

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 234**

51 Int. Cl.:

**B29C 53/60** (2006.01)  
**F16L 11/08** (2006.01)  
**F16L 11/16** (2006.01)  
**B29K 81/00** (2006.01)  
**B29K 23/00** (2006.01)  
**B29K 27/12** (2006.01)  
**B29K 77/00** (2006.01)  
**B29K 71/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.04.2011 PCT/EP2011/055351**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2011 WO2011128237**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2011 E 11712268 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 2558273**

54 Título: **Tubo flexible y procedimiento para su obtención**

30 Prioridad:

**13.04.2010 DE 102010003916**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.06.2017**

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 2 620 234 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 y procedimiento para su obtención

5 Son objeto de la presente invención un tubo flexible de estructura multicapa, con capas no unidas, así como un procedimiento para su obtención. Tal tubo se denomina a continuación Unbonded Flexible Pipe por motivos de simplicidad y correspondiendo a la nomenclatura inglesa. Éste opone una resistencia elevada contra la difusión de gases a partir de un fluido transportado, y por lo tanto se puede emplear de modo especialmente ventajoso para el transporte de aceite crudo, gas natural, metanol, CO<sub>2</sub> y similares.

10 Unbonded Flexible Pipes como tales son estado de la técnica. Tales tubos contienen un revestimiento interno, habitualmente en forma de un tubo de material sintético, como barrera contra la salida del líquido transportado, así como una o varias capas de refuerzo en el lado externo de este revestimiento interno. El Unbonded Flexible Pipe puede contener capas adicionales, a modo de ejemplo una o varias capas de refuerzo en el lado interno del revestimiento interno, para evitar la caída del revestimiento interno a presión externa elevada. Tal refuerzo interior se denomina carcasa habitualmente. Además puede estar contenido un revestimiento externo para prever una barrera contra la penetración de líquido del entorno externo en las capas de refuerzo, u otras capas funcionales polímeras o metálicas situadas interiormente. En muchos casos se inserta una capa termoplástica entre las capas de refuerzo externas, por ejemplo en forma de "anti-wear tapes" enrollados, para evitar abrasión en la construcción metálica debida a fricción.

15 Se describen Unbonded Flexible Pipes típicos, a modo de ejemplo, en el documento WO 01/61232, el documento US 6 123 114 y el documento US 6 085 799; Además, éstos están caracterizados más detalladamente en API Recommended Practice 17B, "Recommended Practice for Flexible Pipe", 3ª edición, Marzo de 2002, así como en API Specification 17J, "Specification for Unbonded Flexible Pipe" 2ª edición, Noviembre de 1999.

20 En este contexto, la expresión "no unido" significa que al menos dos de las capas, incluyendo capas de refuerzo y capas de material sintético, no están unidas entre sí de manera constructiva. En la práctica, el tubo contiene al menos dos capas de refuerzo que no están unidas entre sí directa ni indirectamente, es decir, a través de varias capas, a lo largo de la longitud tubular. De este modo, el tubo se vuelve maleable y suficientemente flexible para enrollarse para fines de transporte.

25 Tales Unbonded Flexible Pipes se emplean en diversas realizaciones en aplicaciones costa afuera, así como en diversas aplicaciones tierra adentro para el transporte de líquidos, gases y suspensiones. A modo de ejemplo, éstos se pueden emplear para el transporte de fluidos donde exista una presión de agua muy elevada o muy diferente a lo largo de la longitud del tubo, por ejemplo en forma de conductos ascendentes, que discurren del fondo del mar a una instalación o cerca de la superficie del mar, además generalmente como tubos para el transporte de líquidos o gases entre diversas instalaciones, como tubos, que están dispuestos a gran profundidad en el fondo del mar, o como tubos entre instalaciones próximas a la superficie del mar.

30 En tubos flexibles convencionales, la capa de refuerzo o las capas de refuerzo están constituidas casi siempre por alambres de acero, perfiles de acero o bandas de acero dispuestos en forma de espiral, pudiendo estar configuradas las capas aisladas con diferentes ángulos de espiras relativamente al eje tubular. Además, también hay formas de realización en las que al menos una capa de refuerzo, o bien todas las capas de refuerzo están constituidas por fibras, a modo de ejemplo por fibras de vidrio, por ejemplo en forma de haces de fibras o tejidos fibrosos, que están alojados generalmente en una matriz de polímero.

35 En el estado de la técnica, el revestimiento interno está constituido habitualmente por una poliolefina, como polietileno, que también puede estar reticulado, por una poliamida, como PA11 o PA12, o por fluoruro de polivinilideno (PVDF).

40 Polietileno tiene el inconveniente de hincharse en contacto con aceite crudo o gas natural, y fluir a continuación. Además, el medio apolar transportado permea en gran medida la pared de polietileno hacia afuera. Por este motivo, generalmente no se emplea polietileno para conductos con contacto directo con corrientes de producto, sino que se emplea predominantemente para los denominados conductos de inyección de agua.

45 Debido a sus buenas propiedades mecánicas, la excelente estabilidad frente a hidrocarburos y el hinchamiento, apenas reducido, las poliamidas, como PA11 o PA12, son convenientemente apropiadas como material para el revestimiento interno. La especial aptitud de poliamidas se describió detalladamente en la publicación OTC 5321 "Improved Thermoplastic Materials for Offshore Flexible Pipes". No obstante, éstas se pueden emplear solo hasta un máximo de aproximadamente 70°C, ya que a temperatura más elevada se produce hidrólisis creciente a través del agua de proceso contenida en el aceite crudo, o bien el gas natural. Mediante esta hidrólisis se reduce en gran medida el peso molecular de la poliamida, de modo que las propiedades mecánicas empeoran considerablemente, y el finalmente el tubo falla. Un procedimiento de control detallado para la determinación de las propiedades de hidrólisis se describe en el documento API 17TR2 para PA11, y se puede aplicar para PA12 del mismo modo.

55 PVDF se emplea hasta un máximo de 130°C. Según modificación, éste es rígido también a temperaturas más elevadas, hasta aproximadamente 130°C, en el caso de deformabilidad a presión. No obstante, a temperaturas por

- encima de 130°C, en el caso de un descenso de la presión interna, se debe contar con formación de vesículas y microespumado. PVDF se hincha en gran medida, especialmente en CO<sub>2</sub> supercrítico hasta aproximadamente un 25 %; la formación de vesículas que se presenta en el caso de descenso de presión resulta de la buena barrera de permeación, que es equivalente a una mala difusión. En este caso, dentro de la capa se produce desorción de gas local, superándose la resistencia cohesiva del material.
- 5 En muchos casos, el aceite crudo o el gas natural sale de la fuente con temperaturas claramente por encima de 130°C. Para explotar tales fuentes a través de conductos tubulares, es necesario un paso de proceso previo para el enfriamiento del medio. Por lo tanto, sería deseable disponer de un Unbonded Flexible Pipe que se pudiera emplear también a temperaturas más elevadas, para poder evitar este paso de proceso.
- 10 En el documento WO 2008/125807 se describe un tubo flexible para el transporte, a modo de ejemplo, de metanol caliente en un umbilical, que contiene una capa interna de PEEK o sulfuro de polifenileno. El diámetro interno de este tubo se sitúa en el intervalo de 4 a 500 mm, mientras que el grosor de capa de PEEK asciende a 0,7 hasta 5 mm. No obstante, ya que en el caso de Unbonded Flexible Pipes se requiere un grosor de capa de al menos 2 mm, y típicamente 3 a 20 mm para garantizar la estabilidad mecánica de la capa necesaria para montaje y manejo, en el caso de alta rigidez de PEEK conocida resultaría un tubo que no es suficientemente flexible para poderse enrollar con un radio defendible sobre un tambor.
- 15 En el documento WO 99/67561 se describe otra forma de realización de un tubo flexible multicapa con un tubo interno de PEEK. El tubo está constituido por capas de polímero y material textil, que están unidas entre sí de manera constructiva a lo largo de la longitud del tubo; el grosor de pared típico del tubo interno asciende a 6 hasta 12 mm.
- 20 En el documento WO 2006/047774 se describe un tubo multicapa con una capa que está constituida por una poliamida parcialmente aromática.
- El documento US 5 876 548 describe un tubo metálico flexible en el que está aplicada una capa de elastómero sobre una carcasa, y por encima una capa constituida por un polímero contraíble; además de una pluralidad de distintas posibilidades, a tal efecto se cita también PEEK.
- 25 En el documento WO 2005/028198 se describe un Unbonded Flexible Pipe, en el que el revestimiento interno está constituido por una capa de polímero más gruesa y una película más delgada con propiedades de bloqueo. Para los materiales de la capa de polímero más gruesa y de la película se indican dos listas extensas idénticas; la película puede estar constituida además por metal. En ambas listas se citan PEEK, PEKK y sulfuro de polifenileno (PPS).
- 30 El tubo del documento US 5 934 335 contiene una capa que puede estar constituida por PFA. No obstante, PFA fluye a temperaturas más elevadas, y según sentido de presión llena los espacios intermedios entre las zonas articuladas de la carcasa o la capa de refuerzo que sigue hacia afuera, lo que reduce considerablemente la flexibilidad del tubo. En las zonas deformadas se forman además grietas por tensión, que pueden conducir a la destrucción del revestimiento interno. Por lo tanto, el documento US 5 934 335 recomienda llenar los espacios intermedios de la carcasa con un elastómero.
- 35 En el caso de extrusión de las respectivas capas de polímero, el especialista se enfrenta a una serie de problemas. Por una parte es problemática la extrusión de un tubo con gran diámetro interno en el caso de polímeros de punto de fusión elevado o en el caso de masas de moldeo a base de polímeros, que poseen por naturaleza solo una resistencia en fusión reducida. Por otra parte, en el caso de extrusión en la carcasa o una capa de refuerzo, la fusión de la masa de moldeo penetra en los espacios intermedios de la construcción de acero, lo que conduce a la pérdida de la flexibilidad y, debido a diferentes velocidades de enfriamiento locales, a tensiones internas, que pueden conducir al fallo de la capa de polímero. Por lo tanto, desde hace tiempo es estado de la técnica aplicar capas funcionales mediante arrollado de cintas.
- 40 El arrollado de cintas sobre un tubo interno se describe en el documento WO 2004/048833. Las cintas están constituidas, a modo de ejemplo, por una masa de moldeo de poliolefina; éstas pueden estar revestidas con un pegamento para fijar la zona de solapamiento.
- 45 En el documento US 2007/0125438 se describe un tubo flexible que contiene una capa arrollada formada por cintas que están constituidas por politetrafluoretileno (PTFE). Con éste son posibles temperaturas de funcionamiento por encima de 130°C.
- 50 El documento US 2004/0060610 describe un Unbonded Flexible Pipe, que contiene de dentro hacia afuera una carcasa, una capa arrollada en forma de espiral constituida por cintas de plástico, una capa de material sintético extrusionada sobre la misma, resistente a presión, al menos una capa de refuerzo, así como una envoltura externa.
- No obstante, tales cintas arrolladas poseen el inconveniente de que se pueden desplazar, lo que puede conducir a que la capa situada por debajo ya no cubra ciertos puntos, de modo que, por ejemplo, el material de la siguiente capa del revestimiento situado interiormente fluya en los espacios intermedios de la carcasa debido a la presión externa, o a que friccionen metal sobre metal en el caso de una cinta antidesgaste. Otro inconveniente se basa en
- 55

que una cinta arrollada no posee una acción de bloqueo suficiente contra la permeación de componentes del medio transportado, menos aún cuando la tensión aplicada en el arrollado se ha perdido en el transcurso del tiempo debido a relajación.

La tarea de la invención consiste en evitar estos inconvenientes.

- 5 Esta tarea se soluciona conforme a la reivindicación 1 formándose una capa en la obtención de un tubo flexible de estructura multicapa con capas no unidas al arrollarse una cinta de una masa de moldeo de material sintético en forma de espiral sobre una capa situada más interiormente, tras lo cual la capa superior y la capa inferior de la cinta se sueldan entre sí simultáneamente o a continuación en zonas de solapamiento.

La cinta se arrolla bajo tensión, para que presente unión adhesiva con el sustrato mediante la presión de apriete.

- 10 En una posible forma de realización, en el lado interno del revestimiento interno del Unbonded Flexible Pipes se encuentra una carcasa. Tales carcasas y su realización son estado de la técnica. En otra posible forma de realización, el Unbonded Flexible Pipe no contiene una carcasa, sobre todo si no se debe accionar bajo presiones externas elevadas.

- 15 El Unbonded Flexible Pipe contienen además, en el lado externo del revestimiento interno, una o varias capas de refuerzo que están constituidas por alambres de acero, perfiles de acero o bandas de acero dispuestos en espiral. La realización de estas capas de refuerzo es estado de la técnica. Preferentemente, al menos una de estas capas de refuerzo está construida de modo que soporte la presión interna, y al menos otra de estas capas de refuerzo está construida de modo que soporte fuerzas de tracción. A la capa de refuerzo, o bien en las capas de refuerzo, puede seguir una envoltura externa, habitualmente en forma de un tubo o un tubo flexible constituido por una masa de moldeo termoplástica o un elastómero.

- 20 En la primera forma de realización, la cinta se arrolla sobre la carcasa y después se suelda. A continuación se pueden extrusionar sobre la cinta otras capas del revestimiento interno. En este caso, son funciones primarias de la cinta protección frente a fluencia y/o barrera de permeación.

- 25 En la segunda forma de realización, la cinta se arrolla sobre el revestimiento tubular interno, y después se suelda. Tal construcción es razonable si la presión interna del tubo en el funcionamiento es más elevada que la presión externa; con la cinta se puede impedir la fluencia del revestimiento interno en los huecos de la construcción de acero de la capa de refuerzo más próxima.

En la tercera forma de realización, la cinta se arrolla sobre una capa de refuerzo y después se suelda. Ésta separa entonces dos capas de refuerzo metálicas entre sí, y actúa como cinta antidesgaste.

- 30 En el mismo tubo se pueden combinar entre sí la primera, la segunda y la tercera forma de realización, pudiendo ser diferentes los materiales de la cinta. A modo de ejemplo, un tubo puede contener una primera cinta constituida por una masa de moldeo de PEEK sobre la carcasa, que actúa como capa de bloqueo, así como protección frente a fluencia. Hacia afuera sigue una capa aplicada por extrusión, constituida por un polímero fluorado, como por ejemplo PFA, que está cubierto a su vez por una cinta constituida, a modo de ejemplo, por una masa de moldeo de sulfuro de polifenileno (PPS), una masa de moldeo de PEEK, o una masa de moldeo de PPA. Entre las siguientes capas de refuerzo están aplicadas entonces cintas antidesgaste constituidas por una masa de moldeo con coeficientes de deslizamiento reducidos, a modo de ejemplo por una masa de moldeo de PEEK.

- 35 Materiales apropiados para la cinta son masas de moldeo, preferentemente a base de polímeros parcialmente cristalinos, a modo de ejemplo polímeros olefínicos, poliamidas, polímeros fluorados, naftalato de polialquileño, polifenilsulfona, poliarilene tercetonas, sulfuro de polifenileno o una mezcla de poliarilene tercetona/sulfuro de polifenileno. En este caso, la cinta puede ser de una capa o también multicapa, a modo de ejemplo de dos capas, de tres capas o de cuatro capas.

- 40 El material de la cinta puede estar constituido por un material de capa de bloqueo contra la difusión de componentes ácidos, corrosivos, como H<sub>2</sub>S, o bien CO<sub>2</sub>. Alternativamente, en el caso de realización multicapa, la cinta puede contener a tal efecto una capa de bloqueo contra la difusión de componentes ácidos, corrosivos, como H<sub>2</sub>S, o bien CO<sub>2</sub>, a modo de ejemplo una capa constituida por una masa de moldeo de EVOH o una lámina metálica, preferentemente de aluminio. Generalmente, en la realización multicapa, en el caso en los que sea deseable una adherencia entre capas, pero los materiales de las capas empleados no son compatibles entre sí, se puede emplear concomitantemente una capa de adhesivo apropiada o un pegamento. Ambas superficies de la cinta están
- 45 constituidas preferentemente por masas de moldeo de la misma composición o de composición similar, es decir, por masas de moldeo del mismo polímero básico, o por masas de moldeo a base de polímeros compatibles entre sí, para garantizar una buena aptitud para soldadura.

- 50 Son ejemplos de posibles disposiciones de capas:

poliamida/PPS/poliamida

- poliamida/naftalato de polialquileno/poliamida
- polipropileno /naftalato de polialquileno/polipropileno
- poliamida/naftalato de polialquileno/polipropileno/ poliamida
- poliamida/poliarilenetercetona/poliamida
- 5 poliarilenetercetona/poliamida/poliarilenetercetona
- HDPE o PP/PPS/HDPE o PP
- HDPE o PP/polifenilsulfona/HDPE o PP
- PVDF/poliarilenetercetona/PVDF
- PVDF/PPS/PVDF
- 10 PVDF/PPS/otro polímero fluorado
- PVDF/polifenilsulfona/PVDF
- poliamida/EVOH/poliamida
- poliamida/EVOH/polipropileno/poliamida
- HDPE o PP/EVOH/HDPE o PP
- 15 PVDF/EVOH/PVDF
- poliamida/lámina metálica
- poliamida/lámina metálica/poliamida
- HDPE o PP/ lámina metálica/HDPE o PP
- polímero fluorado/lámina metálica/polímero fluorado
- 20 El polímero olefínico empleado para la cinta puede ser en primer término un polietileno, en especial un polietileno de alta densidad (HDPE), o un polipropileno isotáctico o sindiotáctico. El polipropileno puede ser un homo- o un copolímero, a modo de ejemplo con etileno o 1-buteno como comonomero, pudiéndose emplear copolímeros aleatorios, como también en bloques. Además, el polipropileno también puede estar modificado a tenacidad al impacto, a modo de ejemplo, correspondientemente al estado de la técnica, por medio de caucho de etileno-propileno (EPM) o EPDM. El poliestireno sindiotáctico empleable igualmente según la invención se puede obtener de modo conocido mediante polimerización de estireno catalizada con metaloceno.
- 25
- La poliamida empleada para la cinta se puede obtener a partir de una combinación de diamina y ácido dicarboxílico, a partir de un ácido  $\omega$ -aminocarboxílico o la correspondiente lactama. En principio se puede emplear cualquier poliamida, a modo de ejemplo PA6 o PA66. En una forma de ejecución preferente, las
- 30 unidades de monómero de la poliamida contienen en media al menos 8, al menos 9, o bien al menos 10 átomos de carbono. En mezclas de lactamas, en este caso se considera la media aritmética. En el caso de una combinación de diamina y ácido dicarboxílico, la media aritmética de átomos de carbono de diamina y ácido dicarboxílico debe ascender al menos a 8, al menos a 9, o bien al menos a 10, en esta forma de ejecución preferente. Son poliamidas apropiadas, a modo de ejemplo: PA610 (obtenible a partir de hexametildiamina [6
- 35 átomos de carbono] y ácido sebácico [10 átomos de carbono]), por consiguiente, la media de átomos de carbono en las unidades de monómero asciende a 8 en este caso), PA88 (obtenible a partir de octametildiamina y ácido 1,8-octanodicarboxílico), PA8 (obtenible a partir de caprilactama), PA612, PA810, PA108, PA9, PA613, PA614, PA812, PA128, PA1010, PA10, PA814, PA148, PA1012, PA11, PA1014, PA1212 y PA12. La obtención de poliamidas es estado de la técnica. Naturalmente, también se pueden emplear copoliamidas basadas en las

mismas, pudiéndose emplear concomitantemente también monómeros, como caprolactama.

5 Como poliamida se puede emplear ventajosamente también una poliamida parcialmente aromática, cuya fracción de ácido dicarboxílico procede en un 5 a un 100 % en moles de ácido dicarboxílico aromático con 8 a 22 átomos de carbono, y que posee un punto de fusión de cristalita  $T_m$ , determinado según la norma ISO 11357 en el 2º calentamiento, de al menos 260°C, preferentemente de al menos 270°C, y de modo especialmente preferente de al menos 280°C. Tales poliamidas se denominan habitualmente PPA. Estas son obtenibles a partir de una combinación de diamina y ácido dicarboxílico, en caso dado bajo adición de un ácido  $\omega$ -aminocarboxílico o la correspondiente lactama. Son tipos apropiados, a modo de ejemplo, PA66/6T, PA6/6T, PA6T/MPMDT (MPMD representa 2-metilpentametilendiamina), PA9T, PA10T, PA11T, PA12T, PA14T, así como copolicondensados de estos últimos tipos con una diamina alifática y un ácido dicarboxílico alifático, o con un ácido  $\omega$ -aminocarboxílico, o bien una lactama.

Además de poliamida, la masa de moldeo puede contener otros componentes, como por ejemplo, modificadores de tenacidad al impacto, otros termoplásticos, plastificantes, y otros aditivos habituales. Solo es necesario que la poliamida forme la matriz de la masa de moldeo.

15 El polímero fluorado empleado para la cinta puede ser, a modo de ejemplo, un fluoruro de polivinilideno (PVDF), un copolímero de etileno-tetrafluoretileno (ETFE), un ETFE modificado con ayuda de un tercomponente, como por ejemplo propeno, hexafluorpropeno, fluoruro de vinilo o fluoruro de vinilideno (a modo de ejemplo EFEP), un copolímero de etileno-clorotrifluoretileno (E-CTFE), un policlorotrifluoretileno (PCTFE), un copolímero de clorotrifluoretileno-perfluoralquilviniléter-tetrafluoretileno (CPT), un copolímero de tetrafluoretileno-hexafluorpropeno (FEP), o un copolímero de tetrafluoretileno-perfluoralquilviniléter (PFA). También entran en consideración copolímeros a base de fluoruro de vinilideno, que presentan hasta un 40 % en peso de otros monómeros, como por ejemplo trifluoretileno, clorotrifluoretileno, etileno, propeno y hexafluorpropeno.

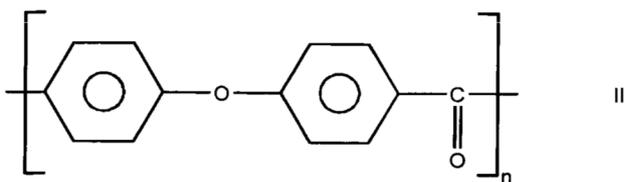
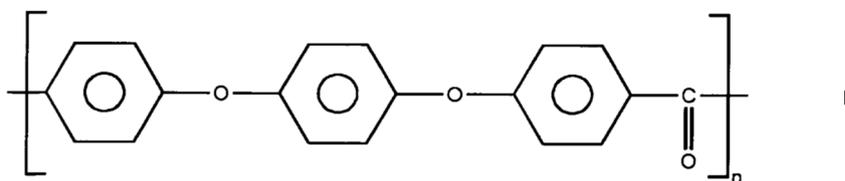
20 A modo de ejemplo, se produce polifenilsulfona (PPSU) bajo el nombre comercial Radel® de Solvay Advanced Polymers. Se puede obtener a partir de 4,4'-dihidroxibifenilo y 4,4'-dihidroxidifenilsulfona mediante sustitución nucleófila. En especial, también es apropiada una mezcla de PPSU/polímero fluorado, a modo de ejemplo una mezcla de PPSU/PTFE.

La poliarilenetercetona, empleable del mismo modo, contiene unidades de las fórmulas

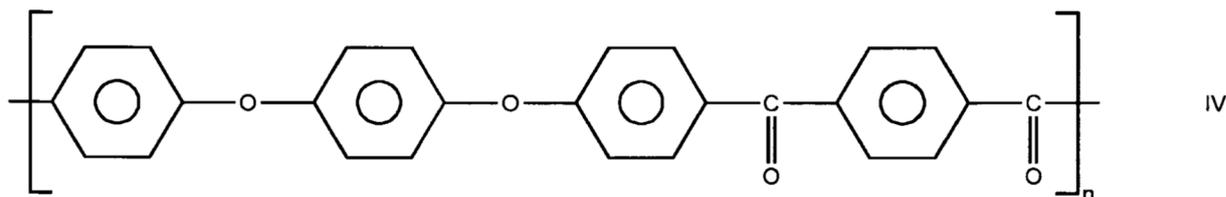
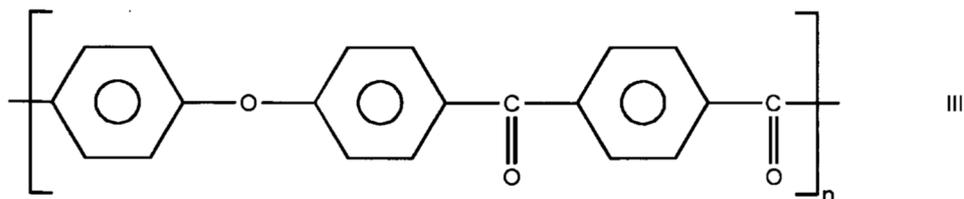


30 representando Ar y Ar' un resto aromático divalente, preferentemente 1,4-fenileno, 4,4'-bifenileno, así como 1,4-, 1,5- o 2,6-naftileno. X es un grupo electroattractor, preferentemente carbonilo o sulfonilo, mientras que Y representa otro grupo, como O, S, CH<sub>2</sub>, isopropilideno o similares. En este caso, al menos un 50 %, preferentemente al menos un 70 %, y de modo especialmente preferente al menos un 80 % de grupos X representa un grupo carbonilo, mientras que al menos un 50 %, preferentemente al menos un 70 %, y de modo especialmente preferente al menos un 80 % de grupos Y está constituido por oxígeno.

35 En la forma de ejecución preferente, un 100 % de grupos X está constituido por grupos carbonilo, y un 100 % de grupos Y está constituido por oxígeno. En esta forma de ejecución, la poliarilenetercetona puede ser, a modo de ejemplo, una polieteretercetona (PEEK; fórmula I), una polietercetona (PEK; fórmula II), una polietercetona (PEKK; fórmula III), o una polieteretercetona (PEEKK; fórmula IV), pero naturalmente también son posibles otras disposiciones de grupos carbonilo y oxígeno.

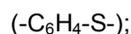


40



La poliarilenercetona es parcialmente cristalina, lo que se expresa, a modo de ejemplo, en el análisis DSC mediante detección del punto de fusión de cristalita  $T_m$ , que se sitúa, según orden de magnitud, alrededor de 300°C o por encima en la mayor parte de los casos.

5 El sulfuro de polifenileno contiene unidades de la fórmula



preferentemente está constituido por estas unidades en al menos un 50 % en peso, al menos un 70 % en peso, o bien al menos un 90 % en peso. Las unidades restantes pueden ser aquellas que se indican anteriormente en el caso de poliarilenercetona, o unidades de ramificación tri- o tetrafuncionales, que resultan del empleo concomitante, a modo de ejemplo, de triclorobenceno o tetraclorobenceno en la síntesis. Sulfuro de polifenileno es comercial en una pluralidad de tipos, o bien masas de moldeo.

10

En el caso de mezclas de poliarilenercetona/sulfuro de polifenileno, ambos componentes se pueden presentar en cualquier proporción de mezcla concebible, de modo que el intervalo de composición de poliarilenercetona pura a sulfuro de polifenileno puro se cubre completamente. En general la mezcla contiene al menos un 0,01 % en peso de poliarilenercetona, o bien al menos un 0,01 % en peso de sulfuro de polifenileno. En una forma de realización preferente, la mezcla contiene al menos un 50 % en peso de poliarilenercetona.

15

Desde hace tiempo son conocidos polímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH). EVOH es un copolímero de etileno y alcohol vinílico, y a veces también se denomina EVAL. El contenido en etileno en el copolímero asciende generalmente a un 25 hasta un 60 % en moles, y en especial a un 28 hasta un 45 % en moles. En el comercio se encuentra disponible una pluralidad de tipos, a modo de ejemplo de Kuraray, bajo la denominación comercial EVAL™.

20

El naftalato de polialquileno se deriva de un diol alifático o cicloalifático con 2 a 8 átomos de carbono, así como de un ácido naftalindicarboxílico. Son dioles apropiados, a modo de ejemplo, etanoldiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, así como 1,4-ciclohexanodimetanol. Los ácidos naftalindicarboxílicos apropiados son, a modo de ejemplo, ácido 1,4-, 1,5-, 2,6-, o bien 2,7-naftalindicarboxílico. Naftalatos de polialquileno preferentes son especialmente 2,6-naftalato de polietileno, 2,6-naftalato de polipropileno, 2,6-naftalato de polibutileno, así como 2,6-naftalato de polihexileno.

25

La masa de moldeo de la cinta, o bien la masa de moldeo de las capas aisladas, pueden contener los habituales agentes auxiliares y aditivos, así como, en caso dado, otros polímeros, en el caso de poliarilenercetona, a modo de ejemplo, polímeros fluorados, como PFA (un copolímero de tetrafluoreteno y perfluorvinilmetiléter), poliimida, polieterimida, LCP, como por ejemplo poliéster fluidocristalino, polisulfona, polietersulfona, polifenilsulfona, polibenzimidazol (PBI), u otros polímeros estables a alta temperatura, en el caso de sulfuro de polifenileno, a modo de ejemplo, copolímeros, o bien terpolímeros de etileno con comonomeros polares, y en el caso de poliamida parcialmente aromática una poliamida alifática. La masa de moldeo de poliamida puede contener, a modo de ejemplo, también un estabilizador de hidrólisis, un plastificante, o bien modificadores de tenacidad al impacto. En el caso de empleo como cinta antidesgaste, la masa de moldeo de la cinta puede contener además un agente engrasante, como grafito, disulfuro de molibdeno, nitruro de boro hexagonal o PTFE. La fracción de polímero olefínico, poliamida, polímero fluorado, naftalato de polialquileno, EVOH, polifenilsulfona, poliarilenercetona, sulfuro de polifenileno, o bien mezcla de poliarilenercetona/sulfuro de polifenileno en la masa de moldeo, asciende al menos a un 50 % en peso, preferentemente al menos a un 60 % en peso, de modo especialmente preferente al menos a un 70 % en peso, en especial preferentemente al

30

35

40

menos a un 80 % en peso, y de modo muy especialmente preferente al menos a un 90 % en peso. La cinta puede estar reforzada además con fibras largas, a modo de ejemplo con tejido o rovings de fibras de vidrio. En este caso, ésta puede contener también una capa ulterior constituida por la masa de moldeo no reforzada y/o servir para la reducción o sustitución de un refuerzo metálico.

- 5 La anchura de la cinta es dependiente del diámetro del tubo. Anchuras habituales se sitúan en el intervalo de aproximadamente 20 mm hasta aproximadamente 700 mm, y preferentemente en el intervalo de aproximadamente 30 mm a aproximadamente 500 mm. El grosor de la cinta está limitado al tener que ser la misma por una parte suficientemente estable desde el punto de vista mecánico, y por otra parte suficientemente flexible para poderse arrollar aún de modo conveniente. Por lo tanto, la cinta posee en la práctica habitualmente un grosor en el intervalo de 0,05 mm a 3 mm, y preferentemente en el intervalo de 0,1 mm a 2 mm.

- 10 La sección transversal de la cinta puede ser rectangular. No obstante, en los lados también se pueden encontrar escotaduras, de modo que las zonas solapantes se entrelazan y dan por resultado una superficie de arrollado sensiblemente lisa. Por regla general, se arrolla una capa de cinta de manera solapante; para la zona de solapamiento es suficiente aproximadamente un 10 % de la anchura de la cinta según orden de magnitud. No obstante, también se puede arrollar una primera capa de cinta canto a canto, y por encima una segunda capa de cinta igualmente canto a canto, pero desplazada en aproximadamente la mitad de la anchura de la cinta.

- 15 Tras el arrollado, la cinta se suelda entre sí en los puntos de solapamiento. Esto se puede efectuar mediante soldadura con gas de calefacción, mediante contacto con un elemento calefactor, con ayuda de una llama, o ventajosamente mediante irradiación de radiación electromagnética con intervalo espectral UV, visible o IR. Son especialmente preferentes soldadura por láser o soldadura por infrarrojo. En el caso de empleo como cinta protectora frente a fluencia o como cinta antidesgaste, en principio es suficiente una soldadura por puntos para la fijación de la cinta; no obstante, se genera continuamente una soldadura ininterrumpida. Naturalmente, también se pueden soldar las cintas en las zonas de solapamiento entre sí en toda su superficie.

- 20 En el caso de soldadura por láser y soldadura por infrarrojo de dos componentes, el componente superior irradiado es sensiblemente transparente para la radiación empleada, mientras que el componente inferior presenta un ajuste absorbente. Por lo tanto, para obtener un resultado de soldadura óptimo es ventajoso que la cinta posea propiedades de absorción diferentes a lo largo de la anchura. Esto se puede realizar mediante coextrusión de una masa de moldeo sensiblemente transparente con una masa de moldeo correspondiente, pero de ajuste absorbente, de modo que la cinta posea en un lado una banda absorbente que presenta, a modo de ejemplo, una anchura de aproximadamente un 3 a aproximadamente un 90 % de la anchura de cinta total.
- 25 En el caso de arrollado de la cinta se debe procurar que el lado absorbente esté orientado hacia abajo y se cubra por el lado transparente. Alternativamente, si se arrollan dos capas de cinta de manera superpuesta, a modo de ejemplo canto a canto en cada caso, el material de la capa de cinta inferior puede contener un aditivo absorbente, mientras que el material de la capa de cinta superior es sensiblemente transparente. No obstante, en el caso de empleo de cintas muy delgadas, el material de cinta total puede presentar también ajuste absorbente.

- 30 Soldadura por láser, soldadura por infrarrojo, así como adiciones absorbentes apropiadas, son bastante conocidos por el especialista. La adición absorbente más común es hollín, pero también se puede emplear cualquier otra adición conocida en las cantidades habituales.

- 35 Mediante la fijación dimensional según la invención para montaje y funcionamiento, así como la hermeticidad a gases obtenida, se puede conseguir una mayor libertad de diseño del Unbonded Flexible Pipe.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Procedimiento para la obtención de un tubo flexible de estructura multicapa con capas no unidas, que contiene
- a) un revestimiento interno, y
- 5 b) una o varias capas de refuerzo, que están constituidas por alambres de acero, perfiles de acero o bandas de acero dispuestos en forma de espiral,
- formándose una capa al arrollarse una cinta de una masa de moldeo de material sintético en forma de espiral sobre una capa situada más interiormente, tras lo cual la capa superior y la capa inferior de la cinta se sueldan entre sí simultáneamente o a continuación en zonas de solapamiento, seleccionándose la capa situada más interiormente a
- 10 partir de una carcasa, un revestimiento tubular interno y una capa de refuerzo.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la cinta está constituida por una masa de moldeo a base de polímero olefínico, poliamida, polímero fluorado, polifenilsulfona, poliarilene tercetona, sulfuro de polifenileno o una mezcla de poliarilene tercetona/sulfuro de polifenileno.
- 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la cinta es de una capa o
- 15 de varias capas.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que la cinta es de varias capas y contiene una capa de bloqueo contra la difusión de H<sub>2</sub>S, o bien CO<sub>2</sub>.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que la capa de bloqueo es una capa constituida por masa de moldeo de EVOH o una lámina metálica.
- 20 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la cinta está reforzada con fibras largas.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la soldadura se efectúa mediante soldadura con gas de calefacción, mediante contacto con un elemento calefactor, con ayuda de una llama, o mediante irradiación de radiación electromagnética
- 25 8.- Tubo flexible, obtenido según una de las reivindicaciones precedentes.