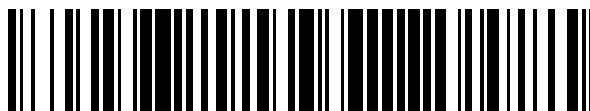


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 455 977**

51 Int. Cl.:

B32B 1/08 (2006.01)

B32B 27/28 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

F16L 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2011 E 11710460 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2014 EP 2558284**

54 Título: **Tubo flexible que tiene una estructura de múltiples capas**

30 Prioridad:

13.04.2010 DE 102010003909

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

16.04.2014

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**KUHMAN, KARL;
DOWE, ANDREAS y
GÖRING, RAINER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 455 977 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

Tubo flexible que tiene una estructura de múltiples capas

5 Un objeto del presente invento es un tubo flexible que tiene una estructura de múltiples capas con capas no unidas. En lo sucesivo, por motivos de sencillez y de modo correspondiente a la nomenclatura inglesa, éste se designará como "Unbonded Flexible Pipe" y en el idioma español como tubo flexible no unido. Un tubo de este tipo opone una alta resistencia a la difusión de gases desde un fluido transportado y por lo tanto se puede emplear con especial ventaja para el transporte de petróleo crudo, gas natural, metanol, CO₂ y materiales similares.

10 Los tubos flexibles no unidos son, como tales, estado de la técnica. Los tubos de este tipo contienen un revestimiento interno, usualmente en la forma de un tubo de material sintético, como una barrera contra la salida del fluido transportado, así como una o varias capas de armadura situadas en la cara exterior de este revestimiento interno. El tubo flexible no unido puede contener unas capas adicionales, por ejemplo una o varias capas de armadura situadas en la cara interna del revestimiento interno, con el fin de impedir el desplome del revestimiento interno en el caso de una alta presión externa. Una tal armadura interna es designada usualmente como carcasa. Además de esto, puede estar contenida una envoltura externa, con el fin de prever una barrera contra la penetración de un líquido procedente del entorno exterior en las capas de armadura o en otras capas funcionales poliméricas o metálicas situadas en el interior.

20 Unos típicos tubos flexibles no unidos se describen por ejemplo en el documento de solicitud de patente internacional WO 01/61232, y en los documentos de patente de los EE.UU. US 6 123 114 y US 6 085 799; ellos son caracterizados con más detalle, además de esto, en la cita API Recommended Practice 17B, "Recommended Practice for Flexible Pipe" [Práctica recomendada para un tubo flexible], 3ª edición, Marzo de 2002 así como en la cita API Specification 17J, "Specification for Unbonded Flexible Pipe" [Especificación para un tubo flexible no unido], 2ª edición, Noviembre de 1999.

30 La expresión "unbonded = no unido" significa en este contexto que por lo menos dos de las capas, incluyendo a las capas de armadura y a las capas de material sintético, no están unidas constructivamente entre sí. En la práctica, el tubo contiene por lo menos dos capas de armadura, que a lo largo de la longitud del tubo no están unidas entre sí ni directa ni indirectamente, es decir a través de otras capas. De esta manera el tubo se hace plegable y lo suficientemente flexible como para enrollarlo para finalidades de transporte.

35 Tales tubos flexibles no unidos se emplean en diferentes formas de realización en usos en alta mar (offshore) así como en diferentes usos en tierra (onshore) para el transporte de líquidos, gases, lodos y suspensiones. Ellos se pueden emplear por ejemplo para el transporte de fluidos allí donde exista a lo largo de toda la longitud del tubo una presión de agua muy alta o muy diferente, por ejemplo en la forma de conducciones ascendentes, que discurren desde el fondo del mar hacia arriba hasta una instalación situada en o cerca de la superficie del mar, y además en general como unos tubos para el transporte de líquidos o gases entre diferentes instalaciones, como unos tubos que están colocados a una gran profundidad sobre el fondo del mar, o como unos tubos colocados entre unas instalaciones situadas cerca de la superficie del mar.

45 En los habituales tubos flexibles, la capa de armadura o las capas de armadura se componen en la mayor parte de los casos a base de alambres de acero, perfiles de acero o flejes de acero dispuestos en forma de espiral, pudiendo las capas individuales estar estructuradas con diferentes ángulos de enrollamiento en relación con el eje del tubo. Hay junto a esto también unas formas de realización, en cuyos casos por lo menos una capa de armadura o respectivamente todas las capas de armadura se compone(n) a base de fibras, por ejemplo a base de fibras de vidrio, por ejemplo en la forma de haces de fibras o tejidos de fibras, que por regla general están empotrados en una matriz polimérica.

50 El revestimiento interno se compone en el estado de la técnica usualmente a base de una poliolefina, tal como un polietileno, que también se puede haber reticulado, a base de una poliamida tal como una PA11 o PA12, o a base de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF).

55 Un polietileno tiene la desventaja, de hincharse fuertemente al entrar en contacto con petróleo crudo o gas natural y luego de experimentar viscofluencia. Además de esto, el medio no polar transportado permea y penetra fuertemente a través de la pared de polietileno hacia fuera. Por este motivo, el polietileno, por regla general, no se emplea para unas conducciones que están en contacto directo con unas corrientes de producto, sino que se emplea predominantemente para las denominadas conducciones destinadas a la inyección de agua.

60 Unas poliamidas, tales como una PA11 o PA12, son muy bien apropiadas, a causa de sus muy buenas propiedades mecánicas, de la excelente estabilidad frente a los hidrocarburos y del hinchamiento solamente pequeño, como un material para el revestimiento interno. La idoneidad especial de las poliamidas fue descrita detalladamente en la publicación OTC 5231 "Improved Thermoplastic materials for Offshore Flexible Pipes" [Materiales termoplásticos mejorados para tubos flexibles usados en alta mar]. Ellas, sin embargo, se pueden emplear solamente hasta como máximo aproximadamente 70°C, puesto que a unas temperaturas más altas se inicia una creciente hidrólisis

provocada por el agua de proceso que está contenida en el petróleo crudo o respectivamente en el gas natural. Por medio de esta hidrólisis, el peso molecular de la poliamida se disminuirá tan fuertemente, que las propiedades mecánicas se empeorarán considerablemente y el tubo finalmente fallará. Un detallado modo de proceder de ensayo para la determinación de las propiedades de hidrólisis se ha descrito en la cita API 17TR2 para una PA11 y se puede usar de igual manera para una PA12.

Un PVDF se emplea hasta como máximo 130 °C. A unas temperaturas situadas por encima de 130 °C hay que contar, sin embargo, con una formación de ampollas (en inglés blistering) y una microespumación (en inglés microfoaming). Un PVDF se hincha fuertemente en particular en CO₂ hiper crítico hasta por ejemplo un 25 %; la formación de ampollas, que aparece al producirse una disminución de la presión, resulta a partir de la buena barrera contra la penetración y permeación, lo que significa lo mismo que una mala difusión. En tal caso aparece dentro de la capa una desorción local de los gases, siendo superada la resistencia de cohesión del material.

En conjunto, en el caso de unas temperaturas no demasiado altas, una poliamida, en particular unas PA11 y PA12, se ha(n) impuesto como un material para el revestimiento interno; una adecuada composición se describe por ejemplo en el documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2003/220449 A1. Sin embargo, en este contexto la tendencia a la hidrólisis de la poliamida y la escasa durabilidad que resulta a partir de ella, son desventajas a unas temperaturas de servicio más altas. Sería deseable tener a disposición un revestimiento interno que tenga por ejemplo la forma de un tubo, que posea las ventajosas propiedades de la poliamida, en cuyo caso, sin embargo, se haya disminuido fuertemente la hidrólisis de la poliamida, de manera tal que se prolongue manifiestamente la durabilidad del tubo flexible no unido.

En el documento US 6.455.118 se describe un tubo flexible no unido con un revestimiento interno de dos capas, pudiendo la capa interna, que está en contacto directo con el fluido, ser de una poliolefina o un polímero fluorado, mientras que la capa externa puede ser de una PA11 o una PA12. Una tal disposición de las capas no resuelve sin embargo satisfactoriamente el problema de la hidrólisis: Una capa interna de un polímero fluorado no es ninguna barrera contra el agua suficientemente buena; en particular a unas elevadas temperaturas de servicio tiene lugar todavía una considerable hidrólisis de la poliamida. Una capa interna de una poliolefina podría ciertamente ser posiblemente apropiada, para resolver el problema de la hidrólisis, pero la poliolefina se hincha con unos medios no polares, tales como un petróleo crudo, tan fuertemente, que a unas temperaturas más altas ya no está garantizada la integridad de esta capa.

El documento de solicitud de patente europea EP 1 217279 A1 divulga un tubo flexible que tiene un revestimiento interno constituido sobre la base de una capa interna de un polímero fluorado, de una capa intermedia de un pegamento fluorado y de una capa externa de una poliamida.

De manera sorprendente, el problema de la descomposición por hidrólisis de la poliamida pudo ser resuelto mediante el recurso de que el revestimiento interno está estructurado por lo menos a base de tres capas, presentándose la disposición de capas de poliamida / poliolefina / polímero fluorado.

Como consecuencia de ello, un objeto del invento es un tubo flexible no unido, que posee un revestimiento interno, que contiene la siguiente disposición de las capas:

- a) una capa más interna a base de una masa de moldeo constituida sobre la base de un polímero fluorado,
- b) una capa intermedia a base de una masa de moldeo constituida sobre la base de un polímero olefínico, que se selecciona entre el conjunto formado por: un polietileno, un polipropileno isotáctico, un polipropileno sindiotáctico y un poliestireno sindiotáctico,
- c) una capa externa a base de una masa de moldeo constituida sobre la base de una poliamida.

En una posible forma de realización las capas a), b) y c) se suceden directamente unas a otras. En este caso el polímero olefínico puede estar funcionalizado con grupos polares, por ejemplo con grupos de anhídridos de ácidos, con el fin de conseguir una adherencia a las capas contiguas. En otras posibles formas de realización, entre las capas de acuerdo con a) y b) y/o entre las capas de acuerdo con b) y c) se encuentra una capa mediadora de adherencia. Unos apropiados agentes mediadores de adherencia son conocidos por un experto en la especialidad; por ejemplo son unas poliolefinas injertadas con anhídrido de ácido maleico, Unos terpolímeros de etileno, metacrilato de metilo y anhídrido de ácido maleico o unos copolímeros de injerto que contienen una poli(etilenimina) son adecuados como agentes mediadores de adherencia. Una cierta adhesión inicial facilita el montaje del tubo flexible no unido; pero para el servicio no es indispensablemente necesaria sin embargo una adhesión entre capas. Si durante el servicio se acumulasen gases entre capas no unidas, éstos pueden ser desviados mediante unas apropiadas medidas constructivas.

En una posible forma de realización, por la cara interior del revestimiento interno se encuentra una carcasa. Tales carcasas y su realización son estado de la técnica. En otra posible forma de realización, el tubo flexible no unido no tiene ninguna carcasa, sobre todo cuando no se debe de funcionar a altas presiones.

El tubo flexible no unido contiene, además de esto, situadas por la cara exterior del revestimiento interno, una o varias capas de armadura, que usualmente se componen a base de alambres de acero, perfiles de acero o flejes de acero dispuestos en forma de espiral. La realización de estas capas de armadura es estado de la técnica. De manera preferida, por lo menos una de estas capas de armadura está constituida de tal modo que ella soporta la presión interna, y por lo menos otra de estas capas de armadura está constituida de tal modo que ella soporta fuerzas de tracción. A la capa de armadura o respectivamente a las capas de armadura le(s) puede seguir una envoltura externa, que tiene usualmente la forma de un tubo o de una manguera constituida a base de una masa de moldeo termoplástica o de un elastómero.

El polímero fluorado utilizado para la capa de acuerdo con a) puede ser por ejemplo un poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un copolímero de etileno y tetrafluoroetileno (ETFE), un ETFE (por ejemplo un EFEP) modificado con ayuda de un tercomponente tal como por ejemplo propeno, hexafluoropropeno, fluoruro de vinilo o fluoruro de vinilideno, un copolímero de etileno y clorotrifluoroetileno (E-CTFE), un poli(clorotrifluoroetileno) (PCTFE), un copolímero de tetrafluoroetileno, hexafluoropropeno y fluoruro de vinilideno (THV), un copolímero de tetrafluoroetileno y hexafluoropropeno (FEP) o un copolímero de tetrafluoroetileno y perfluoroalquil-vinil-éter (PFA).

El polímero olefínico utilizado para la capa de acuerdo con b) puede ser en primer término un polietileno, en particular un polietileno de alta densidad (HDPE), o un polipropileno isotáctico o sindiotáctico. El polietileno está de manera preferida reticulado, usualmente o bien por medio de una reacción con unos agentes iniciadores por radicales o por medio de una reticulación de grupos sililo injertados sobre él. El polipropileno puede ser un homo- o copolímero, por ejemplo con etileno o 1-buteno como comonomero, pudiéndose utilizar unos copolímeros tanto aleatorios como también de bloques. Además de esto, el polipropileno puede haber sido modificado para ser tenaz a los golpes, por ejemplo, correspondiendo al estado de la técnica, por medio de un caucho de etileno y propileno (EPM) o un EPDM. El poliestireno sindiotáctico, utilizable asimismo de acuerdo con el invento, puede ser preparado de una manera conocida mediante una polimerización de estireno catalizada por un metaloceno.

Las masas de moldeo de las capas de acuerdo con a) y b) pueden contener los usuales materiales auxiliares y aditivos. La proporción del polímero fluorado o respectivamente del polímero olefínico es por lo menos de 50 % en peso, de manera preferida de por lo menos 60 % en peso, de manera especialmente preferida de por lo menos 70 % en peso, de manera particularmente preferida de por lo menos 80 % en peso y de manera muy especialmente preferida de por lo menos 90 % en peso.

La poliamida se puede preparar a partir de una combinación de una diamina y un ácido dicarboxílico, a partir de un ácido ω -amino-carboxílico o de la correspondiente lactama. Fundamentalmente, se puede utilizar cualquier poliamida, por ejemplo una PA6, una PA66 o unas copoliamidas constituidas sobre esta base con unas unidades, que se derivan de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico (designadas por lo general como PPA) así como una PA9T y una PA10T y sus mezclas preparadas (en inglés blends) con otras poliamidas. En una preferida forma de realización, las unidades de monómeros de la poliamida contienen en promedio por lo menos 8, por lo menos 9 o respectivamente por lo menos 10 átomos de C. En el caso de unas mezclas de lactamas, se considera aquí la media aritmética. En el caso de una combinación de una diamina y de un ácido dicarboxílico, la media aritmética de los átomos de C de la diamina y del ácido dicarboxílico en esta preferida forma de realización debe ser de por lo menos 8, de por lo menos 9 o respectivamente de por lo menos 10. Unas apropiadas poliamidas son por ejemplo: una PA610 (que se puede preparar a partir de hexametildiamina [con 6 átomos de C] y de ácido sebáico [con 10 átomos de C], la media de los átomos de C en las unidades de monómeros es aquí por consiguiente de 8), una PA88 (que se puede preparar a partir de octametildiamina y ácido 1,8 octanodioico), una PA8 (que se puede preparar a partir de caprolactama), y unas 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 de la técnica. Evidentemente, se pueden emplear unas copoliamidas que se basan en éstas, pudiéndose utilizar en común eventualmente también unos monómeros tales como la caprolactama.

La poliamida puede ser también una poli(éter-amida). Unas poli(éter-amidas) son conocidas en principio p.ej. a partir del documento de publicación de solicitud de patente alemana para llamamiento a oposiciones DE-OS 30 06 961. Ellas contienen como comonomero una poli(éter-diamina). Unas apropiadas poli(éter-diaminas) son accesibles por conversión de los correspondientes poli(éter-dioles) mediante una aminación en condiciones reductoras o mediante un acoplamiento con acrilonitrilo con una subsiguiente hidrogenación (p.ej. véanse los documentos EP-A-0 434 244 y EP-A-0 296 852). Ellas poseen por regla general una masa molecular media numérica de 230 hasta 4.000; su proporción en la poli(éter-amida) es de manera preferida de 5 hasta 50 % en peso.

Unas poli(éter-diaminas) comercialmente disponibles que parten del propilenglicol son obtenibles comercialmente como tipos de JEFFAMIN[®] D de la entidad Huntsman. Fundamentalmente son bien adecuadas también unas poli(éter-diaminas) que parten del 1.4-butanodiol o 1.3-butanodiol, o unas poli(éter-diaminas) constituidas de modo mixto, por ejemplo con una distribución estadística o por bloques de las unidades que proceden de los dioles.

Asimismo se pueden utilizar también unas mezclas de diferentes poliamidas, presuponiendo que haya una suficiente compatibilidad. Unas combinaciones de poliamidas compatibles son conocidas por un experto en la especialidad; por

ejemplo se han de exponer aquí las combinaciones de PA12/PA1012, PA12/PA1212, PA612/PA12, PA613/PA12, PA1014/PA12 y PA610/PA12 así como unas correspondientes combinaciones con una PA11. En el caso de que haya dudas, se pueden determinar unas combinaciones compatibles mediante ensayos rutinarios.

5 En una posible forma de realización, se utiliza una mezcla de 30 hasta 99 % en peso, de manera preferida de 40 hasta 98 % en peso y de manera especialmente preferida de 50 hasta 96 % en peso de una poliamida en el sentido más estrecho, así como de 1 hasta 70 % en peso, de manera preferida de 2 hasta 60 % en peso y de manera especialmente preferida de 4 hasta 50 % en peso de una poli(éter-amida).

10 Junto a una poliamida, la masa de moldeo puede contener otros componentes tales como p.ej. agentes modificadores de la tenacidad a los golpes, otros materiales termoplásticos, agentes plastificantes y otros usuales materiales aditivos. Se necesita solamente que la poliamida forme la matriz de la masa de moldeo.

Unos apropiados agentes modificadores de la tenacidad a los golpes son por ejemplo unos copolímeros de etileno y α -olefinas, que de manera preferida se seleccionan entre

15 a) copolímeros de etileno y α -olefinas de C_3 hasta C_{12} con 20 hasta 96, de manera preferida con 25 hasta 85 % en peso de etileno. Como α -olefina de C_3 hasta C_{12} se emplea por ejemplo propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-dodeceno. Típicos ejemplos de éstos son un caucho de etileno y propileno así como un LLDPE y un VLDPE.

20 b) terpolímeros de etileno, α -olefinas de C_3 hasta C_{12} y un dieno no conjugado con 20 hasta 96, de manera preferida con 25 hasta 85 % en peso de etileno y hasta como máximo por ejemplo 10 % en peso de un dieno no conjugado tal como biciclo(2.2.1)heptadieno, hexadieno-1.4, dicitlopentadieno o 5-etiliden-norborneno. Como α -olefina de C_3 hasta C_{12} son asimismo apropiados por ejemplo propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-dodeceno.

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

30 Otros apropiados agentes modificadores de la tenacidad a los golpes son unos copolímeros de bloques de estireno, y etileno/butileno. En este caso se emplean de manera preferida unos copolímeros de bloques de estireno y etileno/butileno (SEBS), que son obtenibles por hidrogenación de unos copolímeros de bloques de estireno, butadieno y estireno. Sin embargo, se pueden utilizar también unos sistemas de dos bloques (SEB) o unos sistemas de múltiples bloques. Tales copolímeros de bloques son estado de la técnica.

35 Estos agentes modificadores de la tenacidad a los golpes contienen de manera preferida unos grupos de anhídridos de ácidos, que de una manera conocida se introducen mediante una reacción térmica o iniciada por radicales del polímero de la cadena principal con un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado, con un ácido dicarboxílico insaturado o con un éster monoalquílico de ácido dicarboxílico insaturado en una concentración, que es suficiente para una buena fijación a la poliamida. Unos apropiados reaccionantes son por ejemplo el ácido maleico, el anhídrido de ácido maleico, el éster monobutílico de ácido maleico, el ácido fumárico, el anhídrido de ácido citracónico, el ácido aconítico o el anhídrido de ácido itacónico. De esta manera se injerta de manera preferida de 0,1 hasta 4 % en peso de un anhídrido insaturado sobre el agente modificador de la tenacidad a los golpes. De acuerdo con el estado de la técnica, el anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado o su compuesto precursor se puede injertar también en común con otro monómero insaturado tal como por ejemplo estireno, α -metil-estireno o indeno.

Otros apropiados agentes modificadores de la tenacidad a los golpes son unos copolímeros, que contienen unas unidades de los siguientes monómeros:

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

Este copolímero se compone por ejemplo a base de los siguientes monómeros, no siendo exhaustiva esta enumeración:

60 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+} como ion de signo contrario; 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-etil-hexilo, 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-etil-hexilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de 4-hidroxi-butilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, N-metil-acrilamida, N,N-dimetil-acrilamida, N-etil-acrilamida, N-hidroxietil-acrilamida, N-propil-acrilamida, N-butil-acrilamida, N-(2-etil-hexil)-acrilamida, metacrilamida, N-metil-metacrilamida, N,N-dimetil-metacrilamida, N-etil-metacrilamida, N-hidroxietil-metacrilamida, N-propil-metacrilamida, N-butil-metacrilamida, N,N-dibutil-metacrilamida, N-(2-etil-hexil)-metacrilamida;

c) vinil-oxirano, alil-oxirano, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido aconítico, anhídrido de ácido itacónico, además los ácidos dicarboxílicos que resultan a partir de estos anhídridos por reacción con agua; maleinimida, N-metil-maleinimida, N-etil-maleinimida, N-butil-maleinimida, N-fenil-maleinimida, imida de ácido aconítico, N-metil-imida de ácido aconítico, N-fenil-imida de ácido aconítico, imida de ácido itacónico, N-metil-imida de ácido itacónico, N-fenil-imida de ácido itacónico, N-acriloil-caprolactama, N-metacriloil-caprolactama, N-acriloil-lauro lactama, N-metacriloil-lauro lactama, vinil-oxazolina, Isopropenil-oxazolina, alil-oxazolina, vinil-oxazinona o Isopropenil-oxazinona.

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

- a) de 20 hasta 94,5 % en peso de una o varias α -olefinas con 2 hasta 12 átomos de C,
 b) de 0 hasta 79,5 % en peso de uno o varios compuestos acrílicos, que se seleccionan entre
 - ácido acrílico o respectivamente ácido metacrílico o respectivamente sus sales,
 - ésteres de ácido acrílico o respectivamente de ácido metacrílico con un alcohol de C₁- hasta C₁₂,
 - acrilonitrilo o respectivamente metacrilonitrilo,
 - acrilamidas o respectivamente metacrilamidas
 c) de 0,5 hasta 80 % en peso de un éster de ácido acrílico o de ácido metacrílico, que contiene un grupo de epóxido,
 dando la suma de b) y c) por lo menos 5,5 % en peso.

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

La preparación de tales copolímeros es estado de la técnica. Un gran número de diferentes tipos es obtenible como un producto comercial, por ejemplo bajo la denominación LOTADER® (Arkema; etileno / acrilato / un tercomponente o respectivamente etileno / metacrilato de glicidilo).

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

1. de 60 hasta 96,5 partes en peso de una poliamida,
2. de 3 hasta 39,5 partes en peso de un componente de tenacidad al impacto, que contiene grupos de anhídridos de ácidos, estando seleccionado el componente de tenacidad al impacto a partir de copolímeros de etileno y α -olefinas y copolímeros de bloques de estireno y etileno/butileno,
3. de 0,5 hasta 20 partes en peso de un copolímero, que contiene unas unidades de los siguientes monómeros:
 - a) de 20 hasta 94,5 % en peso de una o varias α -olefinas con 2 hasta 12 átomos de C,
 - b) de 5 hasta 79,5 % en peso de uno o varios compuestos acrílicos, que se seleccionan entre
 - ácido acrílico o respectivamente ácido metacrílico o respectivamente sus sales,
 - ésteres de ácido acrílico o respectivamente de ácido metacrílico con un alcohol de C₁ hasta C₁₂,
 - acrilonitrilo o respectivamente metacrilonitrilo,
 - acrilamidas o respectivamente metacrilamidas
 c) de 0,5 hasta 50 % en peso de un epóxido, de un anhídrido de ácido carboxílico o de una imida de ácido carboxílico olefínicamente insaturado/a, o de una oxazolina u oxazinona,

siendo de 100 la suma de las partes en peso de los componentes de acuerdo con 1., 2. y 3.

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

1. de 65 hasta 90 partes en peso y de manera especialmente preferida de 70 hasta 85 partes en peso de una poliamida,
2. de 5 hasta 30 partes en peso, de manera especialmente preferida de 6 hasta 25 partes en peso y de manera particularmente preferida de 7 hasta 20 partes en peso del componente de tenacidad al impacto,
3. de 0,6 hasta 15 partes en peso y de manera especialmente preferida de 0,7 hasta 10 partes en peso del copolímero, que de manera preferida contiene unas unidades de los siguientes monómeros:
 - a) de 30 hasta 80 % en peso de una o varias α -olefina(s),

- b) de 7 hasta 70 % en peso y de manera especialmente preferida de 10 hasta 60 % en peso del (de los) compuesto(s) vinílico(s),
 c) de 1 hasta 40 % en peso y de manera especialmente preferida de 5 hasta 30 % en peso del epóxido, del anhídrido de ácido carboxílico o de la imida de ácido carboxílico olefinicamente insaturado/a, o de la oxazolona u oxazinona.

Como componente de tenacidad al impacto puede utilizarse además de esto también un caucho de nitrilo (NBR) o un caucho de nitrilo hidrogenado (H-NBR), que eventualmente contiene grupos funcionales. Unas correspondientes masas de moldeo se describen en el documento US2003/0220449A1

Otros materiales termoplásticos, que pueden estar contenidos en la masa de moldeo de poliamida, son en primer término unas poliolefinas. Ellas, en una forma de realización, como se ha descrito más arriba con ocasión de los agentes modificadores de la tenacidad a los golpes, pueden contener unos grupos de anhídridos de ácidos y entonces están presentes eventualmente en común con un agente modificador de la tenacidad a los golpes no funcionalizado. En otra forma de realización, ellos no están funcionalizados y están presentes en la masa de moldeo en combinación con un agente modificador de la tenacidad a los golpes funcionalizado o con una poliolefina funcionalizada. El concepto "funcionalizado/a" significa que los polímeros de acuerdo con el estado de la técnica están provistos de unos grupos que pueden reaccionar con los grupos extremos de poliamidas, p.ej. unos grupos de anhídridos de ácidos, grupos carboxilo, grupos de epóxidos o grupos de oxazolinas. En este caso se prefieren las siguientes composiciones:

1. de 50 hasta 95 partes en peso de una poliamida,
2. de 1 hasta 49 partes en peso de una poliolefina funcionalizada o no funcionalizada, así como
3. de 1 hasta 49 partes en peso un agente modificador de la tenacidad a los golpes funcionalizado o no funcionalizado,

siendo de 100 la suma de las partes en peso de los componentes de acuerdo con 1., 2. y 3.

En el caso de la poliolefina se trata por ejemplo de un polietileno o de un polipropileno. Fundamentalmente puede emplearse cualquier tipo que sea usual en el comercio. Así, entran en cuestión por ejemplo: Un polietileno lineal de densidad alta, mediana o baja, un LDPE, unos copolímeros de etileno y ésteres acrílicos, unos copolímeros de etileno y acetato de vinilo, un homopolipropileno isotáctico o atáctico, unos copolímeros aleatorios de propeno con eteno y/o buteno-1, unos copolímeros de bloques de etileno y propileno y otros similares más. La poliolefina se puede preparar según cualquier procedimiento conocido, por ejemplo según Ziegler-Natta, según el procedimiento de Phillips, mediante metalocenos o de un modo iniciado por radicales. La poliamida puede ser en este caso también por ejemplo una PA6 y/o PA66.

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

Se conocen unos agentes plastificantes y su empleo en el caso de poliamidas. Una recopilación general acerca de unos agentes plastificantes, que son adecuados para las poliamidas, puede tomarse de la obra de Gächter/Müller, Kunststoffadditive [Aditivos para materiales sintéticos], editorial C. Hanser, 2ª edición, página 296.

Unos compuestos usuales, apropiados como agentes plastificantes son p.ej. unos ésteres del ácido p-hidroxibenzoico con 2 hasta 20 átomos de C en el componente alcohólico o unas amidas de ácidos arilsulfónicos con 2 hasta 12 átomos de C en el componente amínico, de manera preferida unas amidas del ácido bencenosulfónico. Como agentes plastificantes entran en cuestión, entre otros compuestos, el éster etílico de ácido p-hidroxibenzoico, el éster octílico de ácido p-hidroxibenzoico, el éster i-hexadecílico de ácido p-hidroxibenzoico, la n-octil-amida de ácido toluenosulfónico, la n-butil-amida de ácido bencenosulfónico o la 2-etil-hexil-amida de ácido bencenosulfónico.

Además de esto, la masa de moldeo puede contener todavía unas cantidades usuales de materiales aditivos, que se necesitan para el ajuste de determinadas propiedades. Unos ejemplos de ellos son unos pigmentos o respectivamente unos materiales de carga tales como un negro de carbono, dióxido de titanio, sulfuro de zinc, unas fibras de refuerzo tales como p.ej. fibras de vidrio, unos agentes auxiliares de la elaboración tales como unas ceras, estearato de zinc o estearato de calcio, unos agentes antioxidantes, unos agentes estabilizadores frente a los rayos UV (ultravioletas) así como unos aditivos que confieren al producto propiedades antielectrostáticas, tales como p.ej. fibras de carbono, fibrillas de grafito, fibras de acero inoxidable o respectivamente un negro de carbono conductivo.

La proporción de una poliamida en la masa de moldeo de acuerdo con c) es de por lo menos 50 % en peso, de manera preferida de por lo menos 60 % en peso, de manera especialmente preferida de por lo menos 70 % en peso, de manera particularmente preferida de por lo menos 80 % en peso y de manera muy especialmente preferida por lo menos 90 % en peso.

5 El diámetro interno del revestimiento interno es por regla general de por lo menos 30 mm, de por lo menos 40 mm, de por lo menos 50 mm o respectivamente de por lo menos 60 mm y como máximo de 900 mm, como máximo de 800 mm, como máximo de 700 mm o respectivamente como máximo de 620 mm; En casos individuales, sin embargo, él puede estar situado también por encima o por debajo de estos valores. El espesor total de las paredes del revestimiento interno es por regla general de por lo menos 2 mm, de por lo menos 2,5 mm, de por lo menos 3 mm, de por lo menos 4 mm o respectivamente de por lo menos 5 mm y como máximo de 50 mm, como máximo de 40 mm, como máximo de 30 mm, como máximo de 25 mm, como máximo de 20 mm o respectivamente como máximo de 16 mm; en casos individuales, él puede estar situado también por encima o por debajo de estos valores. El espesor de la capa de acuerdo con a) a base de la masa de moldeo constituida sobre la base de un polímero fluorado es de 0,5 hasta 30 % y de manera preferida de 1 hasta 20 % del espesor total de las paredes, el espesor de la capa de acuerdo con b) a base de la masa de moldeo constituida sobre la base de un polímero olefinico es de 1 hasta 60 % y de manera preferida de 2 hasta 50 % del espesor total de las paredes y el espesor de la capa de acuerdo con c) a base de la masa de moldeo constituida sobre la base de una poliamida es de 10 hasta 98,5 % y de manera preferida de 20 hasta 97 % del espesor total de las paredes.

15 El revestimiento interno se produce de acuerdo con el estado de la técnica por coextrusión, por extrusión con enrollamiento de las capas individuales o eventualmente por enrollamiento de cintas (del inglés tapes).

20 En el caso de una presencia simultánea de las capas de acuerdo con a) y b), la poliamida en la capa de acuerdo con c) está protegida sobresalientemente contra la difusión del agua procedente del fluido transportado, por lo tanto se reprime considerablemente una hidrólisis de la poliamida. La durabilidad del tubo es mejorada de una manera considerable precisamente también a unas temperaturas de servicio situadas por encima de 70 °C.

REIVINDICACIONES

1. Tubo flexible que tiene una estructura de múltiples capas con capas no unidas, que contiene un revestimiento interno con la siguiente disposición de las capas:
- 5 a) una capa más interna a base de una masa de moldeo constituida sobre la base de un polímero fluorado,
b) una capa intermedia a base de una masa de moldeo constituida sobre la base de un polímero olefínico, que se selecciona entre el conjunto formado por: un polietileno, un polipropileno isotáctico, un polipropileno sindiotáctico y un poliestireno sindiotáctico,
10 c) una capa externa a base de una masa de moldeo constituida sobre la base de una poliamida.
2. Tubo flexible de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el revestimiento interno es un tubo.
- 15 3. Tubo flexible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que él, junto al revestimiento interno, contiene una o varias capas, que se seleccionan entre
- 20 - una carcasa situada en el interior,
- una o varias capas de armadura situadas en el exterior, así como
- una envoltura externa.