

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 801**

51 Int. Cl.:

F16L 58/10 (2006.01)

F16L 57/06 (2006.01)

C09D 177/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2010 E 10700574 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013 EP 2399058**

54 Título: **Uso de un conducto para la fabricación de una tubería tendida en el agua**

30 Prioridad:

19.02.2009 DE 102009001001

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

08.10.2013

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (50.0%)
Rellinghauser Strase 1-11
45128 Essen, DE y
SALZGITTER MANNESMANN LINE PIPE GMBH
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**DOWE, ANDREAS;
GÖRING, RAINER;
KOCKS, HANS-JÜRGEN y
WINKELS, JÖRN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 424 801 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de un conducto para la fabricación de una tubería tendida en el agua

- 5 La presente invención se refiere al uso de un conducto metálico que está recubierto con una capa extrudida a base de una masa de moldeo de poliamida, para la fabricación de una tubería tendida en el agua.

10 Tuberías de producción, transporte, de subida o de producto a base de metal se recubren actualmente, por ejemplo, con una poliolefina tal como, p. ej., polietileno o polipropileno (documentos WO 2002/094922; US 2002/0066491; EP-A-0346101). Los revestimientos o recubrimientos sirven de manera primaria para la protección frente a la corrosión; se describen mediante correspondientes Normas. Para los recubrimientos de poliolefina, éstas son, por ejemplo, la norma DIN EN 10288 o bien la norma DIN 30678. En el caso del recubrimiento con poliolefinas, esta capa se produce, por ejemplo, mediante extrusión tubular o por bobinado. Para la inducción de adherencia pueden aplicarse sucesivamente, antes de la extrusión, capas de epoxi y de pegamento.

15 Otro estado conocido de la técnica, el cual es regulado por la norma DIN EN 10310 (versión alemana EN 10310:2003), prevé el revestimiento de tubos de acero para tuberías tendidas en tierra y en agua por medio de polvos de poliamida. El revestimiento con poliamida se aplica mediante inmersión en un lecho fluido, pulverización o en el procedimiento de aplicación con rodillos. Condicionado por el procedimiento, mediante el revestimiento de polvo sólo se pueden aplicar sobre el metal placas relativamente delgadas. Lo desventajoso es, en particular, que para el revestimiento se debe emplear un polvo a base de una poliamida de un peso molecular relativamente bajo, con el fin de garantizar una buena igualación de la masa fundida sobre la superficie caliente del metal. Un revestimiento, así obtenido, presenta, sin embargo, una resistencia mecánica insuficiente y sirve en primer término para la protección frente a la corrosión. Lo desventajoso es también, en particular, que de este modo no es posible aplicar una capa de poliamida sobre un tubo que ya contenga un revestimiento a base de una poliolefina o de una capa de inductor de la adherencia. Además de ello, también se conocen revestimientos durómeros a base de epóxidos o de poliuretano.

20 En la construcción de tuberías se establecen al revestimiento de la tubería requisitos técnicos cada vez más elevados, dado que las condiciones del medio ambiente, del tendido y de funcionamiento son cada vez más exigentes. Uno de los métodos más eficaces para la protección de tuberías tendidas en tierra frente a la corrosión, en particular en el caso de la protección frente a la corrosión catódica, es un revestimiento de varias capas. Éste se compone de una capa de resina epoxidica como primera capa, un copolímero como pegamento como segunda capa y una capa de poliolefina exterior a base de polietileno o polipropileno. Este método de revestimiento se puede aplicar para tubos pequeños hasta para tubos grandes. No obstante, en el campo de costa afuera y costero se establecen adicionalmente a menudo altos requisitos para la resistencia frente a sollicitaciones mecánicas.

30 En el caso de un tendido en el campo de costa afuera, grandes profundidades de tendido requieren hoy en día el empleo de técnicas especiales tales como, por ejemplo, el método J-Lay. En este caso se trata de un procedimiento con un montaje casi vertical del ramal de tendido sobre una plataforma de tendido semi-sumergida o de pontones o barcos de tendido correspondientemente equipados. Mediante correspondientes dispositivos de soporte, el extremo del ramal es fijado en cada caso para el montaje del tramo de tubo siguiente. En este caso, sobre el revestimiento protector frente a la corrosión actúan fuerzas nada despreciables. Concretamente, en este caso se trata de fuerzas de compresión que son ejercidas por el dispositivo de soporte esencialmente de manera perpendicular a la fuerza del peso del tubo sujetado. Con ello, sobre el revestimiento protector frente a la corrosión actúa una sollicitación de presión cizallante.

35 Otro método para el tendido en el mar de oleoductos es el procedimiento S-Lay. Éste se aplica, en particular, en el caso de pequeñas profundidades de tendido. La tubería se suelda horizontalmente de manera habitual sobre un barco de tendido, se examina y se dirige al agua a través de una denominada rampa flotante. La rampa flotante tiene en este caso la misión de soportar la tubería y hacerla descender en un radio de flexión aceptable. En el trayecto sobre barco de tendido, la rampa flotante y el fondo marino, el tubo tiene en este caso la forma de una "S" extendida. La sollicitación mecánica para el ramal de tubo protegido frente a la corrosión es algo menor en comparación con el bobinado o el método J-Lay.

40 En el denominado bobinado, tal como se describe, p. ej., por el documento US 4 117 692 o el documento EP-A-1 104 525, el ramal previamente montado es enrollado sobre tambores correspondientemente dimensionados. En este caso, el ramal de tubo se deforma plásticamente. Para el tendido en mar abierto, el ramal de tubo se orienta

de nuevo a través de rodillos correspondientes y a continuación se tiende. Mediante la sollicitación de flexión, el revestimiento protector frente a la corrosión es expuesto, sin embargo, a considerables sollicitaciones, dado que durante el enrollado y desenrollado se transfieren fuerzas muy elevadas sobre la superficie del tubo y, con ello, sobre el revestimiento. Las fuerzas transmitidas aumentan con el diámetro de enrollamiento decreciente. Con el fin de optimizar capacidades de transporte se pretende, sin embargo, un diámetro de enrollamiento lo más pequeño posible.

El método J-Lay, el método S-Lay y el bobinado se describen, con mayor detalle, por ejemplo, en el Informe OCS MMS 2001-067, "Brief Overview of Gulf of Mexico OCS Oil and Gas Pipelines: Installation, Potential Impacts, and Mitigation Measures", editado por Departamento del Interior de EE.UU., Minerals Management Service, Nueva Orleans, agosto 2001.

Los revestimientos habituales que sirven, en esencia, para la producción frente a la corrosión, no representan una protección suficiente frente a sollicitaciones mecánicas. Mediante sollicitación de presión o de rozamiento durante el proceso de enrollamiento y desenrollamiento o mediante sollicitación cizallante durante la manipulación mediante cucharas, la capa polímera puede ser dañada en algunos puntos de manera que el metal entre en contacto con el agua. Mediante la corrosión que se inicia entonces se reduce considerablemente la duración de la tubería. Por lo tanto, se está obligado a aumentar considerablemente el grosor del revestimiento, lo cual aumenta los costes de la tubería; además, con ello se limita una reducción ulterior del diámetro de enrollamiento. Además de ello, sistemas de revestimiento conocidos a base de polietileno o polipropileno reaccionan, en particular a temperaturas bajas, de manera particularmente quebradiza, de modo que para sollicitaciones mecánicas de este tipo que se manifiestan durante el tendido de la tubería, sólo son adecuados de forma condicionada. El documento DE 10 2005 007 034 A1 da a conocer otro revestimiento conocido.

La misión de la invención es, por lo tanto, habilitar un conducto metálico revestido el cual resista las elevadas sollicitaciones mecánicas durante el tendido en agua. En particular, este conducto debe permitir una reducción del diámetro de enrollamiento y conservar, en el caso de una elevada sollicitación mecánica por parte del proceso de enrollamiento, la integridad del revestimiento, de modo que el tubo metálico esté protegido de manera eficaz frente a la corrosión. Además de ello, debe conseguirse una firme adherencia al tubo o bien a los revestimientos eventualmente presentes sobre el mismo. En conjunto, se ha de habilitar un tubo que pueda ser fácilmente manipulable y se pueda fabricar de modo económico.

Estos y otros problemas deducibles de los documentos de sollicitud se resuelven mediante el uso de un conducto metálico revestido para la fabricación de una tubería tendida en agua, en donde, condicionado por el procedimiento de tendido elegido, el revestimiento está expuesto, en el transcurso del tendido, a una sollicitación de presión cizallante y/o a una sollicitación de flexión, con la condición de que el conducto esté revestido con una capa extrudida a base de una masa de moldeo de poliamida, estando la tubería enrollada para el transporte y siendo desenrollada antes o durante el tendido, o la tubería es tendida según el método J-Lay o el método S-Lay y, en donde, además, la viscosidad de la masa de moldeo de poliamida extrudida a 240°C y una velocidad de cizalladura de 0,1 1/s conforme a la norma ASTM D4440-3 asciende al menos a 2000 Pa.s, y la capa a base de la masa de moldeo de poliamida tiene un grosor de al menos 1,0 mm.

La expresión "en agua" da entender el tendido sobre el fondo de las aguas, p. ej. sobre el fondo marino, o bien el tendido a una altura arbitraria entre el fondo de las aguas y la superficie de las aguas.

Con "revestimiento" se designa aquí y en lo que sigue la suma de todas las capas aplicadas sobre la superficie de metal, es decir, tanto el revestimiento con la capa a base de una masa de moldeo de poliamida como también de capas intermedias, eventualmente presentes, que actúan como inductores de adherencia y similares.

El conducto metálico se compone, por ejemplo, de acero, acero noble, cobre, aluminio, hierro fundido, acero zincado, acero revestido con aleaciones de metales tales como, p. ej., GALFAN, o de cualquier otro metal. El tubo puede fabricarse según todos los métodos del estado conocido de la técnica, p. ej. en forma de un tubo soldado o sin costuras. Procedimientos de fabricación correspondientes son estado de la técnica generalmente conocido.

De acuerdo con la invención, se ha comprobado que la gran ventaja de un revestimiento de poliamida de conductos para el sector de aplicación descrito consiste particularmente en que la poliamida conserva sus buenas propiedades mecánicas precisamente a temperaturas del entorno bajas. Además de ello, la sobresaliente resiliencia, el extraordinario comportamiento frente a la abrasión y el rozamiento así como la buena capacidad de

adherencia de poliamida son ventajosos para aplicaciones de este tipo.

La poliamida se puede preparar a partir de una combinación de diamina y ácido dicarboxílico, a partir de un ácido ω -aminocarboxílico o de la correspondiente lactama. Básicamente, puede utilizarse cualquier poliamida, por ejemplo PA46, PA6, PA66, o copoliamidas a base de unidades que se derivan de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico (designados en general como PPA). En una forma de realización preferida, las unidades monómeras contienen, por término medio, al menos 8, al menos 9 o bien al menos 10 átomos de C. En el caso de mezclas de lactamas, se considera aquí la media aritmética. En el caso de una combinación de diamina y ácido dicarboxílico, la media aritmética de los átomos de C de diamina y ácido dicarboxílico en esta forma de realización preferida debe ascender a al menos 8, a al menos 9 o bien a al menos 10. Poliamidas adecuadas son, por ejemplo: PA610 (que se pueden preparar a partir de hexametildiamina [6 átomos de C] y ácido sebácico [10 átomos de C], por consiguiente la media de los átomos de C en las unidades monómeras asciende en este caso a 8), PA88 (que se puede preparar a partir de octametildiamina y ácido 1,8-octanodioico), PA8 (que se puede preparar a partir de capril-lactama), PA612, PA810, PA108, PA9, PA613, PA614, PA812, PA128, PA1010, PA10, PA814, PA148, PA1012, PA11, PA1014, PA1212 y PA12. La preparación de las poliamidas, es estado conocido de la técnica. Naturalmente, también pueden emplearse copoliamidas que se basan en ellas, pudiendo utilizarse conjuntamente, de manera eventual también monómeros tales como caprolactama.

La poliamida puede ser también una poliéter-éster-amida o una poliéter-amida. Poliéter-amidas son conocidas, en principio, p. ej. del documento DE-OS 30 06 961. En calidad de comonomero contienen una poliéter-diamina. Poliéter-diaminas adecuadas son accesibles mediante conversión de los correspondientes poliéter-dioles mediante aminación reductora o acoplamiento a acrilonitrilo, con subsiguiente hidrogenación (p. ej. documentos EP-A-0 434 244; EP-A-0 296 852). Por norma general, poseen una masa molar media numérica de 230 a 4000; su proporción en poliéter-amida asciende preferiblemente a 5 hasta 50% en peso.

Poliéter-diaminas comercialmente disponibles partiendo de propilenglicol se pueden adquirir en el comercio como los tipos D de JEFFAMIN[®] de la razón social Huntsman. Básicamente, también son bien adecuadas poliéter-diaminas partiendo de 1.4-butanodiol o 1.3-butanodiol, o poliéter-diaminas constituidas de forma mixta, por ejemplo con una distribución estadística o a modo de bloques de las unidades que proceden de los dioles.

Asimismo, también pueden utilizarse mezclas de diferentes poliamidas, presuponiendo una compatibilidad suficiente. Combinaciones de poliamidas compatibles son conocidas por el experto en la materia; a modo de ejemplo, se pueden indicar en este caso las combinaciones PA12/PA1012, PA12/PA1212, PA612/PA12, PA613/PA12, PA1014/PA12 y PA610/PA12, así como correspondientes combinaciones con PA11. En caso de duda, pueden determinarse mediante ensayos rutinarios combinaciones compatibles.

En una forma de realización preferida se utiliza una mezcla a base de 30 a 99% en peso, de manera particularmente preferida 40 a 98% en peso y de manera especialmente preferida 50 a 96% de poliamida en sentido estricto, así como 1 a 70% en peso, de manera particularmente preferida 2 a 60% en peso y de manera especialmente preferida 4 a 50% en peso de poliéteréster-amida y/o poliéter-amida. En este caso, se prefieren poliéter-amidas.

Junto a poliamida la masa de moldeo puede contener otros componentes tales como, p. ej., modificadores de la resiliencia, otros materiales termoplásticos, plastificantes y otros aditivos habituales. Sólo se requiere que la poliamida forme la matriz de la masa de moldeo.

Modificadores de la resiliencia adecuados son, por ejemplo, copolímeros de etileno/ α -olefina, preferiblemente elegidos de

a) copolímeros de etileno/ α -olefina C_3 a C_{12} con 20 a 96, preferiblemente 25 a 85% en peso de etileno. Como α -olefina C_3 a C_{12} se emplea, por ejemplo, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-dodeceno. Ejemplos típicos de ellos son caucho de etileno-propileno, así como LLDPE y VLDPE.

b) Terpolímeros de etileno/ α -olefina C_3 a C_{12} /diene no conjugado con 20 a 96, preferiblemente 25 a 85% en peso de etileno y como máximo aproximadamente 10% en peso de un diene no conjugado tal como biciclo(2.2.1)heptadieno, hexadieno-1.4, dicitropentadieno o 5-etilidennorborneno. Como α -olefina C_3 a C_{12} son asimismo adecuados, por ejemplo, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-dodeceno.

La preparación de estos copolímeros o bien terpolímeros, por ejemplo con ayuda de un catalizador de Ziegler-Natta, es estado conocido de la técnica.

Otros modificadores de la resiliencia adecuados son copolímeros de bloques de estireno-etileno/butileno. En este caso se emplean preferiblemente copolímeros de bloques de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) que se pueden obtener mediante hidrogenación de copolímeros de bloques de estireno-butadieno-estireno. Sin embargo, también se pueden utilizar sistemas dibloques (SEB) o sistemas multibloques. Copolímeros de bloques de este tipo son estado conocido de la técnica.

Estos modificadores de la resiliencia contienen preferiblemente grupos anhídrido de ácido que, de manera en sí conocida, mediante reacción térmica o en los radicales del polímero de la cadena principal con un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado, un ácido carboxílico insaturado o un éster monoalquílico de ácido dicarboxílico insaturado se incorporan en una concentración que es suficiente para una buena unión a la poliamida. Reactivos adecuados son, por ejemplo, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, éster monobutílico de ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido citracónico, ácido acónito o anhídrido de ácido itacónico. De este modo, al modificador de la resiliencia están injertados, preferiblemente, 0,1 a 4% en peso de un anhídrido insaturado. Conforme al estado conocido de la técnica, el anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado o su precursor pueden injertarse también junto con otro monómero insaturado tal como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno o indeno.

Otros modificadores de la resiliencia adecuados son copolímeros que contienen unidades de los siguientes monómeros:

- a) 20 a 94,5% en peso de una o varias α -olefinas con 2 a 12 átomos de C,
- b) 5 a 79,5% en peso de uno o varios compuestos acrílicos, elegidos de
 - ácido acrílico o bien ácido metacrílico o bien sus sales,
 - ésteres de ácido acrílico o bien ácido metacrílico con un alcohol C_1 a C_{12} que eventualmente pueden portar una función hidroxilo o epóxido libre,
 - acrilonitrilo o bien metacrilonitrilo,
 - acrilamidas o bien metacrilamidas,
- c) 0,5 a 50% en peso de un epóxido olefinicamente insaturado, anhídrido de ácido carboxílico, imida de ácido carboxílico, oxazolona u oxazinona.

Estos copolímeros están compuestos, por ejemplo, de los siguientes monómeros, no siendo exhaustiva esta lista:

- a) α -olefinas tales como, por ejemplo, etileno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-dodeceno;
- b) ácido acrílico, ácido metacrílico o sus sales, por ejemplo con Na^+ o Zn^{2+} en calidad de ion conjugado; acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isononilo, acrilato de dodecilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilnitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N-hidroxietilacrilamida, N-propilacrilamida, N-butilacrilamida, N-(2-etilhexil)acrilamida, metacrilamida, N-metilmacrilamida, N,N-dimetilmacrilamida, N-etilmacrilamida, N-hidroxietilmacrilamida, N-propilmacrilamida, N-butilmacrilamida, N,N-dibutilmacrilamida, N-(2-etilhexil)metacrilamida;
- c) viniloxirano, aliloxirano, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido acónito, anhídrido de ácido itacónico, además los ácidos dicarboxílicos que resultan a partir de estos anhídridos mediante reacción con agua; maleinimida, N-metilmaleinimida, N-etilmaleinimida, N-butilmaleinimida, N-fenilmaleinimida, imida del ácido acónito, imida del ácido N-metilacónito, imida del ácido N-fenilacónito, imida del ácido itacónico, imida del ácido N-metilacónico, imida del ácido N-fenilitacónico, N-acriloilcaprolactama, N-metacriloilcaprolactama, N-acriloil-laurinlactama, N-metacriloil-laurinlactama, viniloxazolona, isopropeniloxazolona, aliloxazolona, viniloxazinona o isopropeniloxazinona.

En el caso de utilizar acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo, éstos actúan también al mismo tiempo como compuesto acrílico b), de modo que en el caso de una cantidad suficiente del (met)acrilato de glicidilo, no necesita estar contenido ningún otro compuesto acrílico. En esta forma de realización especial, el copolímero contiene unidades de los siguientes monómeros:

- a) 20 a 94,5% en peso de una o varias α -olefinas con 2 a 12 átomos de C,
- b) 0 a 79,5% en peso de uno o varios compuestos acrílicos, elegidos de
 - ácido acrílico o bien ácido metacrílico o bien sus sales,
 - ésteres de ácido acrílico o bien ácido metacrílico con un alcohol C_1 a C_{12} ,

- acrilonitrilo o bien metacrilonitrilo,
 - acrilamidas o bien metacrilamidas,
- c) 0,5 a 80% en peso de un éster de ácido acrílico o ácido metacrílico, que contiene un grupo epóxido, siendo la suma de b) y c) de al menos 5,5% en peso.

5 El copolímero puede contener, en una cantidad pequeña, otros monómeros incorporados por polimerización, en la medida en que éstos no perjudiquen de manera digna de mención a las propiedades tales como, por ejemplo, éster dimetilico del ácido maleico, éster dibutílico del ácido fumárico, éster dietílico del ácido itacónico o estireno.

10 La preparación de copolímeros de este tipo es estado conocido de la técnica. Una pluralidad de diferentes tipos de los mismos se puede adquirir como producto comercial, por ejemplo bajo la denominación LOTADER® (Arkema; etileno/acrilato/tercomponente o bien etileno/metacrilato de glicidilo).

15 En una forma de realización preferida, la masa de moldeo de poliamida contiene en este caso los siguientes componentes:

- 1- 60 a 96,5 partes en peso de poliamida,
 2. 3 a 39,5 partes en peso de un componente de resiliencia que contiene grupos anhídrido de ácido, en donde el componente de resiliencia se elige de copolímeros de etileno/ α -olefina y copolímeros de bloques de estireno-etileno/butileno,
 - 20 3. 0,5 a 20 partes en peso de un copolímero que contiene unidades de los siguientes monómeros:
 - a) 20 a 94,5% en peso de una o varias α -olefinas con 2 a 12 átomos de C,
 - b) 5 a 79,5% en peso de uno o varios compuestos acrílicos, elegidos de
 - 25 - ácido acrílico o bien ácido metacrílico o bien sus sales,
 - ésteres de ácido acrílico o bien ácido metacrílico con un alcohol C₁ a C₁₂ que eventualmente pueden portar una función hidroxilo o epóxido libre,
 - acrilonitrilo o bien metacrilonitrilo,
 - acrilamidas o bien metacrilamidas,
 - c) 0,5 a 50% en peso de un epóxido olefínicamente insaturado, anhídrido de ácido carboxílico, imida de ácido carboxílico, oxazolona u oxazinona,
- 30 siendo 100 la suma de las partes en peso de los componentes conforme a 1., 2. y 3.

En otra forma de realización preferida, la masa de moldeo contiene en este caso:

- 35 1. 65 a 90 partes en peso y de manera particularmente preferida 70 a 85 partes en peso de poliamida,
2. 5 a 30 partes en peso, de manera particularmente preferida 6 a 25 partes en peso y de manera particularmente preferida 7 a 20 partes en peso del componente de resiliencia,
3. 0,6 a 15 partes en peso y de manera particularmente preferida 0,7 a 10 partes en peso del copolímero que contiene preferiblemente unidades de los siguientes monómeros:
 - 40 a) 30 a 80% en peso de α -olefina(s)
 - b) 7 a 70% en peso, y de manera particularmente preferida 10 a 60% en peso del o de los compuestos acrílicos,
 - c) 1 a 40% en peso y de manera particularmente preferida 5 a 30% en peso del epóxido olefínicamente insaturado, anhídrido de ácido carboxílico, imida de ácido carboxílico, oxazolona u oxazinona.

45 Como componente de resiliencia puede utilizarse, además de ello, también caucho de nitrilo (NBR) o caucho de nitrilo hidrogenado (H-NBR) que contienen eventualmente grupos funcionales. Masas de moldeo correspondientes se describen en el documento US2003/0220449 A1.

50 Otros materiales termoplásticos que pueden estar contenidos en la masa de moldeo de poliamida son, en primer término, poliolefinas. En una forma de realización tal como se describe arriba en el caso de los modificadores de la resiliencia, pueden contener grupos anhídrido de ácido y presentarse entonces eventualmente junto con un modificador de la resiliencia no funcionalizado. En otra forma de realización, están no funcionalizados y se encuentran en la masa de moldeo en combinación con un modificador de la resiliencia funcionalizado o una poliolefina funcionalizada. El término "funcionalizado" significa que los polímeros conforme al estado conocido de la técnica están provistos de grupos que pueden reaccionar con los grupos extremos de la poliamida, p. ej. grupos anhídrido de ácido, grupos carboxilo, grupos epóxido o grupos oxazolona. En este caso, se prefieren las siguientes composiciones:

55

1. 50 a 95 partes en peso de poliamida,
 2. 1 a 49 partes en peso de polioleфина funcionalizada o no funcionalizada, así como
 3. 1 a 49 partes en peso de modificador de la resiliencia funcionalizado o no funcionalizado,
- siendo 100 la suma de las partes en peso de los componentes conforme a 1., 2. y 3.

5 En el caso de la polioleфина se trata, por ejemplo, de polietileno o de polipropileno. Básicamente, puede emplearse cualquier tipo usual en el comercio. Así, entran en consideración, por ejemplo: polietileno lineal de densidad elevada, media o baja, LDPE, copolímeros de etileno y éster acrílico, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, homopolipropileno isotáctico o atáctico, copolímeros aleatorios de propeno con eteno y/o buteno-1, copolímeros de bloques de etileno y propileno y otros similares. La polioleфина puede prepararse según cualquier procedimiento conocido, por ejemplo según Ziegler-Natta, según el procedimiento de Phillips, mediante metalocenos o en los radicales. En este caso, la poliamida puede ser, por ejemplo, también PA6 y/o PA66.

15 En una posible forma de realización, la masa de moldeo contiene 1 a 25% en peso de plastificante, de manera particularmente preferida 2 a 20% en peso y especialmente de manera preferida 3 a 15% en peso.

20 Plastificantes y su empleo en poliamidas son conocidos. Una perspectiva general sobre plastificantes que son adecuados para poliamidas puede tomarse de Gächter/Müller, Kunststoffadditive, editorial C. Hanser, 2ª edición, pág. 296.

25 Compuestos habituales, adecuados como plastificantes, son, p. ej., ésteres del ácido p-hidroxibenzoico con 2 a 20 átomos de C en el componente alcohol, o amidas de ácidos arilsulfónicos con 2 a 12 átomos de C en el componente amina, preferiblemente amidas del ácido bencenosulfónico. En calidad de plastificantes entran en consideración, entre otros, éster etílico del ácido p-hidroxibenzoico, éster octílico del ácido p-hidroxibenzoico, éster i-hexadecílico del ácido p-hidroxibenzoico, n-octilamida del ácido toluenosulfónico, n-butilamida del ácido bencenosulfónico o 2-etilhexilamida del ácido bencenosulfónico.

30 Además de ello, la masa de moldeo puede contener todavía cantidades habituales de aditivos que se requieren para el ajuste de determinadas propiedades. Ejemplos de ello son pigmentos o materiales de carga tales como negro de carbono, dióxido de titanio, sulfuro de zinc, silicatos o carbonatos, fibras de refuerzo tales como, p. ej., fibras de vidrio, coadyuvantes de tratamiento tales como ceras, estearato de zinc o estearato de calcio, agentes ignífugos tales como hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio o cianurato de melamina, antioxidantes, estabilizadores UV, así como aditivos que confieren al producto propiedades antielectrostáticas o una conductividad eléctrica tales como, p. ej., fibras de carbono, fibrillas de grafito, fibras de acero inoxidable o bien negro de carbono conductor.

35 Una buena resistencia mecánica del revestimiento de poliamida se obtiene particularmente cuando la viscosidad de la masa de moldeo de poliamida aplicada a 240°C y una velocidad de cizalladura de 0,1 1/s es de al menos 2000 Pa.s, preferiblemente de al menos 2300 Pa.s, de manera particularmente preferida de al menos 3000 Pa.s, de manera especialmente preferida de al menos 5000 Pa.s y de manera muy especialmente preferida de al menos 8000 Pa.s. La viscosidad se determina en un viscosímetro de cono-placa conforme a la norma ASTM D 4440-3.

40 Una elevada viscosidad de la masa de moldeo de poliamida va acompañada, por norma general, de un elevado peso molecular de la poliamida. Una medida del peso molecular de la poliamida es la viscosidad de disolución. En el marco de la invención se prefiere que la viscosidad relativa de disolución η_{rel} de la poliamida en la masa de moldeo aplicada, medida en una disolución al 0,5% en peso en m-cresol a 23°C conforme a la norma ISO 307, sea de al menos 1,8, de manera particularmente preferida de al menos 2,0, en particular de manera preferida de al menos 2,1 y de manera muy particularmente preferida de al menos 2,2.

45 Un procedimiento conocido para la preparación de poliamidas de este tipo es la condensación posterior en fase sólida de poliamidas poco viscosas granuladas para formar poliamida muy viscosa a una temperatura que es menor que la temperatura de fusión. El procedimiento se describe, por ejemplo, en el documento CH 359 286, así como el documento US 3 821 171. Normalmente, la condensación posterior en fase sólida de poliamidas se lleva a cabo en una secadora que trabaja de forma discontinua o continua, bajo gas inerte o vacío. Este método permite la preparación de poliamidas con un peso molecular muy elevado.

50 Otra posibilidad para la preparación de poliamidas muy viscosas es la condensación posterior continua en la masa fundida con el empleo de distintos sistemas de aparatos de tornillo sinfín.

El documento WO 2006/079890 indica que masas de moldeo de poliamida muy viscosas pueden obtenerse mediante mezclado de una poliamida de alto peso molecular y de una poliamida de bajo peso molecular.

5 Además de ello, el acceso a poliamidas o bien masas de moldeo de poliamida muy viscosas es posible mediante el empleo de aditivos constituyentes; aditivos o bien procedimientos adecuados se describen, por ejemplo, en los siguientes documentos: WO 98/47940, WO 96/34909, WO 01/66633, WO 03/066704, JP-A-01/197526, JP-A-01/236238, DE-B-24 58 733, EP-A-1 329 481, EP-A-1 518 901, EP-A-1 512 710, EP-A-1 690 889, EP-A-1 690 890 y WO 00/66650.

10 Las masas de moldeo preparadas conforme al estado conocido de la técnica requieren, no obstante, por norma general, durante la extrusión, una admisión de energía eléctrica muy elevada o bien un momento de giro muy elevado, y la presión en la tobera es muy alta. Además de ello, en el caso de las elevadas fuerzas de cizalladura se manifiesta una disociación de la cadena perceptible, lo cual conduce a una disminución del peso molecular durante el tratamiento.

15 Por estos motivos, en el marco de la invención se prefiere que la masa de moldeo de poliamida sea condensada sólo durante el proceso de tratamiento con ayuda de un aditivo que aumente el peso molecular. Objeto de la invención es, por lo tanto, también el uso reivindicado de un tubo, en donde la capa extrudida a base de una masa de moldeo de poliamida fue aplicada mediante las siguientes etapas de procedimiento:

- 20 a) se habilitó una masa de moldeo de poliamida;
 b) se preparó una mezcla previa de la masa de moldeo de poliamida y del aditivo constituyente, por ejemplo de un compuesto con al menos dos unidades carbonato,
 c) la mezcla se almacenó y/o transportó eventualmente y
 25 d) la mezcla se empleó a continuación para la extrusión, teniendo lugar sólo en esta etapa la condensación.

30 Se comprobó que con este modo de adición se manifiesta durante el tratamiento un aumento significativo de la resistencia de la masa fundida, con una baja carga del motor simultánea. Por consiguiente, a pesar de una elevada viscosidad de la masa fundida se pueden obtener elevados rendimientos durante el tratamiento, de lo que resulta una mejora de la rentabilidad del proceso de preparación. El procedimiento se describe seguidamente a modo de ejemplo para el caso en que el aditivo constituyente sea un compuesto con al menos dos unidades carbonato.

35 Preferiblemente, la poliamida de partida tiene un peso molecular M_n mayor que 5000, en particular mayor que 8000. En este caso, se emplean poliamidas, cuyos grupos extremos se presenten, al menos en parte, como grupos amino. Por ejemplo, como grupos extremos amino se presentan al menos 30%, al menos 40%, al menos 50%, al menos 60%, al menos 70%, al menos 80% o al menos 90% de los grupos extremos. La preparación de poliamidas con un contenido en grupos extremo amino elevado, utilizando diaminas o poliaminas como regulador es estado conocido de la técnica. En el presente caso, en la preparación de la poliamida se emplea como regulador preferiblemente una diamina con 4 a 44 átomos de C, alifática, cicloalifática o aralifática. Diaminas adecuadas son, por ejemplo hexametildiamina, dodecetilendiamina, 2.2.4- o bien 2.4.4-trimetilhexametildiamina, 40 dodecetilendiamina, 1.4-diaminociclohexano, 1.4- o 1.3-dimetilaminociclohexano, 4.4'-diaminodieciclohexilmetano, 4.4'-diamino-3.3'-dimetildieciclohexilmetano, 4.4'-diaminodieciclohexilpropano, isoformidiamina, metaxilendiamina o paraxilendiamina.

45 En otra forma de realización preferida, en la preparación de la poliamida se emplea una poliamina como regulador y, al mismo tiempo, ramificador. Ejemplos de ellos son dietilentriamina, 1,5-diamino-3-(β -aminoetil)pentano, tris(2-aminoetil)amina, N,N-bis(2-aminoetil)-N',N'-bis[2-[bis(2-aminoetil)amino]-etil]-1,2-etandiamina, dendrímeros, así como polietileniminas, en particular polietileniminas ramificadas que se pueden obtener mediante polimerización de aziridinas (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo E20, páginas 1482-1487, editorial Georg Thieme Stuttgart, 1987) y que, por norma general, poseen la siguiente distribución de grupos amino:

50 25 a 46% de grupos amino primarios,
 30 a 45% de grupos amino secundarios y
 16 a 40% de grupos amino terciarios.

55 El compuesto con al menos dos unidades carbonato se emplea en una relación cuantitativa de 0,005 a 10% en peso, calculado en relación con la poliamida empleada. Preferiblemente, esta relación se encuentra en el intervalo de 0,01 a 5,0% en peso, de manera particularmente preferida en el intervalo de 0,05 a 3% en peso. El término

“carbonato” significa aquí éster del ácido carbónico, en particular con fenoles o alcoholes.

5 El compuesto con al menos dos unidades carbonato puede ser de bajo peso molecular, oligómero o polímero. Puede consistir por completo en unidades carbonato o puede presentar además otras unidades. Éstas son, preferiblemente, unidades de oligo- o poli-amida-, -éster, -éter, -éter-éster-amida o -éter-amida. Compuestos de este tipo pueden prepararse mediante procedimientos de oligomerización o polimerización conocidos o bien mediante reacciones análogas a polímeros.

10 En una forma de realización preferida, en el caso del compuesto con al menos dos unidades carbonato se trata de un policarbonato, por ejemplo a base de bisfenol A, o bien de un copolímero de bloques que contiene un bloque de policarbonato de este tipo.

15 La incorporación dosificada del compuesto utilizado como aditivo con al menos dos unidades carbonato en forma de una tanda patrón posibilita una dosificación más precisa del aditivo, dado que se utilizan cantidades mayores. Además, se comprobó que mediante el uso de una tanda patrón se consigue una calidad del producto extrudido mejorada. La tanda patrón comprende como material de la matriz preferiblemente la poliamida, la cual se condensa también en el procedimiento de acuerdo con la invención, o una poliamida compatible con la misma, pero también poliamidas incompatibles pueden experimentar, bajo las condiciones de reacción, una unión parcial a la poliamida a condensar, lo cual determina una compatibilización. La poliamida utilizada como material de la matriz en la tanda patrón tiene preferiblemente un peso molecular M_n mayor que 5000 y, en particular, mayor que 8000. En este caso, se prefieren aquellas poliamidas cuyos grupos extremos se presenten predominantemente como grupos ácido carboxílico. Por ejemplo, al menos el 80%, al menos el 90% o al menos el 95% de los grupos extremos se presentan como grupos ácido. Alternativamente a ello, pueden utilizarse poliéter-amidas, cuyos grupos extremos se presentan predominantemente como grupos amino; de este modo se consigue una estabilidad frente a la hidrólisis mejorada.

20 25 30 La concentración del compuesto con al menos dos unidades carbonato en la tanda patrón, asciende preferiblemente a 0,15 hasta 50% en peso, de manera particularmente preferida a 0,2 hasta 25% en peso, y de manera particularmente preferida a 0,3 hasta 15% en peso. La preparación de una tanda patrón de este tipo tiene lugar de la manera habitual y conocida por el experto en la materia.

Compuestos adecuados con al menos dos unidades carbonato así como tandas maestras adecuadas se describen ampliamente en el documento WO 00/66650, al que se hace aquí expresa referencia.

35 La invención se puede aplicar a poliamidas que, condicionado por la preparación, contienen al menos 5 ppm de fósforo en forma de un compuesto de carácter ácido. En este caso, a la masa de moldeo de poliamida se añade, antes de la mezclado o durante la mezclado, 0,001 a 10% en peso, referido a la poliamida, de una sal de un ácido débil. Sales adecuadas se dan a conocer en el documento DE-A 103 37 707, al que se hace con ello expresa referencia.

40 Sin embargo, la invención es igualmente bien aplicable en el caso de poliamidas que, condicionadas por la preparación, contengan menos de 5 ppm de fósforo o incluso nada de fósforo en forma de un compuesto de carácter ácido. En este caso puede, pero no tiene por qué añadirse la correspondiente sal de un ácido débil.

45 50 55 El compuesto con al menos dos unidades carbonato se añade como tal o como tanda patrón sólo después de la mezclado, es decir, sólo después de la preparación de la masa de moldeo de poliamida, pero a lo más tardar durante el tratamiento. Preferiblemente, en el caso del tratamiento, la poliamida a condensar o bien la masa de moldeo de poliamida a condensar se mezcla como granulado con el granulado o polvo del compuesto con al menos dos unidades carbonato o la correspondiente tanda patrón. Sin embargo, también puede prepararse una mezcla de granulado de la masa de moldeo de poliamida ya mezclada con el compuesto con al menos dos unidades carbonato o bien la tanda patrón, a continuación transportarse o almacenarse y, después, elaborarse. De manera correspondiente, naturalmente también se puede proceder con mezclas de polvos. Lo decisivo es que la mezcla se funda sólo durante el tratamiento. Es aconsejable una mezclado a fondo de la masa fundida durante el tratamiento. La tanda patrón puede, sin embargo, aportarse dosificadamente igual de bien, también como corriente de masa fundida con ayuda de una extrusora puesta a disposición, en la masa fundida de la masa de moldeo de poliamida a elaborar y luego incorporarse a fondo por mezclado; las etapas b) y d) del procedimiento coinciden entonces.

En lugar del compuesto con al menos dos unidades carbonato puede emplearse también cualquier otro aditivo constituyente adecuado, por ejemplo uno que esté dado a conocer en la bibliografía arriba mencionada. Relaciones cuantitativas adecuadas son en este caso también 0,005 a 10% en peso, calculadas en la relación a la poliamida empleada, preferiblemente 0,01 a 5,0% en peso, de manera particularmente preferida 0,05 a 3% en peso.

5 La capa de poliamida aplicada debe tener al menos un grosor tal que pueda ser creada como capa cerrada bajo las condiciones de la aplicación. El grosor de capa asciende a al menos 1,0 mm, preferiblemente a al menos 1,2 mm, y de manera especialmente preferida a al menos 1,4 mm.

10 Habitualmente, se han acreditado grosores de capa de hasta aproximadamente 6 mm, preferiblemente de hasta aproximadamente 5 mm, de manera particularmente preferida de hasta aproximadamente 4 mm y, de manera particularmente preferida de hasta aproximadamente 3 mm. En caso necesario, la capa puede elegirse, sin embargo, también con un mayor grosor.

15 La capa de poliamida puede aplicarse directamente sobre la superficie metálica. En general, entre la superficie metálica y la capa de poliamida se encuentra, sin embargo, al menos otra capa. Por ejemplo, puede tratarse de las siguientes capas:

- una capa de material cerámico, por ejemplo conforme al documento WO 03/093374;
- 20 - una capa de imprimación, por ejemplo a base de resina epoxídica (documento US 5 580 659) o una mezcla basada en agua a base de resina epoxídica y látex de poliácrlato (documento WO 00/04106);
- una capa a base de una poliolefina que porta grupos funcionales. En calidad de grupos funcionales entran en consideración, por ejemplo, grupos carboxilo o grupos anhídrido de ácido (documento WO 02/094922), grupos epoxi o grupos alcoxisilano (documento EP-A-0 346 101). La capa de poliolefina puede estar
- 25 también esponjada. La poliolefina es preferiblemente polietileno o polipropileno;
- un inductor de la adherencia de distinta composición, el cual debe garantizar que en el caso de una solicitud mecánica no se perjudique la unión de la capa de poliamida y del material de fondo;
- un refuerzo textil en forma de tejido o esterilla, por ejemplo de fibras de vidrio o fibras de aramida (Kevlar).

30 Disposiciones de capa preferida son las siguientes:
 metal / capa de material cerámico / capa de poliamida;
 metal / capa de material cerámico / capa de imprimación / capa de poliamida;
 metal / capa de material cerámico / capa de imprimación / inductor de adherencia / capa de poliamida;
 metal / capa de imprimación / capa de poliamida;
 35 metal / capa de imprimación / inductor de adherencia / capa de poliamida;
 metal / capa de imprimación / capa de poliolefina / capa de poliamida.

En cualquiera de estos casos, hacia el exterior a la capa de poliamida se le puede agregar al menos otra capa, por ejemplo un revestimiento para el aislamiento térmico.

40 Una eventual capa de material cerámico, capa de imprimación y/o capa de poliolefina se aplica sobre el tubo según cualquier procedimiento arbitrario. Procedimientos adecuados son estado conocido de la técnica.

45 La capa de poliamida se aplica tal como también es estado conocido de la técnica para la capa de poliolefina, por ejemplo mediante extrusión tubular o por bobinado. En una posible variante, la capa de poliamida puede crearse y aplicarse junto con una capa de poliolefina asimismo a aplicar, o bien una capa de inductor de adherencia mediante coextrusión de una asociación de varias capas.

50 La extrusión tubular y la extrusión por bobinado son procedimientos de revestimiento acreditados desde hace tiempo para tubos. Estos procedimientos se describen con mayor detalle en Stahlrohr-Handbuch, 12ª edición, págs.. 392-409, editorial Vulkan Essen, 1995. En el documento DE 10 2005 007 034 A1 se dan a conocer masas de moldeo de poliamida correspondientes aplicadas mediante extrusión, así como tuberías de costa afuera revestidas.

55 El diámetro externo del tubo metálico asciende preferiblemente al menos a 25 mm y como máximo a 1000 mm y, de manera particularmente preferida, al menos a 32 mm y como máximo a 820 o bien 650 mm.

Las piezas individuales del tubo se unen conforme a la finalidad para formar una tubería. En el caso del método de

bobinado, éste tiene lugar en tierra firme. La tubería unida es enrollada a continuación sobre una bobina y es transportada con un buque al lugar de la obra, y eventualmente es instalada directamente. La tubería se puede fabricar y tender, sin embargo, también según el método J-Lay o el método S-Lay.

- 5 La tubería en cuestión puede ser una tubería de producción, una tubería de subida, una tubería de producto, una tubería distribuidora, una tubería de suministro o una tubería de transporte. Sirve, por ejemplo, para el transporte de gas, aire, aceites tales como, por ejemplo, aceite bruto, aceite ligero o aceite pesado, combustibles tales como, por ejemplo, queroseno o Diesel, productos químicos del petróleo, salmuera o medios abrasivos.
- 10 En virtud de la elevada resistencia mecánica, de las buenas propiedades de abrasión de la elevada resistencia al rayado así como del grosor óptimo de la capa de capa de poliamida aplicada, se puede garantizar conforme a la invención al mismo tiempo tanto una buena protección frente a la corrosión como la resistencia de la envoltura externa requerida para el método de tendido elegido.
- 15 La tubería de acuerdo con la invención se distingue frente a las tuberías fabricadas según el estado conocido de la técnica, por una duración claramente prolongada.

REIVINDICACIONES

5 1.- Uso de un conducto metálico revestido para la fabricación de una tubería tendida en agua, en donde, condicionado por el procedimiento de tendido elegido, el revestimiento está expuesto, en el transcurso del tendido, a una sollicitación de presión cizallante y/o a una sollicitación de flexión, con la condición de que el conducto esté revestido con una capa extrudida, de al menos 1,0 mm de grosor, a base de una masa de moldeo de poliamida, caracterizado por que la tubería está enrollada para el transporte y es desenrollada antes o durante el tendido, o la tubería es tendida según el método J-Lay o el método S-Lay y, en donde, además, la viscosidad de la masa de moldeo de poliamida extrudida a 240°C y una velocidad de cizalladura de 0,1 1/s conforme a la norma ASTM 10 D4440-3 asciende al menos a 2000 Pa.s.

15 2.- Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que entre el conducto metálico y la capa a base de la masa de moldeo de poliamida se encuentran una o varias capas adicionales, las cuales se eligen del grupo

- capa de material cerámico
- capa de imprimación
- capa a base de una poliolefina que porta grupos funcionales
- capa inductora de adherencia de composición diferente y
- refuerzo textil en forma de tejido o esterillas.

20 3.- Uso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el diámetro externo del tubo de metal es de 25 a 1000 mm.

25 4.- Uso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la viscosidad relativa de disolución η_{rel} de la poliamida en la masa de moldeo extrudida conforme a la norma ISO 307 asciende a al menos 1,8.

30 5.- Uso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa extrudida a base de la masa de moldeo de poliamida se aplicó mediante las siguientes etapas de procedimiento:

- a) se habilitó una masa de moldeo de poliamida,
- b) se preparó una mezcla previa de la masa de moldeo de poliamida y del aditivo constituyente,
- c) eventualmente, la mezcla se almacenó y/o transportó, y
- d) la mezcla se empleó a continuación para la extrusión, teniendo lugar la condensación sólo en esta etapa.

35 6.- Uso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el aditivo constituyente es un compuesto con al menos dos unidades carbonato.