PA1012, le PA1010, le PA11 et le PA12, en particulier le PA11.
- [0163] Avantageusement dans cette cinquième variante, ledit tube a été destiné au transport de carburant tel que de l'essence, en particulier de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel.

- [0164] Avantageusement, dans cette septième variante, le polyamide aliphatique semi-cristallin noté C est choisi parmi le PA612, le PA1012, le PA1010, le PA11 et le PA12, en particulier le PA11 et ledit tube a été destiné au transport de carburant tel que de l'essence, en particulier de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel.
- [0165] Avantageusement, ledit tube qui a été destiné au transport de fluide pour automobile est monocouche.
- [0166] Dans une huitième variante, ledit tube qui a été destiné au transport de fluide pour automobile est monocouche ou multicouche, broyé, recompoundé et reformulé et la composition de la couche (1) résultante dudit recyclage et reformulée est constituée de :
 - [0167] au moins 50% en poids d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin noté C présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté C_C compris de 6 à 18, avantageusement de 8 à 12 ;
 - [0168] de 0 à 43% en poids d'au moins un modifiant choc, en particulier de 1 à 43% en poids d'au moins un modifiant choc, notamment de 2 à 38% en poids d'au moins un modifiant choc,
 - [0169] de 6 à 14% d'au moins un plastifiant, en particulier de 6 à 8% ;
 - [0170] de 1 à 2% en poids d'au moins un additif, en particulier un stabilisant et un catalyseur;
 - [0171] la somme des constituants étant égale à 100%.
- [0172] Avantageusement, dans cette huitième variante, le polyamide aliphatique semi-cristallin noté C est choisi parmi le PA612, le PA1012, le PA1010, le PA11 et le PA12, en particulier le PA11.
- [0173] Avantageusement dans cette cinquième variante, ledit tube a été destiné au transport de carburant tel que de l'essence, en particulier de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel.
- [0174] Avantageusement, dans cette huitième variante, le polyamide aliphatique semi-cristallin noté C est choisi parmi le PA612, le PA1012, le PA1010, le PA11 et le PA12, en particulier le PA11 et ledit tube a été destiné au transport de carburant tel que de l'essence, en particulier de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel.
- [0175] Avantageusement, ledit tube qui a été destiné au transport de fluide pour automobile est monocouche.
- [0176] Dans une neuvième variante, ledit tube qui a été destiné au transport de fluide pour automobile est monocouche ou multicouche, broyé, recompoundé et reformulé et la composition de la couche (1) résultante dudit recyclage et reformulée est constituée de :

- [0177] au moins 50% en poids d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin noté C présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté C_C compris de 6 à 18, avantageusement de 8 à 12 ;
- [0178] de 0 à 25% en poids d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin noté B et présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté $C_B = C_C - 1$, préférentiellement $C_B = C_C - 2$;
- [0179] de 0 à 25% en poids d'un polyamide aliphatique semi-cristallin noté A présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté $C_A = C_B - 1$, préférentiellement $C_A = C_B - 2$;
- [0180] de 0 à 43% en poids d'au moins un modifiant choc, en particulier de 1 à 43% en poids d'au moins un modifiant choc, notamment de 2 à 38% en poids d'au moins un modifiant choc,
- [0181] de 0 à 20% d'au moins un plastifiant,
- [0182] de 0 à 2% en poids d'au moins un additif,
- [0183] la somme des constituants étant égale à 100%.
- [0184] Avantageusement, dans cette neuvième variante, le polyamide aliphatique semi-cristallin noté C est choisi parmi le PA612, le PA1012, le PA1010, le PA11 et le PA12, en particulier le PA11.
- [0185] Avantageusement dans cette cinquième variante, ledit tube a été destiné au transport de carburant tel que de l'essence, en particulier de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel.
- [0186] Avantageusement, dans cette neuvième variante, le polyamide aliphatique semi-cristallin noté C est choisi parmi le PA612, le PA1012, le PA1010, le PA11 et le PA12, en particulier le PA11 et ledit tube a été destiné au transport de carburant tel que de l'essence, en particulier de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel.
- [0187] Avantageusement, ledit tube qui a été destiné au transport de fluide pour automobile est monocouche.

S'agissant du modifiant choc

- [0188] 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.
- [0189] 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).

- [0190] 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 :
- [0191] - 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 .
- [0192] -les homopolymères ou copolymères du propylène.
- [0193] - les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR(abréviation d'éthylène-propylene-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM).
- [0194] - les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/ styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS).
- [0195] - 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.
- [0196] 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.
- [0197] 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 :
- [0198] - 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 ;

- [0199] - les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR(abréviation d'éthylène-propylène-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM).
- [0200] - les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/ styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS).
- [0201] - des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA), contenant jusqu'à 40% en poids d'acétate de vinyle ;
- [0202] - des copolymères éthylène et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle ;
- [0203] - des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA) et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de comonomères.
- [0204] 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).
- [0205] 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.
- [0206] 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 :
- [0207] - les copolymères éthylène/(méth)acrylate d'alkyle / acide (méth)acrylique ou anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle ;
- [0208] - les copolymères éthylène/acétate de vinyle/anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle;
- [0209] - les copolymères éthylène/acétate de vinyle ou (méth)acrylate d'alkyle / acide (méth)acrylique ou anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle.
- [0210] Dans les copolymères qui précèdent, l'acide (méth)acrylique peut être salifié avec Zn ou Li.
- [0211] 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.
- [0212] 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.

- [0213] Les copolymères mentionnés ci-dessus, (B1) et (B2), peuvent être copolymérisés de façon statistique ou séquencée et présenter une structure linéaire ou ramifiée.
- [0214] Le poids moléculaire, l'indice MFI, la densité de ces polyoléfines peuvent aussi varier dans une large mesure, ce que l'homme de l'art appréciera. MFI, abréviation de Melt Flow Index, est l'indice de fluidité à l'état fondu. On le mesure selon la norme ASTM 1238.
- [0215] Avantageusement les polyoléfines (B2) non fonctionnalisées sont choisies parmi les homopolymères ou copolymères du polypropylène et tout homo polymère de l'éthylène ou copolymère de l'éthylène et d'un comonomère de type alpha oléfinique supérieur tel que le butène, l'hexène, l'octène ou le 4-méthyl 1-Pentène. On peut citer par exemple les PP, les PE de haute densité, PE de moyenne densité, PE basse densité linéaire, PE basse densité, PE de très basse densité. Ces polyéthylènes sont connus par l'Homme de l'Art comme étant produits selon un procédé « radicalaire », selon une catalyse de type « Ziegler » ou, plus récemment, selon une catalyse dite « métallocène ».
- [0216] Avantageusement les polyoléfines fonctionnalisées (B1) sont choisies 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 la Demanderesse ou des polyoléfines greffées par de l'anhydride maléique comme les Orevac® de la Demanderesse 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.

S'agissant des additifs

- [0217] Les additifs optionnellement utilisés dans les compositions de l'invention sont les additifs classiques utilisés dans les polyamides bien connus de l'homme du métier et sont notamment décrits dans EP 2098580.
- [0218] Par exemple ils sont choisis parmi un catalyseur, un antioxydant, un stabilisant à la chaleur, un absorbeur d'UV, un stabilisant à la lumière, un lubrifiant, une charge inorganique, un agent ignifugeant, un agent nucléant et un colorant, des fibres de renfort, une cire et leurs mélanges.

- [0219] Le terme « catalyseur » désigne un catalyseur de polycondensation tel qu'un acide minéral ou organique.
- [0220] Avantageusement, la proportion en poids de catalyseur est comprise d'environ 50 ppm à environ 5000 ppm, en particulier d'environ 100 à environ 3000 ppm par rapport au poids total de la composition.
- [0221] Avantageusement, le catalyseur est choisi parmi l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'acide phosphoreux (H_3PO_3), l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2), ou un mélange de ceux-ci.
- [0222] 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.
- [0223] 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.

S'agissant du plastifiant

- [0224] 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.
- [0225] On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un mélange de plastifiants.
- [0226] Les additifs lorsqu'ils sont présents dans la composition sont avantageusement présents de 1 à 20% en poids, notamment de 5 à 15% en poids, en particulier de 5 à 12% en poids.

S'agissant des charges antistatiques

- [0227] Les charges antistatiques sont par exemple choisies parmi le noir de carbone, le graphite, des fibres de carbone, des nanotubes de carbone, en particulier le noir de carbone et les nanotubes de carbone,

S'agissant de la couche (2)

- [0228] Les termes « polyamide semi-cristallins » et « aliphatique » ont la même définition que pour la couche (1).
- [0229] Ledit au moins un polyamide semi-cristallin aliphatique est obtenu de la même manière que décrit ci-dessus pour la couche (1).
- [0230] Dans une première variante de la couche (2), ladite couche (2) est dépourvue de modifiant choc.
- [0231] Dans ce cas, le polyamide aliphatique semi-cristallin qui est du PA12 ou du PA612 ou du PA1010 est exclu de la composition qui constitue la couche (2).
- [0232] Dans une seconde variante de la couche (2), ladite couche (2) comprend de 3 à 45 % en poids d'au moins un modifiant choc, en particulier de 5 à 20% en poids d'au moins un modifiant choc.
- [0233] Dans un mode de réalisation de cette deuxième variante, ladite couche (2) est constituée d'une composition comprenant :
- [0234] au moins 50% en poids, notamment de 50% à 97% en poids, en particulier de 50% à 95% en poids, d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin noté D présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté C_D compris de 6 à 18, avantageusement de 9 à 15 ;
- [0235] de 0 à 25% en poids d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin noté E et présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté $C_E = C_D - 1$, préférentiellement $C_E = C_D - 2$;
- [0236] de 0 à 25% en poids d'un polyamide aliphatique semi-cristallin noté F présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté $C_F = C_E - 1$, préférentiellement $C_F = C_E - 2$;
- [0237] de 3 à 45 % en poids d'au moins un modifiant choc, en particulier de 5 à 20% en poids d'au moins un modifiant choc ;
- [0238] de 0 à 20% d'au moins un plastifiant ;
- [0239] de 0 à 2% en poids d'au moins un additif,
- [0240] de 0 à 35% d'au moins une charge antistatique,
- [0241] la somme des constituants étant égale à 100%.
- [0242] Dans un autre mode de réalisation de cette deuxième variante, ladite couche (2) est constituée d'une composition constituée :

- [0243] au moins 50% en poids, notamment de 50% à 97% en poids, en poids, en particulier de 50% à 95% en poids, d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin noté D présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté C_D compris de 6 à 18, avantageusement de 9 à 15 ;
- [0244] de 0 à 25% en poids d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin noté E et présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté $C_E = C_D - 1$, préférentiellement $C_E = C_D - 2$;
- [0245] de 0 à 25% en poids d'un polyamide aliphatique semi-cristallin noté F présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté $C_F = C_E - 1$, préférentiellement $C_F = C_E - 2$;
- [0246] de 3 à 45 % en poids d'au moins un modifiant choc, en particulier de 5 à 20% en poids d'au moins un modifiant choc ;
- [0247] de 0 à 20% d'au moins un plastifiant ;
- [0248] de 0 à 2% en poids d'au moins un additif,
- [0249] de 0 à 35% d'au moins une charge antistatique,
- [0250] la somme des constituants étant égale à 100%.
- [0251] Avantageusement, la composition de ladite couche (2) comprend un PA11, un PA12 ou un PA612 et de 3 à 45 % en poids d'un modifiant choc, en particulier de 5 à 20% en poids d'un modifiant choc.

S'agissant de la couche barrière

- [0252] Comme déjà indiqué, la couche barrière ralentit le passage dudit fluide, et notamment du carburant, tant pour ses composants polaires (comme l'éthanol) que pour ses composants apolaires (hydrocarbures) dans les autres couches de la structure ou même à l'extérieure de la structure. Elle est donc constituée à base de matériaux barrières qui peuvent être des polyphthalamides (PPA) et/ou aussi des matériaux barrières non polyamides tels que des polymères très cristallins tels que le copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique (noté EVOH ci-après), voire même des matériaux fluorés fonctionnalisés tels que le polyfluorure de vinylidène (PVDF) fonctionnalisé, le copolymère d'éthylène et de tétrafluoroéthylène (ETFE) fonctionnalisé, le copolymère d'éthylène, de tétrafluoroéthylène et d'hexafluoro-propylène (EFEP) fonctionnalisé, le polysulfure de phénylène (PPS) fonctionnalisé, le polynaphtalate de butylène (PBN) fonctionnalisé. Si ces polymères ne sont pas fonctionnalisés, alors on peut ajouter une couche intermédiaire de liant pour assurer une bonne adhésion au sein de la structure MLT.
- [0253] Parmi ces matériaux barrière, les EVOH sont particulièrement intéressants, notamment les plus riches en comonomère alcool vinylique ainsi que ceux modifiés chocs car ils permettent de réaliser des structures moins fragiles, de même que les

polyphthalamides, notamment les coPA6T, le PA9T et ses copolymères, le PA10T et ses copolymères ou les PPA à base de meta-xylylène diamine (MXD) tels que le MXD6 ou le MXD10 qui peuvent également être modifiés choc.

[0254] La couche barrière est donc constituée d'une composition à base d'au moins un des matériaux barrière ci-dessus, c'est-à-dire une composition comprenant au moins 50% dudit matériau barrière.

[0255] Ladite composition peut donc comprendre également des modifiants chocs qui sont tels que définis ci-dessus.

S'agissant de la structure

[0256] Tous les modes de réalisation de la couche (1) décrit ci-dessus dans le paragraphe « s'agissant de la couche (1) » peuvent être utilisés pour la structure détaillée dans cette partie.

[0257] Dans un mode de réalisation, ladite couche (1) est située entre une couche (2) et la couche barrière.

[0258] Avantageusement, ladite couche barrière est la couche en contact avec le fluide transporté.

[0259] Avantageusement, la composition de ladite couche (2) comprend un PA11, un PA12 ou un PA612 et la matière recyclée provient d'un tube monocouche constituée d'une composition comprenant uniquement un PA11, en particulier la composition de la couche (1) est constituée de 100% de matière recyclée.

[0260] Avantageusement, la composition de ladite couche (2) comprend un PA11, un PA12 ou un PA612, la matière recyclée provient d'un tube monocouche constituée d'une composition comprenant uniquement un PA11, en particulier la composition de la couche (1) est constituée de 100% de matière recyclée et la composition de ladite couche (2') comprend un PA11, un PA12 ou un PA612.

[0261] Avantageusement, la composition de ladite couche (2) comprend un PA11, un PA12 ou un PA612 et de 3 à 45 % en poids d'au moins un modifiant choc, en particulier de 5 à 20% en poids d'au moins un modifiant choc et la matière recyclée provient d'un tube monocouche constituée d'une composition comprenant uniquement un PA11, en particulier la composition de la couche (1) est constituée de 100% de matière recyclée.

[0262] Avantageusement, la composition de ladite couche (2) comprend un PA11, un PA12 ou un PA612 et de 3 à 45 % en poids d'au moins un modifiant choc, en particulier de 5 à 20% en poids d'au moins un modifiant choc et la matière recyclée provient d'un tube monocouche constituée d'une composition comprenant uniquement un PA11, en particulier la composition de la couche (1) est constituée de 100% de matière recyclée et la composition de ladite couche barrière comprend un composé choisi parmi l'EVOH, modifié choc ou non, en particulier modifié choc, et un PPA choisi parmi le PA9T, le MXD6, modifié choc ou non, et le MXD10.

- [0263] Dans une première variante de la structure tubulaire multicouche (MLT), celle-ci est constituée de trois couches (2)/(1)/barrière.
- [0264] Dans une seconde variante de la structure tubulaire multicouche (MLT), au moins une deuxième couche (2) est présente, ladite couche (2) étant la couche la plus interne en contact avec le fluide. La MLT est donc constituée de quatre couches (2)/(1)/barrière/(2) avec de l'extérieur vers l'intérieur : une couche (2) externe, une couche (1), une couche barrière et une couche (2) interne en contact avec le fluide pour automobile.
- [0265] La deuxième couche (2) interne répond à la même définition que ci-dessus mais peut être identique à ou différente de la couche (2) externe.
- [0266] Dans une troisième variante de la structure tubulaire multicouche (MLT), au moins une couche de liant (3) est présente entre la couche barrière et la deuxième couche (2) la plus interne en contact avec le fluide. La MLT est donc constituée de cinq couches (2)/(1)/barrière/liant (3)/(2).
- [0267] Dans un mode de réalisation, ladite couche (1) représente au moins 10%, en particulier au moins 30%, notamment au moins 50% de l'épaisseur totale de ladite structure tubulaire multicouche (MLT).
- [0268] Avantageusement, ladite couche (1) représente au moins 60%, en particulier au moins 70% de l'épaisseur totale de ladite structure tubulaire multicouche (MLT).
- [0269] Dans un mode de réalisation de l'une des trois variantes de la structure tubulaire multicouche (MLT), ladite composition de ladite couche (1) est dépourvue de polyamides noté A et B et ladite composition de ladite couche (2) comprend des polyamides choisis parmi ceux notés E, F et un mélange de ceux-ci.
- [0270] Dans un autre mode de réalisation de l'une des trois variantes de la structure tubulaire multicouche (MLT), ladite composition de ladite couche (1) comprend des polyamides choisis parmi ceux notés A, B et un mélange de ceux-ci, et ladite composition de ladite couche (2) est dépourvue de polyamides notés E et F.
- [0271] Dans un encore autre mode de réalisation de l'une des trois variantes de la structure tubulaire multicouche (MLT), ladite composition de ladite couche (1) comprend des polyamides choisis parmi ceux notés A, B et un mélange de ceux-ci, et ladite composition de ladite couche (2) comprend des polyamides choisis parmi ceux notés E, F et un mélange de ceux-ci.
- [0272] Dans un encore autre mode de réalisation de l'une des trois variantes de la structure tubulaire multicouche (MLT), ladite composition de ladite couche (1) est dépourvue de polyamides noté A et B et ladite composition de ladite couche (2) est dépourvue de polyamides notés E et F.
- [0273] Avantageusement, dans ces quatre derniers modes de réalisation, la couche (1) provient d'un tube recyclé monocouche.

- [0274] Avantageusement, dans ces quatre derniers modes de réalisation, la couche (1) provient d'un tube recyclé monocouche et seule ladite composition de ladite couche (1) comprend au moins un modifiant choc.
- [0275] Avantageusement, dans ces quatre derniers modes de réalisation, la couche (1) provient d'un tube recyclé monocouche et ladite composition de ladite couche (1) ainsi que lesdites compositions de la couche ou des couches (2) comprennent au moins un modifiant choc.
- [0276] Avantageusement, dans ces quatre derniers modes de réalisation, la couche (1) provient d'un tube recyclé multicouche.
- [0277] Avantageusement, dans ces quatre derniers modes de réalisation, la couche (1) provient d'un tube recyclé multicouche et seule ladite composition de ladite couche (1) comprend au moins un modifiant choc.
- [0278] Avantageusement, dans ces quatre derniers modes de réalisation, la couche (1) provient d'un tube recyclé multicouche et ladite composition de ladite couche (1) ainsi que lesdites compositions de la couche ou des couches (2) comprennent au moins un modifiant choc.
- [0279] Dans un mode de réalisation, la dite tubulaire multicouche (MLT) est destinée au transport de fluides choisi parmi un carburant tel que de l'essence, en particulier de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel.

S'agissant du liant

- [0280] Le liant est notamment décrit dans les brevets EP1452307 et EP1162061, EP1216826, EP0428833 et EP3299165.
- [0281] Il est implicite que les couches (2) et (1) ou (1) et (2') adhèrent entre elles. La couche de liant est destinée à être intercalée entre deux couches qui n'adhèrent pas ou difficilement entre elles.
- [0282] Le liant peut être par exemple, mais sans être limité à ceux-ci, une composition à base de 50% de copolyamide 6/12 (de ratio 70/30 en masse) de Mn 16000, et de 50% copolyamide 6/12 (de ratio 30/70 en masse) de Mn 16000, une composition à base de PP (polypropylène) greffé avec de l'anhydride maléique, connu sous le nom d'Admer QF551A de la société Mitsui, une composition à base de PA610 (de Mn 30000, et tel que défini par ailleurs) et de 36% de PA6 (de Mn 28000) et de 1.2% de stabilisants organiques (constitué de 0.8% de phénol Lowinox 44B25 de la société Great Lakes, de 0.2% de phosphite Irgafos 168 de la société Ciba, de 0.2% d'anti-UV Tinuvin 312 de la société Ciba), une composition à base de PA612 (de Mn 29000, et tel que défini par ailleurs) et de 36% de PA6 (de Mn 28000, et tel que défini par ailleurs) et de 1.2% de stabilisants organiques (constitué de 0.8% de phénol Lowinox 44B25 de la société Great Lakes, de 0.2% de phosphite Irgafos 168 de la société Ciba, de 0.2% d'anti-UV Tinuvin 312 de la société Ciba), une composition à base de PA610 (de Mn 30000,

et tel que défini par ailleurs) et de 36% de PA12 (de Mn 35000, et tel que défini par ailleurs) et de 1.2% de stabilisants organiques (constitué de 0.8% de phénol Lowinox 44B25 de la société Great Lakes, de 0.2% de phosphite Irgafos 168 de la société Ciba, de 0.2% d'anti-UV Tinuvin 312 de la société Ciba), une composition à base de 40% PA6 (de Mn 28000, et tel que défini par ailleurs), de 40% de PA12 (de Mn 35000, et tel que défini par ailleurs) et de 20% d'EPR fonctionnalisé Exxelor VA1801 (société Exxon) et de 1.2% de stabilisants organiques (constitué de 0.8% de phénol Lowinox 44B25 de la société Great Lakes, de 0.2% de phosphite Irgafos 168 de la société Ciba, de 0.2% d'anti-UV Tinuvin 312 de la société Ciba) ou encore une composition à base de 40% PA6.10 (de Mn 30000, et tel que défini par ailleurs), de 40% de PA6 (de Mn 28000, et tel que défini par ailleurs) et de 20% de modifiant choc type éthylène/acrylate d'éthyle/anhydride en rapport massique 68,5/30/1,5 (MFI 6 à 190°C sous 2.16 kg), et de 1.2% de stabilisants organiques (constitué de 0.8% de phénol Lowinox 44B25 de la société Great Lakes, de 0.2% de phosphite Irgafos 168 de la société Ciba, de 0.2% d'anti-UV Tinuvin 312 de la société Ciba).

EXEMPLES#:

- [0283] Les résines suivantes ont été utilisées dans les différentes compositions de l'invention :
- [0284] PA11 : Polyamide 11 de Mn (masse moléculaire en nombre) 29000. La température de fusion est de 190°C, son enthalpie de fusion est 56kJ/m². La composition de ce PA11 comprend 0,25% (+/-0,05%) de H₃PO₄.
- [0285] PA12 : Polyamide 12 de Mn (masse moléculaire en nombre) 35000. La température de fusion est de 178°C, son enthalpie de fusion est 54kJ/m²
- [0286] PA12-B : Polyamide 12 de Mn (masse moléculaire en nombre) 41000. La température de fusion est de 178°C, son enthalpie de fusion est 54kJ/m²
- [0287] PA1012 : Polyamide 1012 de Mn (masse moléculaire en nombre) 27000. La température de fusion est de 190°C, son enthalpie de fusion est 57kJ/m²
- [0288] PA612 : Polyamide 612 de Mn (masse moléculaire en nombre) 29000. La température de fusion est de 218°C, son enthalpie de fusion est 67kJ/m²
- [0289] PA610 : Polyamide 610 de Mn (masse moléculaire en nombre) 30000. La température de fusion est de 223°C, son enthalpie de fusion est 61kJ/m²
- [0290] PA6 : Polyamide 6 de Mn (masse moléculaire en nombre) 28000. La température de fusion est de 220°C, son enthalpie de fusion est 68kJ/m²
- [0291] La température de fusion et l'enthalpie de fusion ont été déterminées selon la norme ISO 11357-3 :2013.
- [0292] Les additifs, plastifiants et modifiant chocs suivants ont utilisés dans les compositions de l'invention :

- [0293] stabilisant : stabilisant constitué de 80% de phénol Lowinox 44B25 de la société Great Lakes, de 20% de phosphite Irgafos 168 de la société Ciba
- [0294] BBSA : plastifiant BBSA (benzyl butyl sulfonamide),
- [0295] Imod = désigne de manière générique un modifiant choc de type polyoléfine ou autre tel entre autres les PEBA (polyéther-bloc-amide), les core-shell, les silicones...
- [0296] Imod1 : désigne un EPR fonctionnalisé par un groupe réactif fonction anhydride (à 0,5-1% en masse), de MFI 9 (à 230°C, sous) 10kg, de type Exxellor VA1801 de la société Exxon.
- [0297] Imod2 : modifiant choc type éthylène/acrylate d'éthyle/anhydride en rapport massique 68,5/30/1,5 et MFI 6 à 190°C sous 2.16 kg.
- [0298] Imod3 : modifiant choc type éthylène/acrylate de butyle/anhydride en rapport massique 79/18/3 et MFI 5 à 190°C sous 2,16 kg.
- [0299] **Les compositions suivantes ont été utilisées pour fabriquer les tubes selon l'invention:**
- [0300] Dans toute la description tous les pourcentages sont donnés en poids.
- [0301] Dans le cas des compositions dénommées « recy », « recy2 » et « recy3 » utilisées pour la couche (1) des tubes de l'invention ou des tubes contre-exemple, des protocoles pour simuler un tube vieilli ont été utilisés :
- [0302] Protocole A : Le tube est (artificiellement) vieilli selon un protocole modèle facilement reproductible qui consiste à le placer dans de l'air (en présence d'oxygène) à 150°C pendant 96h (4 jours), afin de le thermo-oxyder. Ce vieillissement modèle est représentatif de la thermo-oxydation moyenne que subissent les tubes en 10 ans de service dans un véhicule à côté d'un moteur chaud.
- [0303] Ce tube vieilli selon ce protocole (PA11-recy) a été broyé et les granulés obtenus ont été utilisés pour la fabrication de la couche (1) recyclée de l'exemple 9 et comparé à un tube (exemple 10) dont la couche (1) recyclée est issue de granulés d'un tube de PA11PL (PA11-recy-car) qui provenant d'une ligne essence d'une voiture de marque Toyota, ayant 10 d'âge, et qui a été rebroyé.
- [0304] Les résultats obtenus sur le choc, le vieillissement, le module de flexion, l'adhésion et l'allongement montrent que le protocole A est représentatif d'un tube essence rebroyé.
- [0305] Protocoles particuliers utilisés lors du (re) compoundage du tube vieilli.
- [0306] Après vieillissement le tube broyé peut être dans certains cas recompoundé selon deux protocoles :
- [0307] Protocole B : le tube rebroyé est recompoundé sur une extrudeuse bivi Coperion/ Werner 40mm, 70kgh, 300rpm, 270°C de consigne, avec un dégazage de -100mmHg.

- [0308] Protocole B2 : le tube rebroyé est recompoundé sur une extrudeuse bivis Coperion/ Werner 40mm, 70kgh, 300rpm, 270°C de consigne, avec un dégazage fort de - 660mmHg.
- [0309] Les différentes compositions utilisées pour la préparation des tubes de l'invention sont les suivantes :
- [0310] PA11PL = PA11 + 7% BBSA + 1% stabilisant
- [0311] PA12PL = PA12 + 12% BBSA + 1% stabilisant
- [0312] PA11PL-recy = tube de PA11PL vieilli selon protocole A, rebroyé, pour être ensuite recyclé.
- [0313] PA11PL-recy2 = tube de PA11PL vieilli selon protocole A, rebroyé, recompoundé selon le protocole B2, avec durant ce recompoundage ajout de 7% de BBSA + 0,5% de stabilisant, pour être ensuite recyclé
- [0314] PA11PL-recy + 50%PA12PL-recy = un mélange 50/50 de granulés de PA11PL-recy et de PA12PL-recy.
- [0315] PA12PL-recy = tube de PA12PL vieilli selon protocole A, rebroyé, pour être ensuite recyclé.
- [0316] PA12imod1 = PA12 + 6% imod1 + 8%BBSA +1% stabilisant
- [0317] PA1012PL4 = PA1012 + 12% BBSA + 1% stabilisant
- [0318] 1012-recy = tube de PA1012PL4 vieilli selon protocole A, rebroyé, pour être ensuite recyclé
- [0319] 11NX3 = PA11 + imod2 10% + PA610 5% + PA6 5% + BBSA 4% + stabilisant 1%
- [0320] 11NX3-recy2 = tube de 11NX3 vieilli selon protocole A, rebroyé, recompoundé selon le protocole B2, recompoundage avec dégazage fort, avec durant ce recompoundage ajout de 3% de BBSA et de 0,5% de stabilisant.
- [0321] PA11-recyNX3 = tube de PA11PL vieilli selon protocole A, rebroyé, recompoundé selon le protocole B2, avec durant ce recompoundage ajout de imod2 10% + PA610 5% + PA6 5% + BBSA 4% + stabilisant 1%, pour être ensuite recyclé
- [0322] PA12HIPHL= PA12 + 6% imod1 + 10%BBSA + 1%stabilisant
- [0323] PA12HIP-recy3 = tube de PA12HIPHL vieilli selon protocole A, rebroyé, recompoundé selon le protocole B, avec durant ce recompoundage ajout de 6%imod1, 9%BBSA et 1% de stabilisant ; et étant ensuite destiné à être recyclé.
- [0324] PA12HI2 = PA12-B + 10%imod1 + 5% de BBSA + 1% de stabilisant
- [0325] PA12HI2-recy2 = tube de PA12HI2 vieilli selon protocole A, rebroyé, recompoundé selon le protocole B, avec durant ce recompoundage ajout de 5% de BBSA et 0,5% stabilisant, pour être ensuite recyclé.
- [0326] MLT-cx11-recy = tube de MLT (11NX3 // OHhi // 11NX3 45 // 15 // 40%) vieilli selon protocole A, rebroyé, recompoundé selon le protocole B, pour être ensuite recyclé

- [0327] MLT-cx21-recy = tube de MLT (11NX3 // MXD6hi 80/20%) vieilli selon protocole A, rebroyé, recompoundé selon le protocole B, pour être ensuite recyclé
- [0328] MLT-cx31-recy = tube de MLT (PA12HI2 //PA11-recyNX3//PPA9T 15/60/25%) vieilli selon protocole A, rebroyé, recompoundé selon le protocole B, pour être ensuite recyclé
- [0329] MLT-cx11-recy + 20% MLTcx31-recy est un mélange de 80% de MLT-cx11-recy et de 20% de MLT-cx31-recy.
- [0330] OHhi = EVOH modifié choc, commercialisé sous le nom de EVAL LA170B par la société Eval-Kuraray
- [0331] EVOH32 = EVOH à 32% d'éthylène, commercialisée par la société Eval sous le nom de Eval FP101B
- [0332] PPA9T = coPPA9T de type 50/50 (9T/9'T) modifié choc = grade Genestar N1001DU83/02.
- [0333] MXD6hi = composition de MXD6 modifiée choc (vendue sous de nom Ixef BXT-2000 par Solvay. Son point de fusion est de 237°C.
- [0334] Ces compositions sont fabriquées par un classique compoundage dans une extrudeuse baxis co-rotative de type Coperion 40, à 300rpm, à 270°C (ou à 300°C quand les ingrédients ont un point de fusion supérieur à 260°C).

Tubes multicouche de l'invention#:

- [0335] Les couches sont décrites de l'extérieur vers l'intérieur, suivi de leurs épaisseurs respectives indiquée sous forme de % ; les tubes sont de dimension 8*1mm
- [0336] Préparation des structures (tubes) multicouches :
- [0337] Les tubes multicouches sont réalisés par coextrusion. On utilise une ligne industrielle d'extrusion multicouche Maillefer, équipée de 5 extrudeuses, connectées à une tête d'extrusion multicouche à mandrins spiralés.
- [0338] Les vis utilisées sont des monovis d'extrusion ayant des profils de vis adaptés aux polyamides. En plus, des 5 extrudeuses et de la tête d'extrusion multicouche, la ligne d'extrusion comporte :
- [0339] un ensemble filière-poinçon, situé en bout de tête de coextrusion ; le diamètre intérieur de la filière et le diamètre extérieur du poinçon sont choisis en fonction de la structure à réaliser et des matériaux qui la composent, ainsi que des dimensions du tube et de la vitesse de ligne;
- [0340] un bac à vide avec un niveau de dépression réglable. Dans ce bac circule de l'eau maintenue à 20°C en général, dans laquelle est plongé un calibre permettant de conformer le tube dans ses dimensions finales. Le diamètre du calibre est adapté aux dimensions du tube à réaliser, typiquement de 8,5 à 10 mm pour un tube de diamètre externe de 8 mm et d'épaisseur de 1 mm ;

- [0341] une succession de bacs de refroidissement dans lesquels de l'eau est maintenue vers 20°C, permettant de refroidir le tube le long de parcours de la tête au banc de tirage ;
- [0342] un mesureur de diamètre ;
- [0343] un banc de tirage.
- [0344] La configuration à 5 extrudeuses est utilisée pour réaliser les tubes allant de 2 couches à 5 couches (et aussi de tubes à une couches). Dans le cas des structures dont le nombre de couches est inférieur à 5, plusieurs extrudeuses sont alors alimentées avec la même matière.
- [0345] Avant les essais, afin d'assurer les meilleures propriétés au tube et une bonne qualité d'extrusion, on vérifie que les matières extrudées aient un taux d'humidité résiduel avant extrusion inférieur à 0.08%. Dans le cas contraire, on procède à une étape supplémentaire de séchage de la matière avant les essais, généralement dans un sécheur sous vide, pendant 1 nuit à 80°C.
- [0346] Les tubes, qui répondent aux caractéristiques décrites dans la présente demande de brevet, ont été prélevés, après stabilisation des paramètres d'extrusion, les dimensions des tubes visées n'évoluant plus dans le temps. Le diamètre est contrôlé par un mesureur de diamètre laser installé en bout de ligne.
- [0347] La vitesse de ligne est typiquement de 20m/min. Elle varie généralement entre 5 et 100m/min.
- [0348] La vitesse de vis des extrudeuses dépend de l'épaisseur de la couche et du diamètre de la vis comme cela est connu de l'homme de l'art.
- [0349] De manière générale, les températures des extrudeuses et des outillages (tête et raccord) doivent être réglées de sorte à être suffisamment supérieures à la température de fusion des compositions considérées, de façon à ce qu'elles demeurent à l'état fondu, évitant ainsi qu'elles se solidifient et bloquent la machine.
- [0350] Les tubes multicouches réalisés par extrusion ci-dessus ont ensuite été évalués sur plusieurs critères :
- [0351] Flex. : désigne le module de flexion mesuré selon ISO178 à 23°C sur un tube conditionné à l'équilibre en climat d'hygrométrie 50% et à 23°C
- [0352] On note "+", une flexibilité qu'on peut qualifier de "bonne", qui correspond à ≤ 1000 MPa et > 500 MPa
- [0353] On note "++", une flexibilité qu'on peut qualifier de "très bonne", qui correspond à ≤ 500 MPa et > 250 MPa
- [0354] Choc : désigne le choc type VW-40°C norme VW TL52435 2010
- [0355] On note "++", une performance choc qu'on peut qualifier de "très bonne", qui correspond à $\leq 10\%$ de casse.
- [0356] On note "+", une performance choc qu'on peut qualifier de "bonne", qui correspond à $\leq 25\%$ de casse et $> 10\%$ de casse

- [0357] On note "-", une performance choc qu'on peut qualifier de "assez mauvaise", qui correspond à $\leq$ à 75% de casse et $>$ 25%
- [0358] On note "--", une performance choc qu'on peut qualifier de "très mauvaise", qui correspond à $>$ 75%
- [0359] Vieil. : il s'agit de la durabilité, autrement dit cela désigne la résistance du tube au vieillissement oxydatif dans l'air chaud. Le tube est mis à vieillir dans l'air à 150°C, puis il est choqué avec un choc selon la norme DIN 73378, ce choc étant réalisé à -40°C, on indique la demi-vie (en heure) qui correspond au temps au bout duquel 50% des tubes testés se cassent. Un commentaire qualitatif accompagne cette valeur.
- [0360] On note "++", une durabilité qu'on peut qualifier de "très bonne", qui correspond à $\geq$ 200h de demi-vie.
- [0361] On note "+", une durabilité (tenue au vieillissement thermo-oxydatif) qu'on peut qualifier de "bonne", qui correspond à $\geq$ 100h de demi-vie (et $<$ 200h)
- [0362] On note "+-", une durabilité (tenue au vieillissement thermo-oxydatif) qu'on peut qualifier de "acceptable", qui correspond à $\geq$ 50h de demi-vie (et $<$ 100h)
- [0363] On note "-", une durabilité (tenue au vieillissement thermo-oxydatif) qu'on peut qualifier de "mauvaise", qui correspond à $<$ 50h
- [0364] Dans le cas où l'on donne un chiffre de demi-vie pour montrer des nuances, ce chiffre est arrondi par tranche de 25h, pour tenir compte des chiffres significatifs, lié à la précision de l'évaluation.
- [0365] Adh. : il s'agit de la force d'adhésion. Elle se traduit par la mesure de la force de pelage, exprimée en N/cm, et mesurée sur le tube de diamètre 8mm et d'épaisseur 1mm ayant subi un conditionnement de $\geq$ 15 jours à 50% d'humidité relative à 23°C, tel que l'équilibre hygroscopique soit atteint au sein de l'échantillon.
- [0366] La valeur donnée concerne l'interface la plus faible, c'est-à-dire la moins adhérente du multicouche, là où il y a donc le plus grand risque de décollement. On effectue le pelage à l'interface en faisant subir à une des parties une traction sous un angle de 90° et à une vitesse de 50mm/min selon le procédé suivant.
- [0367] On prélève par découpe une bande de tube de 9mm de large. Cette bande est donc en forme de tuile et possède toujours toutes les couches du tube original. On amorce la séparation des deux couches de l'interface, que l'on souhaite évaluer à l'aide d'un couteau. On place chacune des couches ainsi séparée dans les mors d'une machine de traction. On effectue le pelage en tractionnant ces 2 couches de part et d'autre à 180 degré et à une vitesse de 50 mm/min. La bande, et donc l'interface, est quant à elle maintenue à 90 degrés par rapport à la direction de traction.
- [0368] On note :
- [0369] +++ : très bien, $>$ 50
- [0370] ++ : bien, $>$ 20 et $\leq$ 50

[0371] + : assez bien (acceptable), >10 et <=20

[0372] - : mauvais, <= 10

[0373] All.% : il s'agit de l'allongement à la rupture réalisée selon la norme ISO R527 sauf que mesuré sur un tube de diamètre 8mm et d'épaisseur 1mm. L'échantillon est conditionné ISO, c'est un conditionnement de >=15 jours à 50% d'humidité relative à 23°C tel que l'équilibre hygroscopique soit atteint au sein de l'échantillon.

[0374] On note :

[0375] +++ : très bien, >=200% d'allongement

[0376] ++ : bien, >=100 et <200% d'allongement

[0377] + : peu satisfaisant : <100% d'allongement

[0378] Les résultats sont indiqués dans le Tableau 1.

[0379] [Tableaux1]

Exemple	Structure et épaisseur des couches (en % de l'épaisseur totale)	Choc	Vieilles.	Flex.	Adh.	All.%
Ex1	PA12imod1 // PA11-recyNX3 // OHhi // 11NX3 15/30/15/40%	++	++	NT	++	+++
Ex2	11NX3 // PA11-recyNX3 // OHhi // 11NX3 15/30/15/40%	++	++	NT	++	+++
Ex3	11NX3 //MLT-cx11-recy// OHhi // 11NX3 15/30/15/40%	++	++	NT	++	+++
Ex4	PA12imod1 //MLT-cx11-recy// OHhi // 11NX3 15/30/15/40%	++	++	NT	++	+++
Ex5	PA12imod1 //MLT-cx11-recy// OHhi // MLT-cx11-recy // PA12imod1 30/15/15/15/25%	++	++	NT	++	+++
Ex6	11NX3 //MLT-cx11-recy + 20% MLTcx3 1-recy// OHhi // 11NX3 15/30/15/40%	+	+	NT	++	+++
Ex7	PA12imod1 //MLT-cx21-recy// MXD6hi / 11NX3 15 // 30 // 15 // 40%	+	+	NT	++	+++
Ex8	PA12imod1 //MLT-cx21-recy// MXD6hi 25 // 55 // 20%	+	+	NT	++	+++
Ex9	PA12HI2 //PA11-recyNX3//PPA9T 15/60/25%	+	++ 2 75h	NT	++	+++

Ex10	PA12HI2 //MLT-cx31-recy// PPA9T 60/20/20%	+	++ 2 25h	NT	++	+++
Ex11	11NX3 //MLT-cx31-recy// PPA9T 60/20/20%	+	++ 3 00h	NT	++	+++
Ex12	PA11PL // PA12HI2-recy2//PPA9T 15/60/25%	+	+ 12 5h	NT	+	+++
Ex13	PA11PL // PA11-recy2//PPA9T 15/60/25%	+	+ 12 5h	NT	++	+++
Ex14	11NX3 // PA11-recyNX3//PPA9T 15/60/25%	+	++ 3 25h	NT	++	+++
contre exempl es						
cx1	PA12PL // PA12HIPHL-recy // PA12PL 15/70/15%	-	-	+	+++	+++
cx2	PA12PL // PA12PL-recy // PA12PL 15/70/15%	--	-	+	+++	+++
cx3	PA12PL // PA11PL-recy // PA12PL 15/70/15%	-	-	+	+++	+++
cx4	Monocouche PA12PL-recy	--	-	+	NT	+
cx5	monocouche PA11PL-recy	+	-	++	NT	+
cx6	Monocouche PA11PL-recy2	++	-	++	NT	++
cx7	Monocouche PA12HIP-recy3	+	-	++	NT	++
cx8	Monocouche 1012-recy	-	-	+	NT	+
cx9	11NX3 // MXD6hi 80/20%	+	+	NT	++	+++
cx10	PA12HI2 // PPA9T 75/25%	+	++ 2 75h	NT	+	+++

[0380] NT : Non testé

Revendications

- [Revendication 1] Structure tubulaire multicouche (MLT) destinée au transport de fluides pour automobile, en particulier de l'air, de l'huile, de l'eau, une solution d'urée, un liquide de refroidissement à base de glycol, ou un carburant tel que de l'essence, en particulier de l'essence alcoolisée, de la bio-essence ou du diesel, en particulier du bio-diesel, ou de l'hydrogène, comprenant au moins trois couches :
au moins une couche (1) constituée d'une composition comprenant majoritairement au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin, ladite composition étant constituée d'au moins 50% de matière recyclée provenant d'un tube monocouche et/ou multicouche ayant initialement transporté des fluides pour automobile, en particulier tels que définis ci-dessus, ledit tube étant constituée d'une composition qui comprend majoritairement au moins un polyamide,
au moins une couche (2) constituée d'une composition comprenant majoritairement au moins polyamide aliphatique semi-cristallin et optionnellement au moins un modifiant choc,
et lorsque la couche (2) est constituée d'une composition comprenant majoritairement au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin qui est du PA12 et/ou du PA612 et/ou du PA1010, alors ladite composition comprend ledit modifiant choc, et
au moins une couche barrière,
ladite couche (2) et la couche barrière étant chacune constituée d'au moins 90% de matière non recyclée.
- [Revendication 2] Structure tubulaire multicouche (MLT) selon la revendication 1, dans laquelle ladite couche (1) est située entre une couche (2) et une couche barrière.
- [Revendication 3] Structure tubulaire multicouche (MLT) selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle la couche barrière est la couche en contact avec le fluide.
- [Revendication 4] Structure tubulaire multicouche (MLT) selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle au moins une deuxième couche (2) est présente, ladite couche (2) étant la couche la plus interne en contact avec le fluide.
- [Revendication 5] Structure tubulaire multicouche (MLT) selon la revendication 4, dans laquelle au moins une couche de liant (3) est présente entre la couche

barrière et la deuxième couche (2) la plus interne en contact avec le fluide.

[Revendication 6]

Structure tubulaire multicouche (MLT) selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle ladite couche (1) représente au moins 10%, en particulier au moins 30%, notamment au moins 50% de l'épaisseur totale de ladite structure tubulaire multicouche (MLT).

[Revendication 7]

Structure tubulaire multicouche (MLT) selon l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle ladite couche (1) est constituée d'une composition comprenant :

- au moins 50% en poids, en particulier de 50% à 97% en poids, d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin noté C présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté C_C compris de 6 à 18, avantageusement de 8 à 12 ;
- de 0 à 25% en poids d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin noté B et présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté $C_B = C_C - 1$, préférentiellement $C_B = C_C - 2$;
- de 0 à 25% en poids d'un polyamide aliphatique semi-cristallin noté A présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté $C_A = C_B - 1$, préférentiellement $C_A = C_B - 2$;
- de 0 à 45% en poids d'au moins un modifiant choc, en particulier de 3 à 45% en poids d'au moins un modifiant choc,
- de 0 à 20% en poids d'au moins un plastifiant,
- de 0 à 2% en poids d'au moins un additif,

la somme des constituants étant égale à 100%.

[Revendication 8]

Structure tubulaire multicouche (MLT) selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle la matière recyclée provient d'un tube monocouche et/ou multicouche choisi parmi un tube monocouche et/ou multicouche broyé, un tube monocouche et/ou multicouche broyé et recompoundé, et un tube monocouche et/ou multicouche broyé, recompoundé et reformulé.

[Revendication 9]

Structure tubulaire multicouche (MLT) selon la revendication 8, dans laquelle ladite composition de la couche (1) est dépourvue de plastifiant et/ou de modifiant choc et ladite matière recyclée provient d'un tube monocouche et/ou multicouche choisi parmi un tube monocouche et/ou multicouche broyé, un tube monocouche et/ou multicouche broyé et recompoundé, et un tube monocouche et/ou multicouche broyé, recompoundé et reformulé.

- [Revendication 10] Structure tubulaire multicouche (MLT) selon la revendication 8, dans laquelle ladite composition de la couche (1) comprend au moins un composé choisi parmi plastifiant, un modifiant choc et un additif, et ladite matière recyclée provient d'un tube monocouche et/ou multicouche choisi parmi un tube monocouche et/ou multicouche broyé, puis recompoundé et reformulé.
- [Revendication 11] Structure tubulaire multicouche (MLT) selon l'une des revendications 1 à 10, dans laquelle le fluide transporté par ledit tube monocouche et/ou multicouche est le même que celui de ladite structure tubulaire multicouche (MLT).
- [Revendication 12] Structure tubulaire multicouche (MLT) selon l'une des revendications 1 à 10, dans laquelle le fluide transporté par ledit tube monocouche et/ou multicouche est différent celui de ladite structure tubulaire multicouche.
- [Revendication 13] Structure tubulaire multicouche (MLT) selon l'une des revendications 1 à 12, dans laquelle la couche (2) est constituée d'une composition comprenant :
- au moins 50% en poids, notamment de 50% à 97% en poids, en particulier de 50% à 95% en poids, d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin noté D présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté C_D compris de 6 à 18, avantageusement de 9 à 15 ;
 - de 0 à 50% en poids d'au moins un polyamide aliphatique semi-cristallin noté E et présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté $C_E = C_D - 1$, préférentiellement $C_E = C_D - 2$;
 - de 0 à 50% en poids d'un polyamide aliphatique semi-cristallin noté F présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote noté $C_F = C_E - 1$, préférentiellement $C_F = C_E - 2$;
 - de 3 à 45 % en poids d'au moins un modifiant choc, en particulier de 5 à 20% en poids d'au moins un modifiant choc,
 - de 0 à 20% en poids d'au moins un plastifiant,
 - de 0 à 2% en poids d'au moins un additif,
 - de 0 à 35% d'au moins une charge antistatique,
 - la somme des constituants étant égale à 100%.
- [Revendication 14] Structure tubulaire multicouche (MLT) selon la revendication 13, dans laquelle ladite composition de ladite couche (1) est dépourvue de polyamides noté A et B et ladite composition de ladite couche

- (2) comprend des polyamides choisis parmi ceux notés E, F et un mélange de ceux-ci.
- [Revendication 15] Structure tubulaire multicouche (MLT) selon la revendication 14, dans laquelle ladite composition de ladite couche (1) comprend des polyamides choisis parmi ceux notés A, B et un mélange de ceux-ci, et ladite composition de ladite couche (2) est dépourvue de polyamides notés E et F.
- [Revendication 16] Structure tubulaire multicouche (MLT) selon l'une des revendications 13 à 15, dans laquelle la couche (1) provient d'un tube recyclé monocouche.
- [Revendication 17] Structure tubulaire multicouche (MLT) selon l'une des revendications 13 à 15, dans laquelle la couche (1) provient d'un tube recyclé multicouche
- [Revendication 18] Structure tubulaire multicouche (MLT) selon l'une des revendications 1 à 17, dans laquelle la T_f du polyamide semi-cristallin aliphatique majoritaire de la couche (1) est $\leq 225^\circ\text{C}$, en particulier $\leq 200^\circ\text{C}$ tels que déterminés par DSC selon la norme ISO 11357- 3 :2013, à une vitesse de chauffe de 20K/min.
- [Revendication 19] Structure tubulaire multicouche (MLT) selon l'une des revendications 1 à 18, dans laquelle le polyamide semi-cristallin aliphatique majoritaire de la couche (1) présente une enthalpie de cristallisation $\geq 25 \text{ J/g}$, préférentiellement $\geq 40 \text{ J/g}$, en particulier $\geq 45 \text{ J/g}$ tels que déterminés par DSC selon la norme ISO 11357- 3 :2013, à une vitesse de chauffe de 20K/min.
- [Revendication 20] Structure tubulaire multicouche (MLT) selon l'une des revendications 1 à 3 et 6 à 19, dans laquelle la MLT est constituée de trois couches de structure suivante : (2)/(1)//barrière.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

US 2004/265527 A1 (SCHMITZ GUIDO [DE] ET
AL) 30 décembre 2004 (2004-12-30)

JP 2003 042351 A (TOYODA GOSEI KK)
13 février 2003 (2003-02-13)

US 5 520 223 A (IORIO RALPH A [US] ET AL)
28 mai 1996 (1996-05-28)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT