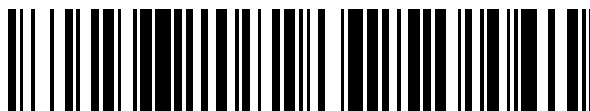


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 634**

51 Int. Cl.:

B32B 1/08 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

F16L 9/12 (2006.01)

F16L 11/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2011** **E 11713997 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015** **EP 2558286**

54 Título: **Tubo flexible con resistencia a altas temperaturas**

30 Prioridad:

13.04.2010 DE 102010003920

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

02.09.2015

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 2 544 634 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 con resistencia a altas temperaturas

- 5 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 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
- 15 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
- 25 cita API Specification 17J, “Specification for Unbonded Flexible Pipe” [Especificación para un tubo flexible no unido] 2ª edición, Noviembre de 1999.
- 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,
- 30 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.
- Tales tubos flexibles no unidos se emplean en diferentes formas de realización en usos de alta mar así como en
- 35 diferentes usos en tierra 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
- 40 una gran profundidad sobre el fondo del mar, o como unos tubos colocados entre unas instalaciones situadas cerca de la superficie del mar.
- 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,
- 45 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.

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 el 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 del 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.

La PVDF se emplea hasta como máximo 130°C. En función de la modificación es rígido con una escasa deformación por presión también a temperaturas elevadas de hasta aproximadamente 130°C. A unas temperaturas situadas por encima de 130°C hay que contar, sin embargo, con una formación de ampollas y una microespumación. UNPVD se hincha fuertemente en particular en CO₂ hipercrítico 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 muchos casos precipita de la fuente el petróleo crudo o el gas natural con temperaturas claramente superiores a 130°C. Con el fin de explotar fuentes de este tipo a través de tuberías flexibles, se requiere una etapa del proceso antepuesta para la refrigeración del medio. Por lo tanto, sería deseable disponer de un tubo flexible no unido que también pueda emplearse a temperaturas elevadas, con el fin de poder ahorrar esta etapa del proceso.

En el documento WO 2008/125807 se describe un tubo flexible para el transporte, por ejemplo, de metanol caliente en un umbilical, que contiene una capa interna a base de PEEK o poli(sulfuro de fenileno). El diámetro interno de este tubo se encuentra en el intervalo de 4 a 500 mm, mientras que el grosor de capa del PEEK asciende a 0,7 hasta 5 mm. Dado que, sin embargo, en el caso de un tubo flexible no unido se requiere un espesor de capa de al menos 2 mm y, típicamente, de 3 a 20 mm con el fin de garantizar la estabilidad mecánica de la capa necesaria para el montaje y la manipulación, en este caso, con la rigidez elevada conocida de PEEK, resultaría un tubo que no sería lo suficientemente flexible con el fin de poder enrollarse sobre un tambor con un radio justificable.

Otra forma de realización de un tubo de múltiples capas flexible con un tubo interior de PEEK se describe en el documento WO 99/67561. El tubo se compone de capas de polímeros y textiles que están unidas constructivamente entre sí a lo largo de la longitud del tubo; el grosor típico de pared del tubo interior asciende a 6 hasta 12 mm.

En el documento WO 2006/047774 se describe un tubo de múltiples capas con una capa que se compone una poliamida parcialmente aromática.

El documento US 5 876 548 describe un tubo metálico flexible en el que sobre una carcasa está aplicada una capa de elastómero y, por encima, una capa a base de un polímero contraíble; junto a una pluralidad de otras posibilidades, se menciona para ello también PEEK.

En el documento WO 2005/028198 se describe un tubo flexible no unido, en el que el revestimiento interno se compone de una capa polimérica gruesa y una película delgada con propiedades de bloqueo. Para los materiales de la capa polimérica gruesa y de la película se indican dos listas idénticas extensas; además de ello, la película se puede componer de metal. En ambas listas se mencionan PEEK, PEKK y poli(sulfuro de fenileno) (PPS).

El tubo del documento US 5 934 335 contiene una capa que puede consistir en PFA. Sin embargo, PFA tiene una fuerte viscofluencia a temperaturas elevadas y, en función de la dirección de la presión, rellena los espacios intermedios entre las zonas articuladas de la carcasa o de la capa de armadura que se une hacia fuera, lo cual reduce considerablemente la flexibilidad del tubo. En las zonas deformadas se forman, además de ello, grietas por tensiones materiales que pueden conducir a la destrucción del revestimiento interno. El documento US 5 934 335

aconseja, por lo tanto, rellenar los espacios intermedios de la carcasa con un elastómero.

La misión de la invención consiste en proporcionar un revestimiento interno que sea resistente a altas temperaturas de trabajo, por ejemplo por encima de 130°C y que, además, no reduzca excesivamente la flexibilidad del tubo.

5 El problema se resuelve mediante un tubo flexible no unido que posee un revestimiento interno que contiene las siguientes capas:

- a) al menos una capa, cuyo material se compone de una masa de moldeo basada en un polímero que se elige del grupo
- poliarileneterecetona,
 - 10 - polifenilsulfona,
 - poli(sulfuro de fenileno),
 - mezcla de poliarileneterecetona/poli(sulfuro de fenileno) y
 - poliamida parcialmente aromática, cuya proporción de ácido dicarboxílico procede en un 5 a 100% en moles de ácido dicarboxílico aromático con 8 a 22 átomos de C y que posee un punto de fusión del cristalito T_m de al menos 260°C, preferiblemente de al menos 270°C y de manera particularmente preferida de al menos 280°C, determinado conforme a la norma ISO 11357 en el 2º calentamiento;
 - 15
- b) al menos una capa, cuyo material se compone de una masa de moldeo de fluoropolímero, siendo el revestimiento interno de tres capas con la secuencia de capas a/b/a.

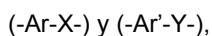
20 En el caso de esta estructura de sándwich en tres capas, las dos capas conforme a a) se pueden componer de diferentes materiales. Por ejemplo, la capa externa conforme a a) se compone de la poliamida o poli(sulfuro de fenileno) más económico, mientras que la capa interna conforme a a) se compone de poliarileneterecetona, poli(sulfuro de fenileno) o una mezcla de poliarileneterecetona/poli(sulfuro de fenileno).

25 Las capas individuales pueden estar unidas entre sí a través de inductores de la adherencia; inductores de la adherencia adecuados son conocidos por el experto en la materia. Una determinada adherencia inicial facilita la fabricación del tubo flexible no unido, para el funcionamiento no es, sin embargo, absolutamente necesaria una adherencia de las capas. Si entre las capas no unidas se acumularan gases durante el funcionamiento, éstos pueden ser desviados por medio de medidas constructivas adecuadas. La acumulación de gases puede, sin embargo, reducirse fuertemente en la forma de realización preferida, cuando la capa conforme a b) esté dispuesta en la cara interior.

30 En una forma de realización posible, sobre la cara interna del revestimiento interno se encuentra una carcasa. Carcasas de este tipo y su realización son estado de la técnica. En otra forma de realización posible, el tubo flexible no unido no contiene carcasa alguna, sobre todo cuando no tenga que hacerse funcionar bajo presiones externas elevadas.

35 El tubo flexible no unido contiene, además de ello, sobre la cara externa del revestimiento, una o varias capas de armadura que habitualmente se componen 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. Preferiblemente, al menos una de estas capas de armadura está constituida de manera que resiste la presión interna, y al menos otra de estas capas de armadura está constituida de manera que resiste fuerzas de tracción. A la capa de armadura o bien 40 capas de armadura se puede unir una envoltura externa, habitualmente en forma de un tubo o manguera a base de una masa de moldeo termoplástica o de un elastómero.

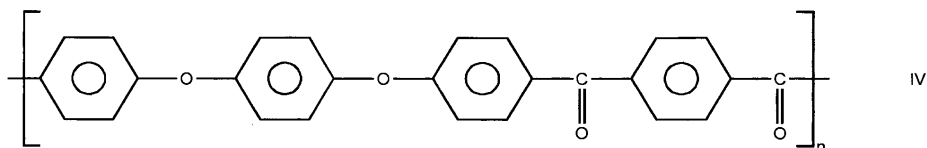
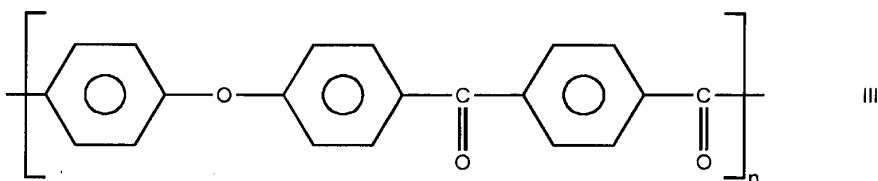
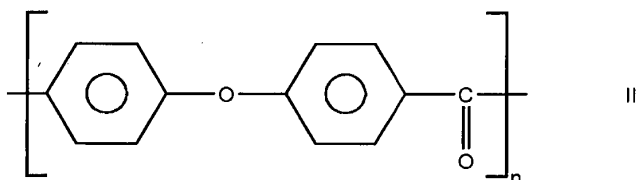
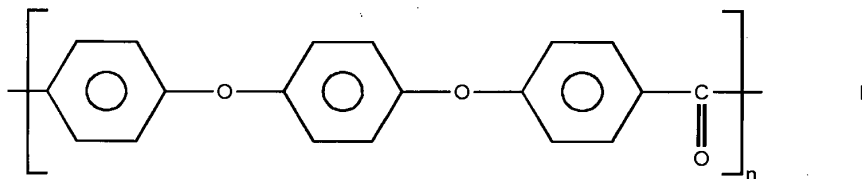
La poliarileneterecetona de la capa conforme a a) contiene unidades de las fórmulas



45 en donde Ar y Ar' representan un radical aromático bivalente, preferiblemente 1,4-fenileno, 4,4'-bifenileno, así como 1,4-, 1,5- ó 2,6-naftileno. X es un grupo sustractor de electrones, preferiblemente carbonilo o sulfonilo, mientras que Y representa otro grupo tal como O, S, CH₂, isopropilideno o similares. En este caso, al menos el

50%, preferiblemente al menos el 70% y de manera particularmente preferida al menos el 80% de los grupos X representa un grupo carbonilo, mientras que al menos el 50%, preferiblemente al menos el 70% y de manera particularmente preferida al menos el 80% de los grupos Y se componen de oxígeno.

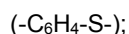
5 En la forma de realización preferida, el 100% de los grupos X se componen de grupos carbonilo y el 100% de los grupos Y se componen de oxígeno. En esta forma de realización, la poliarilenetercetona puede ser, por ejemplo, una polieterecetona (PEEK; fórmula I), una polietercetona (PEK; fórmula II), una polietercetonacetona (PEKK; fórmula III) o una polieterecetonaacetona (PEEKK; fórmula IV), pero naturalmente también son posibles otras disposiciones de los grupos carbonilo y oxígeno.



La poliarilenetercetona es parcialmente cristalina, lo cual se exterioriza, por ejemplo, en el análisis DSC mediante el hallazgo de un punto de fusión del cristalito T_m que conforme al orden de magnitud se encuentra en la mayoría de los casos en torno a 300°C o por encima.

15 Polifenilsulfona (PPSU) se produce, por ejemplo, bajo el nombre comercial Radel[®] por Solvay Advanced Polymers. Puede prepararse a partir de 4,4'-dihidroxibifenilo y 4,4'-diclorodifenilsulfona mediante sustitución nucleófila.

El poli(sulfuro de fenileno) contiene unidades de la fórmula



20 Preferiblemente se compone en al menos 50% en peso, en al menos 70% en peso o bien en al menos 90% en peso de estas unidades. Las unidades restantes pueden ser las que ya se indican arriba en el caso de la poliarilenetercetona, o unidades de ramificación tri- o tetra-funcionales que resultan del uso conjunto, por ejemplo, de triclorobenceno o tetraclorobenceno en la síntesis. Poli(sulfuro de fenileno) es usual en el comercio en una pluralidad de tipos o bien masas de moldeo.

En el caso de las mezclas de poliarilenetercetona/poli(sulfuro de fenileno), los dos componentes pueden presentarse en cualquier relación de mezcla imaginable, de modo que el intervalo de composición de poliarilenetercetona pura a poli(sulfuro de fenileno) puro es cubierto por completo. En general, la mezcla contiene al menos 0,01% en peso de poliarilenetercetona o bien al menos 0,01% en peso de poli(sulfuro de fenileno). En una forma de realización preferida, la mezcla contiene al menos 50% en peso de poliarilenetercetona.

La poliamida se puede preparar a partir de una combinación de diamina y ácido dicarboxílico, eventualmente bajo la adición de un ácido ω -aminocarboxílico o de la correspondiente lactama. Tipos adecuados son, por ejemplo, PA66/6T, PA6/6T, PA6T/MPMDT (MPMD representa 2-metilpentametilendiamina), PA9T, PA10T, PA11T, PA12T, PA14T, así como co-policondensados de estos últimos tipos con una diamina alifática y un ácido dicarboxílico alifático o con un ácido ω -aminocarboxílico o bien una lactama.

La masa de moldeo de la capa conforme a a) puede contener los coadyuvantes y aditivos habituales, así como eventualmente otros polímeros, en el caso de la poliarilenetercetona, por ejemplo, fluoropolímeros tales como PFA (un copolímero a base de tetrafluoroetano y perfluorovinilmetiléter), poliimida, polieterimida, LCP tal como, por ejemplo, poliéster cristalino líquido, polisulfona, polietersulfona, polifenilsulfona, polibencimidazol (PBI) u otros polímeros resistentes a altas temperaturas, en el caso del poli(sulfuro de fenileno), por ejemplo copolímeros o bien terpolímeros de etileno con comonómeros polares y, en el caso de la poliamida parcialmente aromática, una poliamida alifática y/o un modificador de la resistencia al impacto. La masa de moldeo de poliamida puede contener, por ejemplo, también un estabilizador frente a la hidrólisis. La proporción de poliarilenetercetona, poli(sulfuro de fenileno), mezcla de poliarilenetercetona/poli(sulfuro de fenileno) o bien poliamida parcialmente aromática en la masa de moldeo asciende al menos a 50% en peso, preferiblemente al menos a 60% en peso, de manera particularmente preferida al menos a 70% en peso, en particular preferiblemente al menos a 80% en peso y de manera muy particular preferiblemente al menos a 90% en peso.

El fluoropolímero de la capa conforme a b) puede ser, por ejemplo, un poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un copolímero de etileno-tetrafluoroetileno (ETFE), un ETFE modificado con ayuda de un tercomponente tal como, por ejemplo, propeno, hexafluoropropeno, fluoruro de vinilo o fluoruro de vinilideno (por ejemplo EFEP), un copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno (E-CTFE), un policlorotrifluoroetileno (PCTFE), un copolímero de clorotrifluoroetileno-perfluoroalquilviniléter-tetrafluoroetileno (CPT), un copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropeno-fluoruro de vinilideno (THV), un copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropeno (FEP) o un copolímero de tetrafluoroetileno-fluoroalquilviniléter (PFA). Entran en consideración también copolímeros a base de fluoruro de vinilideno que presentan hasta 40% en peso de otros monómeros tales como, por ejemplo, trifluoroetileno, clorotrifluoroetileno, etileno, propeno y hexafluoropropeno.

La masa de moldeo de la capa conforme a b) puede contener los coadyuvantes y aditivos habituales. La proporción de fluoropolímero asciende al menos a 50% en peso, preferiblemente al menos a 60% en peso, de manera particularmente preferida al menos a 70% en peso, de manera especialmente preferida al menos a 80% y de manera muy particularmente preferida al menos a 90% en peso.

El diámetro interno del revestimiento interno asciende, por norma general, al menos a 30 mm, al menos a 40 mm, al menos a 50 mm o bien al menos a 60 mm, así como máximo a 900 mm, máximo a 800 mm, máximo a 700 mm o bien máximo a 620 mm; en casos particulares también puede encontrarse por encima o por debajo de estos valores. El grosor total de la pared del revestimiento interno asciende, por norma general, al menos a 2 mm, al menos a 2,5 mm, al menos a 3 mm, al menos a 4 mm o bien al menos a 5 mm, así como máximo a 50 mm, máximo a 40 mm, máximo a 30 mm, máximo a 25 mm, máximo a 20 mm o bien máximo a 16 mm; en casos particulares también puede encontrarse por encima o por debajo de estos valores. El grosor de una capa conforme a a) asciende a 0,1 hasta 10 mm y preferiblemente a 0,2 hasta 8 mm.

El revestimiento interno se produce conforme al estado de la técnica mediante co-extrusión o mediante extrusión con enrollamiento de las capas individuales o eventualmente mediante enrollamiento de cintas.

Un tubo flexible no unido de este tipo puede hacerse funcionar ventajosamente a temperaturas de trabajo por encima de 130°C hasta en el intervalo en torno a 200°C y eventualmente por encima del mismo. Mediante el uso de la capa conforme a a) se minimiza el riesgo de que el material del revestimiento interno se visco-fluya a los espacios intermedios entre las zonas articuladas de la carcasa o la capa de armadura que se une hacia fuera. Por consiguiente, se conserva la flexibilidad del tubo y no tiene lugar una formación de grietas por tensiones materiales

en zonas deformadas, lo cual podría conducir a la destrucción del revestimiento interno.

REIVINDICACIONES

1. Tubo flexible de una estructura de múltiples capas con capas no unidas que posee un revestimiento interno que contiene las siguientes capas:

- 5 a) al menos una capa, cuyo material se compone de una masa de moldeo basada en un polímero que se elige del grupo
 - poliarilene-tercetona,
 - polifenilsulfona,
 - poli(sulfuro de fenileno),
 - mezcla de poliarilene-tercetona/poli(sulfuro de fenileno) y
 - 10 - poliamida parcialmente aromática, cuya proporción de ácido dicarboxílico procede en un 5 a 100% en moles de ácido dicarboxílico aromático con 8 a 22 átomos de C y que posee un punto de fusión del cristalito T_m de al menos 260°C, determinado conforme a la norma ISO 11357 en el 2º calentamiento;
- 15 b) al menos una capa, cuyo material se compone de una masa de moldeo de fluoropolímero, siendo el revestimiento interno de tres capas con la secuencia de capas a/b/a.

2. Tubo flexible según la reivindicación 1, caracterizado por que el revestimiento interno es un tubo.

3. Tubo flexible según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que junto al revestimiento interno contiene una o varias capas que se eligen de

- una carcasa situada en el interior,
- 20 - una o varias capas de armadura situadas en el exterior, así como
- una envoltura externa.