



(22) Date de dépôt/Filing Date: 2003/03/04
(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2003/09/04
(30) Priorité/Priority: 2002/03/04 (02 02689) FR

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ C08L 33/24
(71) Demandeur/Applicant:
ATOFINA, FR
(72) Inventeurs/Inventors:
JACQUES, BERNARD, BE;
PEES, BERNARD, FR;
WERTH, MICHAEL, FR
(74) Agent: OGILVY RENAULT

(54) Titre : COMPOSITION A BASE DE POLYAMIDE POUR DES TUYAUX FLEXIBLES CONTENANT DU PETROLE OU
DU GAZ

(54) Title: POLYAMIDE-BASED COMPOUND FOR FLEXIBLE PIPES CONTAINING PETROLEUM OR GAS

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne une composition comprenant 70 à 96% en poids d'au moins un polyamide choisi dans le groupe constitué par le poly(undécanoamide), le polylauryllactame, les polyamides aliphatiques résultant de la condensation d'une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes de carbone et d'un diacide aliphatique ayant de 9 à 12 atomes de carbone et les copolyamides 11/12 ayant soit plus de 90% en poids de motifs dérivés de l'acide amino-1-undécanoïque, soit plus de 90% en poids de motifs dérivés du lauryllactame, 4 à 10% en poids d'un plastifiant, et 0 à 25% en poids d'un élastomère d'un caoutchouc nitrile butadiène non-hydrogéné ou hydrogéné, la somme des quantités de plastifiant et d'élastomère est comprise entre 4 et 30% en poids. La composition selon l'invention est particulièrement utile pour des tuyaux utilisés dans l'exploitation des champs de pétrole et de gaz off shore. Elle a une très bonne résistance au vieillissement. Elle est également utile pour des tuyaux plus simples dans l'automobile, la composition résistant au vieillissement provoqué par la température sous le capot des automobiles et la nature des fluides transportés.



ABRÉGÉ

L'invention concerne une composition comprenant 70 à 96% en poids d'au moins un polyamide choisi dans le groupe constitué par le
5 poly(undécanoamide), le polylauryllactame, les polyamides aliphatiques résultant de la condensation d'une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes de carbone et d'un diacide aliphatique ayant de 9 à 12 atomes de carbone et les copolyamides 11/12 ayant soit plus de 90% en poids de motifs dérivés de
10 l'acide amino-1-undécanoïque, soit plus de 90% en poids de motifs dérivés du lauryllactame, 4 à 10% en poids d'un plastifiant, et 0 à 25% en poids d'un élastomère d'un caoutchouc nitrile butadiène non-hydrogéné ou hydrogéné, la somme des quantités de plastifiant et d'élastomère est comprise entre 4 et 30% en poids. La composition selon l'invention est particulièrement utile pour des tuyaux utilisés dans l'exploitation des champs de pétrole et de gaz off shore.
15 Elle a une très bonne résistance au vieillissement. Elle est également utile pour des tuyaux plus simples dans l'automobile, la composition résistant au vieillissement provoqué par la température sous le capot des automobiles et la nature des fluides transportés.

COMPOSITION À BASE DE POLYAMIDE POUR DES TUYAUX FLEXIBLES CONTENANT DU PÉTROLE OU DU GAZ

La présente invention concerne une composition à base de polyamide
5 pour des tuyaux flexibles contenant du pétrole ou du gaz.

Dans l'exploitation des gisements de pétrole ou de gaz sous la mer (off
shore), il est nécessaire d'utiliser des tuyaux flexibles pour relier les différents
dispositifs autour de la plateforme. Ces tuyaux doivent résister au pétrole
chaud, au gaz, à l'eau et aux mélanges d'au moins deux de ces produits pendant
10 des durées pouvant atteindre 20 ans. Ces tuyaux sont en général constitués
d'une couche intérieure métallique non étanche formée par une bande en métal
profilée enroulée en hélice telle qu'un feuillard agrafé et qui donne la forme au
tuyau, puis sur cette couche on extrude un polymère pour donner l'étanchéité et
enfin on ajoute d'autres couches de protection et de renfort telles que des
15 nappes de fibres métalliques et des caoutchoucs. Pour des températures de
service en dessous de 40°C, le polymère est du polyéthylène haute densité
(HDPE); jusqu'à 90°C, c'est du polyamide et, au delà de 130°C, c'est du
polyfluorure de vinylidène (PVDF).

La présente invention concerne les tuyaux dans lesquels le polymère est
20 du polyamide. La Société Demanderesse a mis au point une nouvelle
composition à base de polyamide qui présente une meilleure résistance au
vieillessement. Cette composition peut aussi être utilisée dans d'autres
applications, en particulier dans l'automobile.

Le brevet américain No. 4.950.436 décrit des tuyaux pour les fluides
25 d'un système d'air conditionné comprenant une couche intérieure en polyamide
contenant éventuellement des polyoléfinés telles que du polyéthylène, du
polypropylène ou du caoutchouc éthylène propylène (EPR), puis en allant vers

l'extérieur du tube, une couche de caoutchouc, et enfin des couches de renfort en textile.

5 Le brevet allemand No. 4.132.123 décrit des tuyaux pour la même application que le brevet précédent, comprenant une couche intérieure en polyamide contenant des caoutchoucs acryliques pouvant être des copolymères d'un ester acrylique et d'acrylonitrile puis, en allant vers l'extérieur du tube, une couche de renfort en textile, et enfin une couche extérieure en caoutchouc pouvant être du caoutchouc nitrile butadiène (NBR).

10 Le brevet français No. 1.592.857 décrit des mélanges de polyamides, de caoutchouc nitrile et de plastifiant. La nature du caoutchouc nitrile n'est pas précisée. La plupart des exemples concernent des mélanges à base d'un copolyamide de température de fusion 120°C. L'exemple 3 décrit des mélanges de 75 parties de polycapronamide (PA-6), 25 parties de caoutchouc nitrile et 30 à 52 parties de résorcinol comme plastifiant. Ces mélanges sont utiles comme
15 adhésifs.

Le brevet allemand No. 3.439.312 décrit des tuyaux pour les fluides d'un système d'air conditionné, constitués d'une couche intérieure qui est un mélange de 30 à 70% en poids de polyamide et de 70 à 30% en poids de caoutchouc, et d'une couche extérieure en polyoléfine ayant des groupes
20 fonctionnels pour adhérer sur la couche intérieure. Le caoutchouc peut être du NBR.

Le brevet américain No. 4.567.238 décrit des tuyaux constitués d'un mélange de polyamide et d'un mélange d'un caoutchouc NBR portant des fonctions époxy avec un caoutchouc épichlorhydrine, c'est-à-dire un
25 caoutchouc contenant des fonctions éther, et un diacide pour réticuler les caoutchoucs. L'exemple le plus riche en polyamide contient 80% en poids de polylauryllactame (PA-12), 10% en poids de NBR ayant des fonctions époxy et

de caoutchouc Hydrin qui est décrit comme étant un copolymère d'épichlorhydrine et d'oxyde d'éthylène.

Aucun des documents ci-dessus ne concerne des tuyaux pour l'off shore, ni leur vieillissement sous l'effet de la température ou du contact avec des fluides. Le polyamide utilisé dans les tuyaux off shore est en général du poly(undécanoamide) (PA-11) ou du PA-12, mais il est nécessaire d'y ajouter un plastifiant pour l'extruder plus facilement et aussi pour réduire le module de flexion. Ces polyamides conviennent, mais ils ont l'inconvénient de vieillir trop vite. On entend par vieillissement une diminution des propriétés mécaniques telles que l'allongement à la rupture et la résistance à la traction. Le vieillissement est d'autant plus rapide que la température d'utilisation est élevée. La Société Demanderesse a maintenant découvert que le vieillissement était dû non seulement à l'hydrolyse lente du polyamide sous l'effet de l'humidité des produits transportés, mais aussi à une réorganisation de la structure microcristalline du polyamide provoquée par le départ du plastifiant. Le plastifiant est extrait par le contact avec le pétrole ou le gaz. La Société Demanderesse a donc réduit la quantité de plastifiant et avantageusement ajouté un élastomère NBR ou H-NBR (NBR hydrogéné).

Le brevet américain No. 5.614.683 décrit le suivi du vieillissement du PA-11 par l'évolution de sa masse molaire. Rien ne concerne un plastifiant et aucun remède n'est proposé.

La présente invention a donc pour objet une composition à base de polyamide pour des tuyaux flexibles contenant du pétrole ou du gaz.

La composition selon l'invention est caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 70 à 96% en poids d'au moins un polyamide choisi dans le groupe constitué par le PA-11, le PA-12, les polyamides aliphatiques résultant de la

condensation d'une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes de carbone et d'un diacide aliphatique ayant de 9 à 12 atomes de carbone et les copolyamides résultant de la condensation de l'acide amino 1-undécanoïque avec le lauryllactame, ci-après dénommés coPA-11/12, ayant soit plus de 90% en poids de motifs dérivés de l'acide amino 1-undécanoïque, soit plus de 90% en poids de motifs dérivés du lauryllactame,

- 4 à 10% en poids d'un plastifiant, et
- 0 à 25% en poids d'un élastomère de type NBR ou H-NBR,

la somme des quantités de plastifiant et d'élastomère est comprise entre 4 et 30% en poids.

La composition selon l'invention peut être fabriquée par mélange à l'état fondu des différents constituants selon les techniques habituelles de matières thermoplastiques. Elle est particulièrement utile pour des tuyaux utilisés dans l'exploitation des champs de pétrole et de gaz off shore. Elle a une très bonne résistance au vieillissement. Elle est également utile aussi pour des tuyaux plus simples dans l'automobile, la composition résistant au vieillissement provoqué par la température sous le capot des automobiles et la nature des fluides transportés.

L'invention concerne aussi les tuyaux comprenant au moins une couche d'une composition telle que définie ci-dessus. Ce sont soit des tuyaux utilisés en off shore, soit des tuyaux plus simples pour l'automobile.

S'agissant des polyamides, ils ont une masse moléculaire moyenne en nombre \bar{M}_n en général supérieure ou égale à 25000, et avantageusement comprise entre 40000 et 100000. Leur masse moléculaire moyenne en poids \bar{M}_w est en général supérieure à 40000, et avantageusement comprise entre

50000 et 100000. Leur viscosité inhérente (mesurée à 20°C pour un échantillon de $5 \cdot 10^{-3}$ g par cm^3 de métacrésol) est en général supérieure à 0,7.

À titre d'exemples de polyamide aliphatique résultant de la condensation d'une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes de carbone et d'un diacide aliphatique ayant de 9 à 12 atomes de carbone, on peut citer :

- le PA-6,12 résultant de la condensation de l'hexaméthylène diamine et de l'acide 1,12-dodecanedioïque,
- le PA-9,12 résultant de la condensation de la diamine en C9 et de l'acide 1,12-dodecanedioïque,
- 10 - le PA-10,10 résultant de la condensation de la diamine en C10 et de l'acide 1,10-decanedioïque, et
- le PA-10,12 résultant de la condensation de la diamine en C9 et de l'acide 1,12-dodecanedioïque.

Quant aux copolyamides coPA-11/12 précités, ils résultent de la condensation de l'acide amino 1-undécanoïque avec le lauryllactame ou l'alpha oméga amino acide en C₁₂.

Avantageusement, le polyamide contient un catalyseur organique ou minéral qui est ajouté au cours de la polycondensation. De préférence, c'est de l'acide phosphorique ou hypophosphorique. La quantité de catalyseur peut être jusqu'à 3000 ppm par rapport à la quantité de polyamide, et avantageusement entre 50 et 1000 ppm.

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

Avantageusement, le polyamide est le PA-11 ou le PA-12.

S'agissant du plastifiant, il peut être choisi 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
5 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, tels que l'oligoéthylèneoxy malonate. Un plastifiant particulièrement préféré est le n-butyl benzène sulfonamide (BBSA). On ne sortirait pas du cadre de l'invention
10 en utilisant un mélange de plastifiants.

Le plastifiant peut être introduit dans le polyamide pendant la polycondensation ou ultérieurement.

S'agissant de l'élastomère, ces produits sont connus en eux-mêmes et sont décrits par exemple dans ULLMAN'S ENCYCLOPEDIA OF
15 INDUSTRIAL CHEMISTRY, 5e édition Vol A 23 pages 255-261. On préfère le NBR. L'élastomère peut aussi être réticulé; il suffit que le NBR porte des fonctions carboxyliques ou époxy et d'ajouter un réticulant pourvu que ceci ne provoque pas une dégradation du polyamide.

S'agissant des proportions, la proportion de plastifiant est
20 avantageusement entre 5 et 9% en poids et celle d'élastomère est entre 8 et 22% en poids, la somme des quantités de plastifiant et d'élastomère étant comprise de préférence entre 13 et 30% en poids.

La quantité de polyamide est avantageusement comprise entre 72 et 92% en poids pour respectivement 28 à 8% en poids de la somme des quantités de
25 plastifiant et d'élastomère.

La composition de l'invention peut comprendre aussi des additifs, tels que des antioxydants, des anti U.V., des pigments et des stabilisants. Ces

produits sont connus en eux-mêmes et sont ceux utilisés habituellement dans les polyamides. La quantité de ces additifs peut représenter jusqu'à 5 parties en poids, et avantageusement entre 0,5 et 2 parties en poids, pour 100 parties en poids de l'ensemble du polyamide, du plastifiant et de l'élastomère. Cette composition est préparée par mélange à l'état fondu des différents constituants dans tout dispositif de mélange et de préférence une extrudeuse. La composition est le plus souvent récupérée sous forme de granulés. Avantageusement, on ajoute du stéarate de calcium comme anti-mottant à ces granulés, ce qui peut être fait par simple mélange à sec. Ces granulés sont ensuite refondus et extrudés sur la gaine métallique qui doit former la couche intérieure du tuyau. Il est recommandé de bien sécher ces granulés avant de les fondre pour les mettre en œuvre. Le taux d'humidité est avantageusement en dessous de 0,2% et de préférence en dessous de 0,08%.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

Les produits suivants ont été utilisés :

NBR : Copolymère statistique acrylonitrile (19%) / butadiène de densité = 0,98 g/cm³ et de viscosité Mooney = 45 ± 5 ML (1+4) 100°C.

PA-11 : Poly(undécanoamide) de densité 1,030 g/cm³ et de viscosité inhérente ISO = 1,35 dL/g.

BBSA : N-butyl benzène sulfonamide (plastifiant).

Stab : Système d'additifs stabilisants "chaleur et lumière".

Dans tous les exemples, la viscosité inhérente est mesurée à 20°C en solution à 5.10⁻³ g de polyamide par cm³ de métacrésol. La valeur ISO corrigée de la viscosité inhérente est obtenue en utilisant la formule suivante :

$\eta_{\text{ISO corrigée}} = \eta_{\text{mesurée}} * 100 / ((100\% - X\%) * 1,034)$

dans laquelle X % représente le taux d'extractible.

Le NBR est préalablement broyé après refroidissement à l'azote liquide sur concasseur LANCELIN® (pré-broyage sur grille de 16 mm, puis reprise sur grille de 6mm), en présence d'un agent anti-mottant (stéarate de calcium).

5 Les produits sont compoundés en extrudeuse bi-vis co-rotative de type WERNER® 40 (D/L = 40). Cette dernière comprend 10 zones numérotées de F1 à F9 et la filière. La zone d'alimentation F1 n'est pas chauffée et on adopte une profil de températures plat à 270 °C pour l'ensemble des autres zones.

10 Le polyamide, le NBR et l'additif *Stab* sont introduits en zone F1 sous forme d'un dry-blend (mélange à sec) par l'intermédiaire de deux doseurs pondéraux séparés.

Le plastifiant (BBSA) est introduit par une pompe doseuse en zone F6-7. Le dégazage sous vide relatif de 360 mm Hg est effectué en zone F4.

15 Le débit d'extrusion en sortie de la filière est de 70 kg/h pour une vitesse de rotation des vis de 300 rpm (tours par minute). Le jonc est granulé après refroidissement dans un bac à eau. Les granulés des différents essais sont alors séchés à 80°C durant 12 heures et conditionnés en sacs étanches après vérification des taux d'humidités (%eau = 0,08 %).

20 Le tableau 1 ci-après rassemble les compositions des différents mélanges réalisés ainsi que quelques informations obtenues lors de l'extrusion (températures et pressions en tête, couple). Les % indiqués sont des % massiques. Le vide est régulé de manière à ce que la pression en tête soit constante d'un essai à l'autre 17/18 bars.

Tableau 1

Essais	1	2 comparatif	3	4
PA-11 (%)	91,8	86,8	80,1	73,3
BBSA (%)	7	12	8,7	5,5
NBR	0	0	10	20
<i>Stab</i> (%)	1,2	1,2	1,2	1,2
T° mat. Tête (°C)	279	277	279	285
Pr. Tête (bars)	18	17/18	9/10	9/10
Couple (%)	70	74	67	63

La morphologie des alliages PA-11 / NBR est vérifiée par microscopie électronique à balayage (MEB) des faciès de fracture cryogénique après marquage à l'OsO₄. Il est observé pour les deux échantillons (essais 3 et 4) une dispersion relativement homogène des nodules de NBR dans la matrice PA-11. En ce qui concerne l'essai 3 à 10% NBR, les tailles des nodules se situent globalement entre 0,1 µm et 1,5 µm. A l'exception des nodules coalescés, les tailles dans le cas de l'essai 4 à 20 % NBR se situent globalement entre 0,1 µm et 2,7 µm.

Une bande de 2 mm d'épaisseur (découpée en plaques de 200 x 200 x 2 mm³) est préparée par extrusion – calandrage des granulés des essais précédents. L'extrudeuse est de type AMUT® (L/D = 32, D = 70 mm) et fonctionne avec un profil de température plat à 220°C. La calandre est de type AMUT® dotée de 5 rouleaux dont les températures respectives (°C) sont : 45/45/60/20/20.

Ces plaques sont découpées à l'emporte-pièce afin d'obtenir les différents barreaux et éprouvettes utilisés par la suite lors de la caractérisation des compositions ainsi que les études de vieillissement.

Le tableau 2 ci-après regroupe les informations relatives à la masse moléculaire des différents essais après transformation (extrusion-calandrage).

Tableau 2

Essais	1	2	3	4
Visc. inh. cor ISO	1,80	1,78	-	-
\overline{Mn}	37800	40700	28650	23950
\overline{Mw}	77600	74080	54850	51880

Tests de vieillissement

- 5 Le vieillissement est réalisé par conservation des éprouvettes (ou/et barreaux) immergées dans l'eau à pH 7 (ou un mélange eau/diesel 2D), à une température convenue (typiquement 110 - 140 °C).

- 10 Les échantillons sont placés dans des autoclaves ($H = 32$ cm, $D_{int} = 8$ cm, $V_{int} = 1,5$ l) à raison d'une vingtaine d'éprouvettes ISO $\frac{1}{2}$ par autoclave. Celles-ci sont intégralement immergées dans 1 l d'eau distillée. Puis, on réalise l'inertage de chaque autoclave par bullage d'azote durant 3 heures à un débit de N_2 de 50l/h (désoxygénation). La validation de la méthode d'inertage est réalisée par la mesure directe du taux d'oxygène en sortie ($\%O_2 < 2$ ppm). Dans le cas d'un vieillissement réalisé dans un mélange eau / pétrole, chacun des fluides est inerté séparément durant 2 h (dans les mêmes conditions que celles
- 15 décrites ci-dessus), puis réunis (ré ajustage des volumes) et à nouveau inerté durant 1 h.

- 20 Ces autoclaves ainsi inertés sont placés dans une étuve réglée à la température souhaitée (typiquement 100 - 140 °) durant toute la durée du vieillissement. Après chaque prélèvement, le fluide est remplacé puis

l'autoclave est inertée. Les échantillons sont alors séchés superficiellement et stockés en conditionnement inerté avant la réalisation des différents tests d'évaluation.

Les essais en traction sont réalisés à 23 °C selon la norme ISO 527 1BA, à l'aide d'un dynamomètre robotisé muni d'un extensomètre optique sur les éprouvettes ISO 1BA ½ découpés à l'emporte-pièce dans les plaques extrudés (voir ci-dessus). La vitesse de traction est de 25 mm/min et l'entrefer initial de 25 mm.

Les caractéristiques en flexion (module apparent d'élasticité en flexion) sont déterminés selon la norme ISO 178 :93. L'analyse est réalisée à 23 °C sur des barreaux injectés de dimension 80 x 10 x 4 mm³ sur un appareil dynamométrique de type INSTRON®1175 à une vitesse de 2 mm/min.

La résistance au choc à 23°C ont été évalués sur des barreaux injectés entaillés de dimension 80 x 10 x 4 mm³ selon la norme ISO 179-1/1eA. Le mouton pendule utilisé est de type ZWICK® 5102 et l'entaille pratiquée à l'aide d'une entailleuse automatique NOTCHVIS® (entaille en V de type A). La distance entre appuis est de 62 mm.

Les masses moléculaires sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) sur un appareil de type WATERS® ALL/GPC 150 muni d'une colonne PLgel MIXED-B 10 µm.

L'échantillon sur base PA (30 mg) est mis en solution à 130°C durant 3h dans de l'alcool benzylique. L'analyse est également réalisée à 130°C.

Les résultats (propriétés mécaniques, non vieilles) sont regroupés dans le Tableau 3 ci-après.

Tableau 3

Essais	PA-11 pur	1	2	3	4
Module de flexion (MPa)	1030	420	310	300	350
Choc Charpy entaillé 23°C (J/m)	+	+	+	++	+++
Traction : contrainte à la rupture (MPa)	50	71.1	69.2	57.5	41
Traction : allongement à la rupture (%)	310	372	398	387	302
Δ poids % à 125°C (Diesel 2D)	2,5	-3,5	-6,5	1,40*	1,46*

(*) essai réalisé dans l'huile ASTM n°3 (huile proche du Diesel 2D)

Plus il y a de signes +, meilleur est le résultat.

Les résultats de vieillissement sont regroupés dans le Tableau 4 ci-après.

Tableau 4

Essais		PA-11 pur	1	2	3	4
eau à 140°C	½ vie traction	++++	+++	+	++	++
	\overline{Mw} à ½ vie	31500	31000	31000	29000	29000
eau à 120°C	½ vie traction	++++	+++	+	++	++
	\overline{Mw} à ½ vie	39000	39000	39500	35000	31000
pétrole et eau à 120°C	½ vie	+++++	+++	+	++	++
	\overline{Mw} à ½ vie	id eau 120°C	id eau 120°C	id eau 120°C	id eau 120°C	id eau 120°C

La demi-vie traction est le temps au bout duquel l'allongement à la rupture a été divisé par 2.

5 Évolution du comportement thermique (cristallinité) lors de l'extraction du BBSA.

On procède à l'extraction du plastifiant en plaçant quelques granulés des compositions 1 (7% de BBSA) et 2 (12% BBSA) dans un tube en verre, sous vide, à 120°C, durant 5 jours. Le taux d'extractible de ces échantillons à l'issue de ces 5 jours est alors nul. Les propriétés thermiques des échantillons avant et après extraction sont déterminées par analyse DSC. Cette analyse est réalisée sous azote selon une norme ISO 11357-1 modifiée sur un appareil de type DSC 7 PERKIN ELMER® dans les conditions suivantes :

- balayage de 20°C à 240°C.
- chauffe 1 / refroidissement / chauffe 2 : 20 / 40 / 20 °C.min⁻¹.

Les résultats sont les suivants :

Tableau 5

Essais		1	2
Avant extraction	Tf (°C)	184,1	183,7
	ΔH 1 ^{ère} chauffe (J/g)	42,1	41,9
	χ_c (%) cristallinité	20,1	21,1
Après extraction	Tf (°C)	188,7	188,4
	ΔH 1 ^{ère} chauffe (J/g)	46,8	49,1
	χ_c (%) cristallinité	22	25,6

Les modes de réalisation de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme suit :

1. Composition comprenant :

5 - 70 à 96% en poids d'au moins un polyamide choisi dans le groupe constitué par le poly(undécanoamide), le polylauryllactame, les polyamides aliphatiques résultant de la condensation d'une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes de carbone et d'un diacide aliphatique ayant de 9 à 12 atomes de carbone et les copolyamides résultant de la condensation de l'acide amino 1-undécanoïque avec le lauryllactame et ayant soit plus de 90% en poids de motifs dérivés de l'acide amino 1-undécanoïque, soit plus de 90% en poids de motifs dérivés du lauryllactame,

10 - 4 à 10% en poids d'un plastifiant, et

15 - 0 à 25% en poids d'un élastomère de type NBR ou H-NBR, la somme des quantités de plastifiant et d'élastomère est comprise entre 4 et 30% en poids.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyamide est le poly(undécanoamide) ou le polylauryllactame.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le plastifiant est le n-butyl benzène sulfonamide.

20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polyamide contient un catalyseur choisi dans le groupe constitué par l'acide phosphorique et l'acide hypophosphorique.

25 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que le catalyseur est présent dans le polyamide en une quantité allant jusqu'à 3000 ppm par rapport au polyamide.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que la quantité de catalyseur est comprise entre 50 et 1000 ppm.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le plastifiant est présent en une quantité comprise entre 5 et 9% en poids et l'élastomère est présent en une quantité comprise entre 8 et 22% en poids, la somme des quantités de plastifiant et d'élastomère étant comprise entre 13 et 30% en poids.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la quantité de polyamide est comprise entre 72 et 92% en poids pour respectivement 28 à 8% en poids de la somme des quantités de plastifiant et d'élastomère.
9. Tuyau comprenant une couche constituée d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.
10. Tuyau selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il est destiné au transport du pétrole ou de gaz.