

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 634**

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

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.03.2011 PCT/EP2011/054578**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2011 WO11128197**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2011 E 11711515 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 2558285**

54 Título: **Tubo flexible con barrera de difusión**

30 Prioridad:

13.04.2010 DE 102010003917

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.11.2017

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 2 642 634 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 barrera de difusión

- 5 El objeto de la presente invención es un tubo flexible de estructura multicapa con capas no unidas. A continuación, por motivos de simplicidad y en correspondencia con el uso en idioma inglés, se denominara "Unbonded Flexible Pipe" (tubo flexible no unido). Un tubo de este tipo ofrece una alta resistencia a la difusión de gases procedentes de un fluido transportado y por tanto puede utilizarse con especial ventaja para el transporte de petróleo crudo, gas natural, metanol, CO₂ y similares.
- 10 Los "Unbonded Flexible Pipes" son, como tales, estado de la técnica. Los tubos de este tipo contienen un revestimiento interno, habitualmente en forma de un tubo de plástico, como barrera contra la salida del fluido transportado, así como una o varias capas de armadura en el lado externo de este revestimiento interno. El "Unbonded Flexible Pipe" puede contener capas adicionales, por ejemplo una o varias capas de armadura en el lado interno del revestimiento interno, para impedir el desplome del revestimiento interno en el caso de una alta presión externa. Una armadura interna de este tipo se denomina habitualmente carcasa. Además, puede estar contenida una envoltura externa en las capas de armadura o capas funcionales poliméricas o metálicas que se encuentran más adentro, para prever una barrera contra la penetración de líquido procedente del entorno exterior.
- 15 "Unbonded Flexible Pipes" típicos se describen, por ejemplo, en el documento WO 01/61232, el documento US 6 123 114 y el documento US 6 085 799; además se caracterizan más detalladamente en la Práctica Recomendada del API 17B, "Recommended Practice for Flexible Pipe", 3ª edición, marzo de 2002 así como en la Especificación del API 17J, "Specification for Unbonded Flexible Pipe" 2ª edición, noviembre de 1999.
- 20 La expresión "unbonded (no unido)" significa en este contexto que al menos dos de las capas, incluyendo capas de armadura y capas de plástico, no están unidas de manera constructiva entre sí. En la práctica, el tubo contiene al menos dos capas de armadura, que no están unidas entre sí a lo largo de la longitud de tubo ni directa ni indirectamente, es decir a través de capas adicionales. De este modo el tubo se vuelve dúctil y suficientemente flexible como para enrollarlo con fines de transporte.
- 25 Tales "Unbonded Flexible Pipes" se utilizan en diferentes realizaciones en aplicaciones de alta mar así como en diferentes aplicaciones en tierra para el transporte de líquidos, gases y suspensiones. Pueden utilizarse por ejemplo para el transporte de fluidos, allí donde a lo largo de la longitud del tubo existe una presión de agua muy alta o muy diferente, por ejemplo en forma de conducciones ascendentes, que discurren desde el fondo del mar hacia arriba hasta una instalación en o cerca de la superficie del mar, además generalmente como tubos para el transporte de líquidos o gases entre diferentes instalaciones, como tubos que están tendidos a gran profundidad sobre el fondo del mar o como tubos entre instalaciones cerca de la superficie del mar.
- 30 En los tubos flexibles convencionales, la capa de armadura o las capas de armadura se componen en la mayoría de los casos de alambres de acero, perfiles de acero o flejes de acero dispuestos en forma de espiral, pudiendo estar configuradas las capas individuales con diferentes ángulos de enrollamiento en relación con el eje del tubo. Hay además también formas de realización, en las que al menos una capa de armadura o todas las capas de armadura se componen de fibras, por ejemplo de fibras de vidrio, por ejemplo en forma de haces de fibras o tejidos de fibras, que por regla general están incrustados en una matriz polimérica.
- 35 El revestimiento interno se compone en el estado de la técnica habitualmente de una poliolefina, tal como polietileno, que también puede estar reticulado, de una poliamida, tal como PA11 o PA12, o de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF).
- 40 El polietileno tiene la desventaja de que en contacto con petróleo crudo o gas natural se hincha mucho y entonces experimenta fluencia. Además, el medio apolar transportado permea fuertemente a través de la pared de polietileno hacia fuera. Por este motivo, por regla general no se utiliza polietileno para conducciones con contacto directo con corrientes de producto, sino predominantemente para denominadas conducciones de inyección de agua.
- 45 Las poliamidas, tal como PA11 o PA12, son muy adecuadas como material para el revestimiento interno debido a sus muy buenas propiedades mecánicas, la excelente resistencia frente a los hidrocarburos y el hinchamiento sólo reducido. La idoneidad especial de las poliamidas se describió detalladamente en la publicación OTC 5231 "Improved Thermoplastic Materials for Offshore Flexible Pipes". Sin embargo, sólo pueden utilizarse hasta como máximo aproximadamente 70°C, dado que en el caso de temperaturas superiores se produce una hidrólisis creciente por el agua de proceso contenida en el petróleo crudo o el gas natural. Mediante esta hidrólisis se reduce tanto el peso molecular de la poliamida, que las propiedades mecánicas empeoran considerablemente y el tubo finalmente falla. Un procedimiento de ensayo detallado para determinar las propiedades de hidrólisis se describe en la norma API 17TR2 para PA11 y puede emplearse igualmente para PA12.
- 50 Las poliamidas, tal como PA11 o PA12, son muy adecuadas como material para el revestimiento interno debido a sus muy buenas propiedades mecánicas, la excelente resistencia frente a los hidrocarburos y el hinchamiento sólo reducido. La idoneidad especial de las poliamidas se describió detalladamente en la publicación OTC 5231 "Improved Thermoplastic Materials for Offshore Flexible Pipes". Sin embargo, sólo pueden utilizarse hasta como máximo aproximadamente 70°C, dado que en el caso de temperaturas superiores se produce una hidrólisis creciente por el agua de proceso contenida en el petróleo crudo o el gas natural. Mediante esta hidrólisis se reduce tanto el peso molecular de la poliamida, que las propiedades mecánicas empeoran considerablemente y el tubo finalmente falla. Un procedimiento de ensayo detallado para determinar las propiedades de hidrólisis se describe en la norma API 17TR2 para PA11 y puede emplearse igualmente para PA12.
- 55 El PVDF se utiliza hasta como máximo 130°C. Según la modificación, es rígido con una capacidad reducida de deformación a presión también a temperaturas superiores hasta aproximadamente 130°C. Sin embargo, a
- 60 El PVDF se utiliza hasta como máximo 130°C. Según la modificación, es rígido con una capacidad reducida de deformación a presión también a temperaturas superiores hasta aproximadamente 130°C. Sin embargo, a
- 65 El PVDF se utiliza hasta como máximo 130°C. Según la modificación, es rígido con una capacidad reducida de deformación a presión también a temperaturas superiores hasta aproximadamente 130°C. Sin embargo, a

temperaturas por encima de los 130°C, en el caso de una caída de la presión interna, debe contarse con formación de burbujas y microespumación. El PVDF se hincha mucho en particular en CO₂ supercrítico hasta aproximadamente el 25%; la formación de burbujas que se produce en el caso de la caída de presión resulta de la buena barrera a la permeación, que significa lo mismo que una mala difusión. A este respecto, dentro de la capa se produce una desorción de gas local, superándose la resistencia de cohesión del material.

En general existe el problema de que, cuando se usan tales "Unbonded Flexible Pipes" para el transporte de petróleo crudo o gas natural o para el transporte de otros medios agresivos, componentes no deseados y corrosivos de los medios transportados difunden a través del revestimiento interno y atacan los alambres o perfiles. Este problema existe en particular en el caso de la permeación de ácido sulfhídrico de dentro afuera.

El remedio podría consistir en utilizar para las capas de armadura externas acero muy aleado. Sin embargo, esto es no sólo caro, sino que aumenta también el peso del tubo, dado que los aceros muy aleados con frecuencia presentan una menor rigidez que los aceros poco aleados y por consiguiente tienen que dimensionarse con un grosor mayor, para conseguir una rigidez comparable del producto final. Por tanto, en el estado de la técnica hay diferentes planteamientos para remediar este problema.

En el documento WO 00/17479 se describe una solución, en la que el espacio intermedio entre el revestimiento interno y la envoltura externa puede lavarse para eliminar gases y líquidos no deseados, que difunden a través del revestimiento interno al espacio intermedio. Sin embargo, una solución de este tipo es compleja y no puede realizarse en todos los casos.

En el documento WO 02/31394 se propone, en el caso de aplicaciones en alta mar, permitir que el agua de mar entre en contacto con las capas de armadura externas, eliminándose mediante lavado los gases y líquidos que difunden a través del revestimiento interno. Sin embargo, la propia agua de mar es corrosiva.

En el documento US 6 006 788 se describe un tubo flexible con un tubo metálico ondulado impermeable a los gases interno. Sin embargo, este tubo es relativamente rígido, dado que el tubo metálico ondulado tiene que presentar un grosor mínimo, para ser mecánicamente estable. Además, el propio tubo metálico tiene que ser estable con respecto al medio agresivo transportado. Por tanto, los tubos de este tipo tienen sólo una aplicación muy limitada.

El objetivo de la invención consiste en proporcionar un revestimiento interno, que impida el paso de componentes agresivos del medio transportado de manera tan eficiente que se reduzca claramente la corrosión de las capas de armadura externas.

Sorprendentemente, este problema puede solucionarse previendo una capa de barrera contra el ácido sulfhídrico y otros compuestos agresivos.

Un concepto de este tipo se indica ya en el documento WO 2005/028198. El revestimiento interno se compone en dicho documento de una capa polimérica más gruesa y una película más delgada con propiedades de barrera contra un fluido, que se selecciona del grupo que consiste en metano, ácido sulfhídrico, CO₂ y agua. Para los materiales de la capa polimérica más gruesa y de la película se indican dos listas idénticas; la película puede componerse además de metal. Esta última forma de realización se demuestra en los ejemplos. Por tanto, el documento WO 2005/028198 no contiene ninguna enseñanza sobre qué materiales poliméricos deben combinarse para formar una barrera eficaz precisamente contra el ácido sulfhídrico, que también se mantenga de manera duradera durante el funcionamiento en las condiciones de entorno requeridas (altas diferencias de presión y altas temperaturas).

El objeto de la invención es un "Unbonded Flexible Pipe", que presenta un revestimiento interno, que contiene las siguientes capas:

- a) al menos una capa, cuyo material se selecciona del grupo material de moldeo de poliolefina, material de moldeo de poliamida y material de moldeo de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) así como
- b) al menos una capa, cuyo material consiste en un material de moldeo a base de un polímero, que se selecciona del grupo poliarilenercetona, mezcla de poliarilenercetona/poli(sulfuro de fenileno), polifenilsulfona y un poli(naftalato de alquileño).

La capa según b) está dispuesta sobre el lado interno del revestimiento interno; su grosor asciende a del 0,5 al 50% del grosor de pared total del revestimiento interno.

Además de las capas según a) y b) pueden estar contenidas capas todavía adicionales, en el caso de que tengan que cumplirse funciones específicas.

Las capas individuales pueden estar unidas entre sí a través de agentes adherentes; el experto en la técnica conoce agentes adherentes adecuados. Una cierta adherencia inicial facilita la producción del "Unbonded Flexible Pipe"; sin embargo, para el funcionamiento no es obligatoriamente necesaria una adherencia entre capas. Si entre capas no

unidas se acumulasen gases durante el funcionamiento, éstos pueden evacuarse por medio de medidas constructivas adecuadas. Sin embargo, la acumulación de gases puede reducirse mucho en la forma de realización preferida, cuando la capa según b) está dispuesta en el lado interno.

- 5 En una forma de realización posible, sobre el lado interno del revestimiento interno se encuentra una carcasa. Tales carcacas y su realización son estado de la técnica. En una forma de realización posible adicional, el "Unbonded Flexible Pipe" no contiene ninguna carcasa, sobre todo cuando no tiene que hacerse funcionar a altas presiones externas.
- 10 El "Unbonded Flexible Pipe" contiene además en el lado externo del revestimiento interno una o varias capas de armadura, que se componen habitualmente 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 tal manera que resiste a la presión interna, y al menos una capa adicional de estas capas de armadura está constituida de tal manera que resiste a las fuerzas de tracción. A la capa
- 15 de armadura o capas de armadura puede seguir una envoltura externa, habitualmente en forma de un tubo o tubo flexible de un material de moldeo termoplástico o un elastómero.

La poliolefina usada para la capa según a) puede ser en primera línea un polietileno, en particular un polietileno de alta densidad (HDPE), o un polipropileno isotáctico o sindiotáctico. El polietileno está preferiblemente reticulado, habitualmente o bien a través de reacción con iniciadores radicalarios o bien a través de reticulación iniciada por

20 humedad de grupos sililo injertados. El polipropileno puede ser un homopolímero o un copolímero, por ejemplo con etileno o 1-buteno como comonómero, pudiendo utilizarse tanto copolímeros al azar como copolímeros de bloque. Además, el polipropileno también puede estar modificado en cuanto a la resiliencia, por ejemplo de manera correspondiente al estado de la técnica por medio de caucho de etileno-propileno (EPM) o EPDM.

25 El experto en la técnica conoce el poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) y está disponible en el mercado en un gran número de tipos. Habitualmente se utiliza como homopolímero. Sin embargo, según la invención como poli(fluoruro de vinilideno) también pueden estar contenidos copolímeros a base de fluoruro de vinilideno, que presentan hasta el 40% en peso de otros monómeros. Como tales monómeros adicionales se mencionan a modo de ejemplo:

30 trifluoroetileno, clorotrifluoroetileno, etileno, propeno y hexafluoropropeno.

El material de moldeo de poliolefina o de PVDF puede contener los adyuvantes y aditivos habituales. El porcentaje de PVDF o poliolefina asciende a al menos el 50% en peso, preferiblemente al menos el 60% en peso, de manera especialmente preferible al menos el 70% en peso, en particular preferiblemente al menos el 80% en peso y de

35 manera muy especialmente preferible al menos el 90% en peso.

La poliamida de la capa según a) puede producirse a partir de una combinación de diamina y ácido dicarboxílico, a partir de un ácido ω -aminocarboxílico o la lactama correspondiente. Básicamente puede usarse cualquier poliamida, por ejemplo PA6, PA66 o copoliamidas a base de las mismas con unidades, que se derivan del ácido tereftálico y/o

40 ácido isoftálico (en general denominadas como PPA) así como PA9T y PA10T y sus mezclas con otras poliamidas. En una forma de realización preferida, las unidades monoméricas de la poliamida contienen de media al menos 8, al menos 9 o al menos 10 átomos de C. En el caso de 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 los átomos de C de diamina y ácido dicarboxílico en esta forma de realización preferida tiene que ascender a al menos 8, al menos 9

45 o al menos 10. Poliamidas adecuadas son por ejemplo: PA610 (que puede producirse a partir de hexametildiamina [6 átomos de C] y ácido sebácico [10 átomos de C], por consiguiente la media de los átomos de C en las unidades monoméricas asciende en este caso a 8), PA88 (que puede producirse a partir de octametildiamina y ácido 1,8-octanodioico), PA8 (que puede producirse a partir de capril-lactama), PA612, PA810, PA108, PA9, PA613, PA614, PA812, PA128, PA1010, PA10, PA814, PA148, PA1012, PA11, PA1014, PA1212 y

50 PA12. La producción de las poliamidas es estado de la técnica. Naturalmente también pueden utilizarse copoliamidas a base de las mismas, pudiendo usarse conjuntamente dado el caso también monómeros tales como caprolactama.

La poliamida también puede ser una polieteramida. Las polieteramidas se conocen en principio, por ejemplo, por el documento DE-OS 30 06 961. Contienen como comonómero una polieterdiamina. Puede accederse a polieterdiaminas adecuadas mediante la conversión de los polieterdioles correspondientes mediante aminación reductora o acoplamiento a acrilonitrilo con posterior hidrogenación (por ejemplo documento EP-A-0 434 244; documento EP-A-0 296 852). Por regla general presenta una masa promedio en número de desde 230 hasta 4000; su porcentaje de polieteramida asciende preferiblemente a del 5 al 50% en peso.

60

Las polieterdiaminas disponibles comercialmente partiendo de propilenglicol pueden obtenerse comercialmente como los tipos JEFFAMIN[®] D de la empresa Huntsman. Básicamente también son muy adecuadas las polieterdiaminas partiendo del 1,4-butanodiol o 1,3-butanodiol, o polieterdiaminas constituidas de manera mixta, por ejemplo con una distribución estadística o por bloques de las unidades que proceden de los dioles.

65

Igualmente, también pueden usarse mezclas de diferentes poliamidas, presuponiendo una compatibilidad suficiente. El experto en la técnica conoce combinaciones de poliamidas compatibles; por ejemplo en este caso se exponen la combinación PA12/PA1012, PA12/PA1212, PA612/PA12, PA613/PA12, PA1014/PA12 y PA610/PA12 así como combinaciones correspondientes con PA11. En caso de duda pueden determinarse combinaciones compatibles mediante ensayos rutinarios.

En una forma de realización posible se usa una mezcla del 30 al 99% en peso, preferiblemente del 40 al 98% en peso y de manera especialmente preferible del 50 al 96% en peso poliamida en el sentido más estrecho así como del 1 al 70% en peso, preferiblemente del 2 al 60% en peso y de manera especialmente preferible del 4 al 50% en peso de polieteramida.

Además de la poliamida, el material de moldeo puede contener componentes adicionales, como por ejemplo modificadores de la resiliencia, otros termoplásticos, plastificantes y otros aditivos habituales. Sólo es necesario que la poliamida forme la matriz del material de moldeo.

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

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

b) Terpolímeros de etileno/ α -olefina C_3 a C_{12} /dieno no conjugado con del 20 al 96, preferiblemente del 25 al 85% en peso de etileno y hasta como máximo aproximadamente el 10% en peso de un dieno no conjugado tal como biciclo(2.2.1)heptadieno, 1,4-hexadieno, dicitropentadieno o 5-etilidennorborneno. Como α -olefina C_3 a C_{12} son adecuados igualmente por ejemplo propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-dodeceno.

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

Otros modificadores de la resiliencia adecuados son copolímeros de bloque de estireno-etileno/butileno. A este respecto se utilizan preferiblemente copolímeros de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), que pueden obtenerse mediante la hidrogenación de copolímeros de bloque de estireno-butadieno-estireno. Sin embargo, también pueden usarse sistemas de dos bloques (SEB) o sistemas de múltiples bloques. Tales copolímeros de bloque son estado de la técnica.

Estos modificadores de la resiliencia contienen preferiblemente grupos anhídrido de ácido, que se incorporan de manera conocida mediante la reacción térmica o radicalaria del polímero de cadena principal con un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado, un ácido dicarboxílico insaturado o un éster monoalquílico del ácido dicarboxílico insaturado en una concentración, que es suficiente para una buena unión a la poliamida. Reactivos adecuados son, por ejemplo, ácido maleico, anhídrido del ácido maleico, monobutil éster del ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido del ácido citracónico, ácido aconítico o anhídrido del ácido itacónico. De esta manera, preferiblemente del 0,1 al 4% en peso de un anhídrido insaturado está injertado en el modificador de la resiliencia. Según el estado de la técnica puede injertarse el anhídrido del ácido dicarboxílico insaturado o su precursor también junto con un monómero insaturado adicional, tal como por ejemplo estireno, α -metilestireno o indeno.

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

a) del 20 al 94,5% en peso de una o varias α -olefinas con de 2 a 12 átomos de C,

b) del 5 al 79,5% en peso de uno o varios compuestos acrílicos, seleccionados de

- ácido acrílico o ácido metacrílico o sus sales,

- ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con un alcohol C_1 a C_{12} , que dado el caso pueden portar una función hidroxilo o epóxido libre,

- acrilonitrilo o metacrilonitrilo,

- acrilamidas o metacrilamidas,

c) del 0,5 al 50% en peso de un anhídrido del ácido carboxílico, imida del ácido carboxílico, oxazolona, oxazinona o epóxido olefinicamente insaturado.

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

- 5 a) α -olefinas, tales como por ejemplo etileno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-dodeceno;
- 10 b) ácido acrílico, ácido metacrílico o sus sales, por ejemplo con Na^{\oplus} o $\text{Zn}^{2\oplus}$ como contraión; acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isononilo, acrilato de dodecilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N-hidroxietilacrilamida, N-propilacrilamida, N-butilacrilamida, N-(2-etilhexil)acrilamida, metacrilamida, N-metilmacrilamida, N,N-dimetilmacrilamida, N-etilmacrilamida, N-hidroxietilmacrilamida, N-propilmacrilamida, N-butilmacrilamida, N,N-dibutilmacrilamida, N-(2-etilhexil)metacrilamida;
- 15 c) viniloxirano, aliloxirano, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido aconítico, anhídrido del ácido itacónico, además los ácidos dicarboxílicos que se producen a partir de estos anhídridos mediante la reacción con agua; maleinimida, N-metilmaleinimida, N-etilmaleinimida, N-butilmaleinimida, N-fenilmaleinimida, imida del ácido aconítico, imida del ácido N-metilaconítico, imida del ácido N-fenilaconítico, imida del ácido itacónico, imida del ácido N-metilítacónico, imida del ácido N-fenilítacónico, N-acriloilcaprolactama, N-metacriloilcaprolactama, N-acriloil-laurinlactama, N-metacriloil-laurinlactama, viniloxazolina, isopropeniloxazolina, aliloxazolina, viniloxazinona o isopropeniloxazinona.
- 20 En el caso de usar acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo, éstos actúan al mismo tiempo también como compuesto acrílico b), de modo que en el caso de una cantidad suficiente del (met)acrilato de glicidilo no es necesario que esté contenido ningún compuesto acrílico adicional. En esta forma de realización especial, el copolímero contiene unidades de los siguientes monómeros:

- 30 a) del 20 al 94,5% en peso de una o varias α -olefinas con 2 a 12 átomos de C,
- b) del 0 al 79,5% en peso de uno o varios compuestos acrílicos, seleccionados de
- 35 - ácido acrílico o ácido metacrílico o sus sales,
- ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con un alcohol C_1 a C_{12} ,
- acrilonitrilo o metacrilonitrilo,
- 40 - acrilamidas o metacrilamidas
- c) del 0,5 al 80% en peso de un éster de ácido acrílico o ácido metacrílico, que contiene un grupo epóxido,
- 45 dando como resultado la suma de b) y c) al menos el 5,5% en peso.

El copolímero puede contener en una menor cantidad monómeros polimerizados adicionales, siempre que éstos no perjudiquen de manera destacable a las propiedades, tal como por ejemplo éster dimetilico del ácido maleico, éster dibutílico del ácido fumárico, éster dietílico del ácido itacónico o estireno.

50 La producción de tales copolímeros es estado de la técnica. Un gran número de diferentes tipos de los mismos pueden obtenerse como producto comercial, por ejemplo bajo la denominación LOTADER® (Arkema; etileno/acrilato/tercomponente o etileno/metacrilato de glicidilo).

A este respecto, en una forma de realización preferida el material de moldeo de poliamida contiene los siguientes componentes:

1. de 60 a 96,5 partes en peso de poliamida,
2. de 3 a 39,5 partes en peso de un componente de resiliencia, que contiene grupos anhídrido de ácido, seleccionándose el componente de resiliencia de copolímeros de etileno/ α -olefina y copolímeros de bloque de estireno-etileno/butileno,
3. de 0,5 a 20 partes en peso de un copolímero, que contiene unidades de los siguientes monómeros:
- 65 a) del 20 al 94,5% en peso de una o varias α -olefinas con de 2 a 12 átomos de C,

b) del 5 al 79,5% en peso de uno o varios compuestos acrílicos, seleccionados de

- ácido acrílico o ácido metacrílico o sus sales,

5 - ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con un alcohol C₁ a C₁₂, que dado el caso pueden portar una función hidroxilo o epóxido libre,

- acrilonitrilo o metacrilonitrilo,

10 - acrilamidas o metacrilamidas,

c) del 0,5 al 50% en peso de un anhídrido del ácido carboxílico, imida del ácido carboxílico, oxazolona, oxazinona o epóxido olefínicamente insaturado,

15 ascendiendo la suma de las partes en peso de los componentes según 1., 2. y 3. a 100.

A este respecto, en una forma de realización preferida adicional el material de moldeo contiene:

1. de 65 a 90 partes en peso y de manera especialmente preferible de 70 a 85 partes en peso de poliamida,

20 2. de 5 a 30 partes en peso, de manera especialmente preferible de 6 a 25 partes en peso y en particular preferiblemente de 7 a 20 partes en peso del componente de resiliencia,

25 3. de 0,6 a 15 partes en peso y de manera especialmente preferible de 0,7 a 10 partes en peso del copolímero, que contiene preferiblemente unidades de los siguientes monómeros:

a) del 30 al 80% en peso de α -olefina(s),

30 b) del 7 al 70% en peso y de manera especialmente preferible del 10 al 60% en peso del/de los compuesto(s) acrílico(s),

c) del 1 al 40% en peso y de manera especialmente preferible del 5 a 30% en peso del anhídrido del ácido carboxílico, imida del ácido carboxílico, oxazolona, oxazinona o epóxido olefínicamente insaturado.

35 Como componente de resiliencia puede usarse además también caucho de nitrilo (NBR) o caucho de nitrilo hidrogenado (H-NBR), que dado el caso contienen grupos funcionales. Materiales de moldeo correspondientes se describen en el documento US2003/0220449A1.

40 Otros termoplásticos, que pueden estar contenidos en el material de moldeo de poliamida, son en primera línea poliolefinas. En una forma de realización, tal como se describe más arriba en el caso de los modificadores de la resiliencia, pueden contener grupos anhídrido de ácido y entonces se encuentran dado el caso junto con un modificador de la resiliencia no funcionalizado. En una forma de realización adicional, no están funcionalizados y se encuentran en el material de moldeo en combinación con un modificador de la resiliencia funcionalizado o una poliolefina funcionalizada. El término "funcionalizado" significa que los polímeros según el estado de la técnica están dotados de grupos, que pueden reaccionar con los grupos terminales de poliamida, por ejemplo grupos anhídrido de ácido, grupos carboxilo, grupos epóxido o grupos oxazolona. A este respecto, se prefieren las siguientes composiciones:

50 1. de 50 a 95 partes en peso de poliamida,

2. de 1 a 49 partes en peso de poliolefina funcionalizada o no funcionalizada así como

55 3. de 1 a 49 partes en peso de modificador de la resiliencia funcionalizado o no funcionalizado,

ascendiendo la suma de las partes en peso de los componentes según 1., 2. y 3. a 100.

60 En el caso de la poliolefina se trata en este caso, por ejemplo, de polietileno o de polipropileno. Básicamente puede utilizarse cualquier tipo habitual en el mercado. Así se tienen en cuenta, por ejemplo: polietileno lineal de densidad alta, media o baja, LDPE, copolímeros de etileno-éster acrílico, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, homopolipropileno isotáctico o atáctico, copolímeros al azar de propeno con eteno y/o 1-buteno, copolímeros de bloque de etileno-propileno y otros similares. La poliolefina puede producirse según cualquier procedimiento conocido, por ejemplo según Ziegler-Natta, según el procedimiento de Phillips, por medio de metalocenos o de manera radicalaria. La poliamida puede ser en este caso también, por ejemplo, PA6 y/o PA66.

65

En una forma de realización posible, el material de moldeo contiene del 1 al 25% en peso de plastificantes, de manera especialmente preferible del 2 al 20% en peso y en particular preferiblemente del 3 al 15% en peso.

Los plastificantes y su utilización en poliamidas son conocidos. Una revisión general sobre los plastificantes, que son adecuados para poliamidas, puede tomarse de Gächter/Müller, Kunststoffadditive, C. Hanser Verlag, 2ª edición, pág. 296. Compuestos habituales adecuados como plastificantes son, por ejemplo, ésteres del ácido p-hidroxibenzoico con de 2 a 20 átomos de C en el componente de alcohol o amidas de ácidos arilsulfónicos con de 2 a 12 átomos de C en el componente de amina, preferiblemente amidas del ácido bencenosulfónico. Como plastificantes se tienen en cuenta, entre otros, éster etílico del ácido p-hidroxibenzoico, éster octílico del ácido p-hidroxibenzoico, éster i-hexadecílico del ácido p-hidroxibenzoico, n-octilamida del ácido toluenosulfónico, n-butilamida del ácido bencenosulfónico o 2-etilhexilamida del ácido bencenosulfónico.

Además, el material de moldeo puede contener además cantidades habituales de aditivos, que son necesarios para ajustar determinadas propiedades. Ejemplos de éstos son pigmentos o cargas, tales como negro de carbón, dióxido de titanio, sulfuro de cinc, fibras de refuerzo como por ejemplo fibras de vidrio, adyuvantes de procesamiento tales como ceras, estearato de cinc o estearato de calcio, antioxidantes, estabilizadores de UV así como aditivos, que confieren al producto propiedades antielectrostáticas, como por ejemplo fibras de carbono, fibrillas de grafito, fibras de acero inoxidable o negro de carbón conductor.

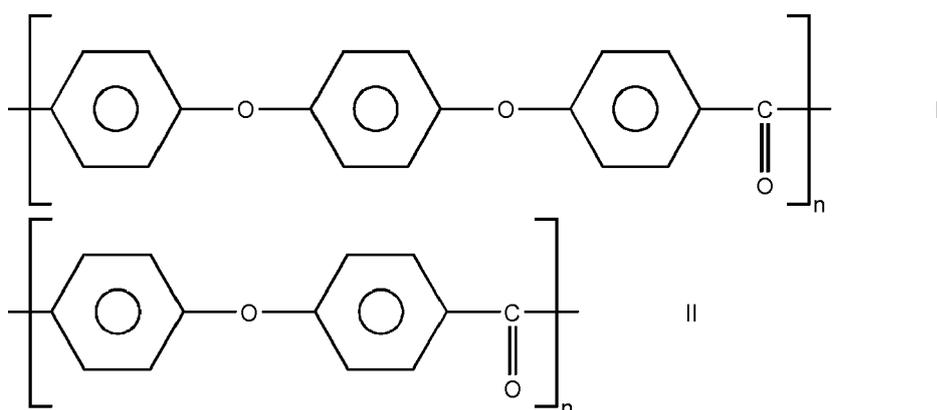
El porcentaje de poliamida en el material de moldeo asciende a al menos el 50% en peso, preferiblemente al menos el 60% en peso, de manera especialmente preferible al menos el 70% en peso, en particular preferiblemente al menos el 80% en peso y de manera muy especialmente preferible al menos el 90% en peso.

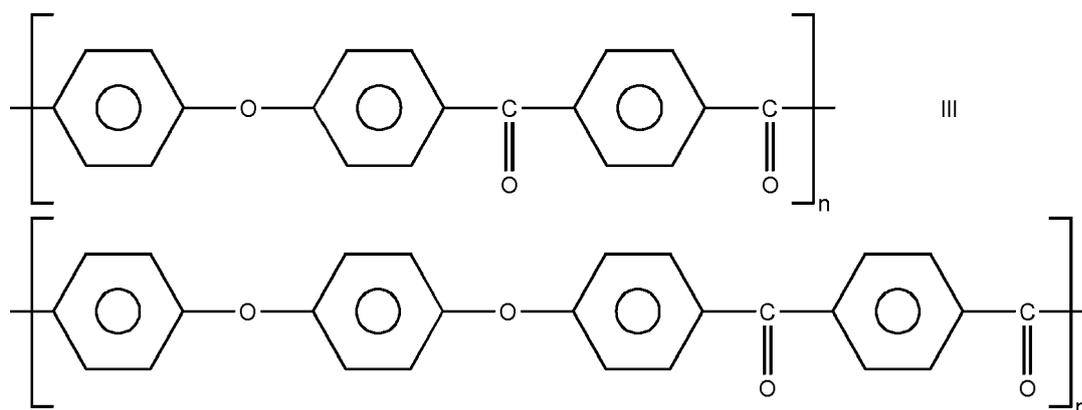
La poliarilenetercetona de la capa según b) contiene unidades de fórmulas



en las que Ar y Ar' representan un resto aromático divalente, preferiblemente 1,4-fenileno, 4,4'-bifenileno así como 1,4-, 1,5- o 2,6-naftileno. X es un grupo electroatrayente, preferiblemente carbonilo o sulfonilo, mientras que Y representa otro grupo, tal como O, S, CH₂, isopropilideno o similares. A este respecto, al menos el 50%, preferiblemente al menos el 70% y de manera especialmente preferible al menos el 80% de los grupos X representan un grupo carbonilo, mientras que al menos el 50%, preferiblemente al menos el 70% y de manera especialmente preferible al menos el 80% de los grupos Y consiste en oxígeno.

En la forma de realización preferida, el 100% de los grupos X consisten en grupos carbonilo y el 100% de los grupos Y en oxígeno. En esta forma de realización, la poliarilenetercetona puede ser por ejemplo una polieteretercetona (PEEK; fórmula I), una polietercetona (PEK; fórmula II), una polietercetonaacetona (PEKK; fórmula III) o una polieteretercetonaacetona (PEEKK; fórmula IV), sin embargo también son posibles otras disposiciones de los grupos carbonilo y oxígeno.





5 La poliarilenercetona es parcialmente cristalina, lo que se manifiesta por ejemplo en el análisis de DSC mediante la detección de un punto de fusión de unidades cristalinas T_m , que en cuanto al orden de magnitud se encuentra en la mayoría de los casos alrededor de los 300°C o por encima.

10 En el caso de las mezclas de poliarilenercetona/poli(sulfuro de fenileno), ambos componentes pueden encontrarse en cualquier razón de mezclado concebible, de modo que el intervalo de la composición está cubierto sin huecos desde poliarilenercetona pura hasta poli(sulfuro de fenileno) puro. En general, la mezcla contiene al menos el 0,01% en peso de poliarilenercetona o al menos el 0,01% en peso de poli(sulfuro de fenileno). En una forma de realización preferida, la mezcla contiene al menos el 50% en peso de poliarilenercetona. A este respecto, el poli(sulfuro de fenileno) contiene unidades der fórmula

15 $(-C_6H_4-S-)$;

Preferiblemente consiste en al menos el 50% en peso, al menos el 70% en peso o al menos el 90% en peso en estas unidades. Las unidades restantes pueden ser aquéllas que se indicaron anteriormente en el caso de la poliarilenercetona, o unidades de ramificación tri- o tetrafuncionales, que resultan del uso conjunto por ejemplo de triclorobenceno o tetraclorobenceno durante la síntesis. El poli(sulfuro de fenileno) está disponible en el mercado en un gran número de tipos o materiales de moldeo.

25 La polifenilsulfona (PPSU) se produce técnicamente a partir de los monómeros 4,4'-dihidroxibisfenil y 4,4'-diclorodifenilsulfona. Puede obtenerse en el mercado por ejemplo con la denominación RADEL R[®].

30 El poli(naftalato de alquileo) se deriva de un diol alifático o cicloalifático con de 2 a 8 átomos de C así como de un ácido naftalenodicarboxílico. Dioles adecuados son, por ejemplo, etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol así como 1,4-ciclohexanodimetanol. Ácidos naftalenodicarboxílicos adecuados son, por ejemplo, ácido 1,4-, 1,5-, 2,6- o 2,7-naftalenodicarboxílico. Poli(naftalatos de alquileo) preferidos son, en particular, poli(2,6-naftalato de etileno), poli(2,6-naftalato de propileno), poli(2,6-naftalato de butileno) así como poli(2,6-naftalato de hexileno).

35 El material de moldeo de la capa según b) puede contener los adyuvantes y aditivos habituales así como dado el caso polímeros adicionales, en el caso de la poliarilenercetona por ejemplo fluoropolímeros tales como PFA (un copolímero de tetrafluoroetano y perfluorovinil metil éter), poliimida, polieterimida, LCP tal como por ejemplo poliéster cristalino líquido, polisulfona, polietersulfona, polifenilsulfona, polibencimidazol (PBI) o polímeros resistentes a altas temperaturas adicionales. El porcentaje de poliarilenercetona, mezcla de poliarilenercetona/poli(sulfuro de fenileno), polifenilsulfona o poli(naftalato de alquileo) asciende a al menos el 50% en peso, preferiblemente al menos el 60% en peso, de manera especialmente preferible al menos el 70% en peso, en particular preferiblemente al menos el 80% en peso y de manera muy especialmente preferible al menos el 90% en peso.

Ejemplos de posibles disposiciones de capas, en cada caso de fuera adentro, son:

45 poliamida/poliarilenercetona

poliarilenercetona/poliamida/poliarilenercetona

HDPE o PP/poliarilenercetona

50 PVDF/poliarilenercetona

El HDPE puede estar en estos casos no reticulado o preferiblemente reticulado.

El diámetro interno del revestimiento interno asciende por regla general a al menos 30 mm, al menos 40 mm, al menos 50 mm o al menos 60 mm así como a como máximo 900 mm, como máximo 800 mm, como máximo 700 mm o como máximo 620 mm; sin embargo, en casos individuales también puede encontrarse por encima o por debajo.

5 El grosor de pared total del revestimiento interno asciende por regla general a al menos 2 mm, al menos 2,5 mm, al menos 3 mm, al menos 4 mm o al menos 5 mm así como a como máximo 50 mm, como máximo 40 mm, como máximo 30 mm, como máximo 25 mm, como máximo 20 mm o como máximo 16 mm; también puede encontrarse en casos individuales por encima o por debajo. El grosor de la capa según b) del material de capa de barrera asciende a del 0,5 al 50%, preferiblemente del 1 al 40% y de manera especialmente preferible del 2 al 30% del grosor de pared total. A este respecto, el grosor de la capa según b) asciende preferiblemente a como máximo 10 mm.

10 El revestimiento interno se produce según el estado de la técnica mediante coextrusión, mediante extrusión por bobinado de las capas individuales o dado el caso mediante bobinado de cintas.

15 En la combinación de capas según la invención, el paso de componentes corrosivos tales como H₂S puede hacerse retroceder de manera eficiente. Con ello se reduce considerablemente el riesgo de corrosión en las capas de armadura externas. De este modo resulta la posibilidad de recurrir, en lugar de a aceros muy aleados, a aceros menos aleados, más resistentes. Esto posibilita una realización más ligera de la construcción con los mismos valores de resistencia. En general, con ello puede reducirse el peso de la construcción de la conducción, con lo que pueden explotarse profundidades del mar mayores.

20 Una configuración ventajosa adicional de la invención consiste en que adicionalmente para la envoltura externa se selecciona un material, que presenta un alta permeación para componentes agresivos tales como ácido sulfhídrico y similares. Materiales adecuados son por ejemplo LDPE, LLDPE así como elastómeros, por ejemplo Santoprene™. De esta manera se evita que las cantidades reducidas de tales sustancias, que a pesar de todas las precauciones permean a través del revestimiento interno, se acumulen en el espacio intermedio entre el revestimiento interno y la envoltura externa. De este modo se reduce todavía adicionalmente el riesgo de corrosión.

25

REIVINDICACIONES

1.- Tubo flexible de estructura multicapa con capas no unidas, que presenta un revestimiento interno, que contiene las siguientes capas:

- 5
- a) al menos una capa, cuyo material se selecciona del grupo material de moldeo de poliolefina, material de moldeo de poliamida y material de moldeo de poli(fluoruro de vinilideno) así como
- 10 b) al menos una capa, cuyo material se compone de un material de moldeo a base de un polímero, que se selecciona del grupo poliarilenercetona, mezcla de poliarilenercetona/poli(sulfuro de fenileno), polifenilsulfona y poli(naftalato de alquileo),

ascendiendo el grosor de la capa según b) a del 0,5 al 50% del grosor de pared total del revestimiento interno y estando dispuesta la capa según b) visto desde la capa según a) hacia dentro.

15 2.- Tubo flexible según la reivindicación 1, caracterizado porque el revestimiento interno es un tubo.

3.- Tubo flexible según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque además del revestimiento interno contiene una o varias capas, que se seleccionan de

- 20 - una carcasa interior,
- una o varias capas de armadura exteriores así como
- 25 - una envoltura externa.