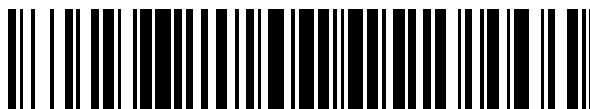


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 770**

51 Int. Cl.:

C08J 7/04 (2006.01)

B32B 1/08 (2006.01)

F16L 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.10.2009** **PCT/US2009/059417**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.04.2010** **WO10040079**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2009** **E 09793287 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018** **EP 2352785**

54 Título: **Métodos y composiciones para recubrimiento de tubo**

30 Prioridad:

03.10.2008 US 102636 P

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

11.10.2018

73 Titular/es:

UPONOR INNOVATION AB (100.0%)
P.O. Box 101
73061 Virsbo, SE

72 Inventor/es:

ERICSSON, JAN, S. y
BRICKWEG, LUKE, J.

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 685 770 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

Métodos y composiciones para recubrimiento de tubo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a recubrimientos curables por radiación aplicados a tuberías o productos de tuberías de plástico en capas.

Antecedentes

10 El tubo o tubería plástica extruida se usa para una variedad de aplicaciones. Por ejemplo, tales tubos de plástico se usan para el transporte de agua, más específicamente sistemas de suministro para agua potable caliente y/o fría, calefacción radiante de piso, aguas residuales y sistemas de rociadores contra incendios, entre otros usos. Tales tubos de plástico también se pueden usar como tubos de calefacción urbana y como tubos de procedimientos en la industria alimentaria, y otras aplicaciones incluyen el transporte de líquidos distintos del agua, tales como gases y lechadas. Los ejemplos de polímeros termoplásticos usados para la fabricación de tales tubos de plástico incluyen poliolefinas tales como polietileno (PE) (por ejemplo, temperatura elevada de PE, o PE-RT), polipropileno (PP), polibutilenos (PB) y cualquier copolímero de los mismos; copolímeros de poliolefina tales como poli (etileno-co-anhídrido maleico); poli (cloruro de vinilo) (PVC); y PVC clorado, esto es, CPVC; etc. Tales polímeros termoplásticos 15 pueden o no estar reticulados, dependiendo del sistema polimérico usado y de las propiedades deseadas del tubo terminado.

20 Como un ejemplo de un polímero reticulado, el polietileno reticulado (PEX) se usa comúnmente para tubos de plástico. Hay varias variedades de PEX que usan un número de diferentes químicas de reticulación y tecnologías de procesamiento. Diversas calidades de PEX contienen además otros aditivos tales como antioxidantes y/o paquetes estabilizantes en diferentes concentraciones y combinaciones. Tres variedades conocidas de PEX para aplicaciones de tubos son PEX-a, PEX-b y PEX-c.

25 En el procedimiento de PEX-a ("Método de Engel"), la reticulación se induce mediante peróxido bajo la influencia de calor y alta presión. La composición de PEX-a resultante se reticula a través de enlaces carbono-carbono para formar la red de polímero reticulado. El procedimiento de reticulación de PEX-a ocurre en la etapa fundida, a diferencia de los procedimientos de reticulación primaria para PEX-b y PEX-c. La reacción primaria es la formación de radicales libres tras la descomposición del peróxido, que debe estar presente por definición para PEX-a, y posteriormente, el radical libre abstrae los hidrógenos de las cadenas de polímero de PE. Este último proporciona nuevos radicales de carbono, que a continuación se combinan con cadenas de PE vecinas para formar enlaces estables carbono-carbono, esto es, enlaces cruzados. La reticulación, que se considera homogénea y uniforme para PEX-a, proporciona grados de reticulación (generalmente denominados CCL) en el intervalo de 70-90% para aplicaciones prácticas. El requisito para CCL debe ser superior al 70% para PEX-a como se define en ASTM International's Standard for Crosslinked Polyethylene (PEX) Tubing, F 867-04 (approved May 1, 2004). 30

35 En el procedimiento PEX-b, la reticulación es inducida por la humedad y el calor en tiempos extendidos predeterminados por lo general conducidos en una "atmósfera de Sauna". Los métodos más comúnmente usados se conocen como los métodos Sioplas (dos etapas) y Monosil (una etapa), respectivamente. En el método Sioplas, un silano, tal como por ejemplo un vinilsilano, se injerta en una resina de HDPE antes de la extrusión del tubo. En el método Monosil, un silano se mezcla con la resina HDPE durante la extrusión del tubo. En ambos métodos, que son químicamente diferentes en las etapas de reticulación previa, el principio fundamental para la reticulación real es prácticamente idéntico, esto es, la reticulación se produce en un procedimiento secundario de postextrusión que se acelera mediante una combinación de calor y humedad. La última combinación es el "reactivo" activo, que está involucrado en la hidrólisis primaria y la reacción de condensación. En principio, la tubería extruida está expuesta a agua caliente y a un baño de vapor. Una diferencia fundamental para PEX-a, es que para PEX-b, los enlaces cruzados resultantes no se forman entre enlaces carbono-carbono, sino que se forman enlaces covalentes oxígeno-silicio ("puentes" de siloxano). En comparación con PEX-a, la densidad de reticulación (CCL) es algo menor para PEX-b (65-70%) y la reticulación también es menos uniforme. 40 45

50 En el procedimiento PEX-c, la reticulación se denomina comúnmente método "frío". En el procedimiento PEX-c, no se necesitan productos químicos para facilitar el procedimiento de reticulación, pero en cambio irradiación de haz de electrones de alta energía (EB) se utiliza para crear los radicales libres necesarios para que se produzca la abstracción de hidrógeno y la posterior reticulación. Los haces de electrones de alta energía no son selectivos, esto es, los enlaces químicos se escinden de manera no controlada. Esto último tiene la consecuencia de crear reacciones secundarias, junto con la reacción dirigida, esto es, la reticulación de HDPE. La densidad de reticulación para PEX-c está por lo general en el intervalo de 70-75%, y se debe tener precaución con el tiempo de irradiación ya que una exposición demasiado larga puede dar lugar a productos decolorados y/o a la fragilidad. PEX-c se ha usado 55 con éxito durante muchos años a pesar de las condiciones de producción algo desafiantes.

Actualmente, las tuberías de PEX tienen valores de temperatura y presión de 160 psi a 73.4 °F (23 °C), 100 psi a 180 °F (82.2 °C) y 80 psi a 200 °F (93.3 °C). Los valores de ráfaga mínima son de 475 psi a 73.4 °F (5/8 pulgadas y

más). Las características y los requisitos de rendimiento adicionales para tuberías y tubos de PEX se dan en the Standard for Crosslinked Polyethylene (PEX) Tubing; F 876-04 (approved May 1, 2004) e ISO 9080.

Se puede producir una variedad de tubos de plástico en forma de tubos de plástico de múltiples capas, en las que al menos una de las capas comprende el tubo de plástico termoplástico extruido como se describió anteriormente. Los

5 tubos de plástico de múltiples capas son bien conocidos en la industria y se han usado para todas las aplicaciones descritas en este documento. Actualmente se usan capas adicionales para proporcionar varias propiedades deseadas, por ejemplo, propiedades de barrera al oxígeno, protección contra la luz ultravioleta, resistencia al rayado y rendimiento mecánico mejorado, estabilidad a largo plazo (conocida como resistencia al cloro de acuerdo con F876 y ASTM 2023), apariencia visual en orden para crear valores estéticos y/o con fines de etiquetado, etc.

10 En un ejemplo, para una barrera de oxígeno, tales capas adicionales se pueden producir a partir de poli (etilvinilalcohol) no reticulado termoplástico. Para el mismo propósito, se pueden usar capas metálicas, por ejemplo, aluminio o acero inoxidable. La capa de metal en tales casos proporcionará propiedades de barrera al oxígeno, pero también una apariencia visual seleccionada. En algunos casos, los recubrimientos de metal se pueden aplicar usando deposición al vacío, a partir de la cual los recubrimientos metálicos finales tendrán espesores en el rango

15 nanométrico. La capa metálica también puede actuar como una capa de refuerzo, y en tales casos, la capa de metal será más gruesa, esto es, en el intervalo de micras. Además, las resinas de polietileno de baja densidad coloreadas se usan comúnmente para crear tubos de colores, por lo general azules para aplicaciones de agua potable fría y rojos para agua caliente. Además, las capas de recubrimiento externo se pueden aplicar en forma de polietileno reticulado, por ejemplo, PEX-b.

20 En cualquier caso, cuando se usan comúnmente para este fin polímeros termoplásticos, tales como EvOH, polietileno, prepolímeros PEX-b, etc., la tecnología de coextrusión. La coextrusión es un procedimiento mediante el cual se aplica una capa de recubrimiento a un tubo polimérico (por ejemplo, un tubo de PEX) extruyendo un material basado en polímero a través de un molde en forma de anillo a medida que el tubo polimérico pasa a través del molde. Debido a las dificultades para obtener capas delgadas de recubrimiento con el procedimiento de coextrusión,

25 el límite inferior práctico para el espesor de la capa de recubrimiento es de aproximadamente 100 μm . La coextrusión también presenta otros desafíos, por ejemplo, flexibilidad limitada en las condiciones de operación y en materias primas potenciales, requisitos de alta energía, tiempos de arranque y requisitos de purga costosos, y dificultades generales con el control de calidad tales como obtener un espesor de capa de recubrimiento uniforme y una incapacidad para nivelar eficazmente la superficie de los tubos. En el caso donde la tecnología PEX-b se usa para las capas externas, es necesario un segundo paso de operación costoso y lento.

30

El documento US 2007/0051413 A1 describe una composición para un tubo de múltiples capas que tiene una capa interna y una capa externa. Preferiblemente, la capa interna del tubo está al menos parcialmente reticulada, preferiblemente polietileno, que es menos flexible que la capa exterior más flexible adyacente, que es preferiblemente un elastómero termoplástico. Las capas interna y externa se coextruyen por lo general durante la

35 fabricación, con al menos un extremo sobremoldeado, preferiblemente reticulado, que generalmente tiene un diámetro interno que es esencialmente el mismo que el diámetro interno del tubo de múltiples capas. El tubo de múltiples capas está por lo general reticulado, preferiblemente por haz de electrones.

El documento US 2004/0081787 A1 proporciona un tubo para un combustible en el que los cuerpos están constituidos por al menos uno de una resina termoplástica y un caucho sintético, en el que se forma una capa de recubrimiento sobre las superficies en al menos un lado del interior y las partes externas del cuerpo del tubo para un combustible o al menos una de las partes conectadas en estos cuerpos; la capa de recubrimiento anterior se forma curando una composición de resina de poliuretano que comprende un compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y un compuesto de poliisocianato orgánico (B); y la capa de recubrimiento anterior tiene un coeficiente de permeabilidad a la gasolina de 2 g·mm/m²·día o menos a 23 °C y una humedad relativa del 60% de RH.

40

El documento EP 1152181 A1 describe un tubo para el transporte de fluidos formado por una primera capa de material con una primera presión crítica PC₁ deseada y una segunda capa de material con una presión crítica PC₂ <0.4PC₁. El espesor de la primera capa está entre 0.1% y 25% del espesor total del tubo, pero no de menos de 0.3 mm y preferiblemente 0.5-1 mm. En el documento EP1152181A1 se observa que un tubo fabricado de esta manera tiene una presión crítica CP cercana a la primera presión crítica PC₁ deseada a pesar del bajo espesor de la primera

45 capa.

50

Resumen

De acuerdo con la invención, un miembro tubular flexible comprende un sustrato polimérico tubular flexible, teniendo el sustrato un diámetro exterior de al menos 5/16 pulgadas (7.9 mm) y una resistencia al estallido de acuerdo con ASTM 876-04 de al menos 475 psi (3275 kPa) a 23 °C (296 K); y un recubrimiento dispuesto sobre una superficie exterior del sustrato tubular, comprendiendo el recubrimiento un fotoiniciador y al menos una capa polimérica reticulada curada por radiación UV que tiene un espesor de menos de 60 micras de espesor.

55

En algunas realizaciones, un miembro tubular flexible comprende un sustrato polimérico tubular flexible como se define en las realizaciones anteriores; una capa metálica dispuesta sobre una superficie exterior del sustrato tubular

flexible; y un recubrimiento dispuesto en una superficie exterior de la capa metálica, en el que el recubrimiento es un recubrimiento como se define en cualquier realización anterior.

En otras realizaciones más, un procedimiento para producir un miembro tubular flexible que tiene un recubrimiento reticulado incluye oxidar una superficie exterior de un sustrato tubular flexible, comprendiendo el sustrato un polietileno reticulado, disponiendo una primera capa de formulación de prepolímero curable por radiación UV que comprende un fotoiniciador y una formulación de monómero/oligómero sobre la superficie exterior oxidada, y exposición de la primera capa a radiación UV para producir una primera capa de recubrimiento reticulada, que tiene un espesor de menos de 60 micras de espesor.

Aunque se describen múltiples realizaciones, otras formas de realización más de la presente invención serán evidentes para los expertos en el arte a partir de la siguiente descripción detallada, que muestra y describe realizaciones ilustrativas de la invención. De acuerdo con lo anterior, los dibujos y la descripción detallada se deben considerar de naturaleza ilustrativa y no restrictiva.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra una vista en perspectiva de un plástico de múltiples capas;

La figura 2 muestra una vista en sección transversal de otro tubo de plástico de múltiples capas; y

La figura 3 es un diagrama de flujo que representa un procedimiento de producción de tubos de plástico de múltiples capas.

Descripción detallada

De acuerdo con la divulgación, las capas de recubrimiento curadas por radiación se aplican a una superficie de un tubo base con el fin de proporcionar una propiedad deseada. Las capas de recubrimiento curadas por radiación se reticulan en diversos grados dependiendo de la aplicación particular, y se pueden producir con un espesor de capa de recubrimiento predeterminado y/o múltiples capas.

De acuerdo con la presente invención, una o más capas están dispuestas en un tubo base. En algunas de tales realizaciones, el tubo base comprende un material de poliolefina. Tales tubos se pueden fabricar a partir de polietileno, por ejemplo, polietileno de alta densidad (HDPE). Sin embargo, la presente invención es aplicable cuando se usa cualquier tipo de polietileno para la producción de tubos de plástico de múltiples capas, incluyendo polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de peso molecular ultraelevado (UHMWPE), PE 100 y PE 80. Con cada una de las calidades de polietileno anteriores, las cadenas de polímero pueden estar reticuladas para formar redes poliméricas tridimensionales (por ejemplo, tubo de PEX tales como PEX-a, PEX-b, o PEX-c).

Las capas de recubrimiento curadas por radiación descritas en este documento, y los procedimientos usados para aplicar estas capas de recubrimiento, son aplicables para una amplia gama de dimensiones y construcciones de tubos empleadas convencionalmente, por ejemplo, en relación con el diámetro exterior (OD), diámetro interno (ID), espesor grueso de la pared, número de capas en la construcción completa del tubo y cualquier combinación de las mismas.

Los tubos terminados descritos en este documento pueden tener valores de resistencia al estallido particulares (por ejemplo, los valores de resistencia al estallido proporcionados en STM 876-04). Por ejemplo, la divulgación proporciona que la resistencia al estallido a 23 °C (296 K) puede ser de al menos 400 psi (2758 kPa), al menos 475 psi (3275 kPa), o al menos 550 psi (3792 kPa).

La figura 1 muestra una vista en perspectiva de un tubo de plástico de múltiples capas. El tubo de plástico de múltiples capas 20 incluye un número tubular 22 con una primera capa 24 dispuesta en una superficie exterior del mismo. La primera capa 24 puede ser cualquiera de las capas de recubrimiento discutidas en este documento.

Además, también son posibles otras configuraciones de recubrimiento. Por ejemplo, la figura 2 muestra una vista en sección transversal de otro tubo de plástico 20' de múltiples capas. El tubo 20' comprende un miembro tubular 22' con una primera capa 24' de recubrimiento y una segunda capa 26 de recubrimiento dispuesta sobre la primera capa 24' de recubrimiento. Como se analiza adicionalmente a continuación, tales tubos 20' de múltiples capas se pueden producir haciendo pasar el miembro tubular 22' a través de múltiples etapas de recubrimiento. Además, las capas múltiples se pueden combinar para proporcionar diversas propiedades, proporcionando la primera capa 24' una o más propiedades y la segunda capa 26 proporcionando la misma o diferentes propiedades o propiedades como la primera capa 24'.

En otras variantes, un tubo polimérico de base (por ejemplo, cualquiera de los tubos poliméricos de base descritos en este documento) tiene una capa de metal dispuesta sobre una superficie exterior del tubo polimérico de base. Un recubrimiento que consiste en una o más capas puede entonces disponerse sobre la superficie exterior de la capa de metal. Por ejemplo, cualquiera de los sistemas de recubrimiento descritos en este documento, incluyendo

cualquiera de las diferentes formulaciones de recubrimiento descritas en este documento, cualquiera de los números de capas de recubrimiento proporcionadas a continuación, y cualquiera de las combinaciones de capas de recubrimiento descritas en este documento, se puede usar como el sistema de recubrimiento dispuesto en la superficie exterior de la capa de metal. La propia capa de metal puede comprender cualquier metal apropiado, tal como aluminio o acero inoxidable.

Para realizaciones específicas, los tubos de plástico se pueden producir con espesores de capa de recubrimiento curada delgada con un control de espesor muy preciso. De acuerdo con la invención, el recubrimiento comprende al menos una capa polimérica reticulada curada por radiación UV que tiene un espesor de menos de 60 micras de espesor. Por ejemplo, todo el recubrimiento puede tener menos de 100 micras de espesor, de menos de 80 micras de espesor, de menos de 60 micras de espesor, de menos de 50 micras de espesor, de menos de 40 micras de espesor, de menos de 30 micras de espesor, de menos de 20 micras de espesor, de menos de 10 micras de espesor, entre 7 micras y 80 micras, entre 7 micras y 60 micras, entre 7 micras y 40 micras, entre 7 micras y 30 micras, entre 7 micras y 20 micras, o entre 7 micras y 15 micras. Todo el espesor del recubrimiento puede estar formado por una capa de recubrimiento o formado por múltiples capas de recubrimiento, teniendo cada capa individualmente un espesor de menos de 50 micras, de menos de 40 micras de espesor, de menos de 30 micras de espesor, de menos de 20 micras de espesor, de menos de 10 micras de espesor, entre 7 micras y 50 micras, entre 7 micras y 40 micras, entre 7 micras y 30 micras, entre 7 micras y 20 micras, o entre 7 micras y 15 micras. En contraste, los sistemas de coextrusión típicos proporcionan un espesor mínimo entre 100 y 200 micras, con una variabilidad concomitantemente mayor en el espesor de la capa y, por lo tanto, una mayor variabilidad en el diámetro exterior del tubo.

En algunas realizaciones, los cambios entre calidades se pueden implementar simple y convenientemente en un corto tiempo con relación a los procedimientos de coextrusión. Por ejemplo, diferentes formulaciones de prepolímeros pueden contener diferentes aditivos que proporcionan diferentes características. El tiempo y los materiales para eliminar la formulación anterior del sistema de recubrimiento e introducir una nueva formulación serían relativamente pequeños en comparación con los procedimientos de coextrusión.

Algunas de las capas de recubrimiento descritas en este documento pueden tener materiales de adición de color. Además, los tubos de plástico de múltiples capas se pueden equipar con un nivel de brillo opcional y/o con un terminado liso. En algunas realizaciones, la composición de recubrimiento es transparente, y en otras realizaciones, la composición de recubrimiento incluye color. El grado de color es opcional y la flexibilidad en el diseño del color es ilimitada. En algunas realizaciones, la capa de color puede ser semitransparente. Dicha capa de recubrimiento semitransparente permite que la impresión en el tubo sea visible a través de la capa de recubrimiento y, por lo tanto, la impresión queda protegida contra la abrasión y el daño físico.

En algunas realizaciones de la presente invención, los tubos de plástico de múltiples capas pueden estar provistos de una o más capas que producen resistencia a la radiación UV. La resistencia a la radiación UV se puede obtener añadiendo, por ejemplo, estabilizadores de la luz de aminas impedidas de amina impedida (comúnmente denominados compuestos HALS), nanopartículas tales como óxido de cinc u otros compuestos o sustancias que reducen el daño UV.

En algunas realizaciones, una o más de las capas de recubrimiento proporcionan propiedades de barrera al oxígeno. Se pueden aplicar recubrimientos de barrera de oxígeno a la tubería de PEX y a otros tubos de plástico, que en algunas realizaciones se usan para sistemas de calefacción por suelo radiante. La barrera de oxígeno evita o ralentiza el paso del oxígeno a través del tubo de plástico hacia el fluido dentro del tubo. En términos generales, menos oxígeno retenido en el fluido dentro del tubo protege las calderas, tuberías y otros accesorios que contienen componentes ferrosos de la corrosión.

Además, una o más de las capas pueden proporcionar resistencia al rayado y a la abrasión, rendimiento mecánico mejorado, funcionalidad antimicrobiana, rendimiento antiestático, atributos adhesivos y nivelación de una superficie del tubo. También, más de una de las funciones anteriores se puede proporcionar en una sola capa.

La figura 3 muestra un diagrama de un procedimiento según las realizaciones de la presente invención. En la etapa 101, el tubo base se alimenta de un carrete u otro mecanismo. El tubo base puede ser cualquiera de los tipos de tubo base mencionados anteriormente (por ejemplo, cualquiera de los tubos de PEX descritos anteriormente). En otras realizaciones, el tubo base se puede producir en línea según cualquiera de los procedimientos descritos anteriormente.

En algunas realizaciones, el tubo base se hace pasar a través de un procedimiento de oxidante (etapa 103) para oxidar la superficie del tubo base. Este procedimiento puede incluir uno o más de un tratamiento con llama (como se muestra), un tratamiento corona, un tratamiento con plasma u otros procedimientos apropiados para oxidar la superficie exterior del tubo. El procedimiento de oxidación generalmente aumenta la energía superficial de la superficie que se está tratando, por ejemplo, a más de 50 dinas, más de 60 dinas, más de 70 dinas, más de 80 dinas, o aumenta la energía superficial en al menos 20 dinas, en al menos 30 dinas, en al menos 40 dinas, o en al menos 50 dinas. En una realización, el procedimiento de oxidación aumenta la energía superficial desde aproximadamente 30 dinas hasta más de 70 dinas.

En algunas realizaciones, como se describe adicionalmente a continuación, la composición química de la capa de recubrimiento es tal que formará enlaces fuertes con la energía más alta, la superficie exterior oxidada en relación con los enlaces que se formarán con una energía más baja, superficie no oxidada. Por ejemplo, los componentes ácidos en las formulaciones de recubrimiento descritas a continuación pueden interactuar con la superficie exterior del tubo, posiblemente a través de ya sea enlaces de hidrógeno y/o enlaces covalentes. Los niveles relativamente más altos de adhesión son beneficiosos para algunas aplicaciones de tubos flexibles con el fin de acomodar las fuerzas resultantes de la flexión del material de la tubería. La adherencia a las poliolefinas es extremadamente difícil de lograr con cualquier sistema de recubrimiento, especialmente con recubrimientos curados por radiación. Los recubrimientos y el procedimiento descritos en este documento dan como resultado excelentes características de adhesión a las poliolefinas (más de aproximadamente 300 psi (2068 kPa), más de aproximadamente 350 psi (2413 kPa), más de aproximadamente 400 psi (2758 kPa), más de aproximadamente 450 psi (3103 kPa) más de aproximadamente 500 psi (3447 kPa), o más de aproximadamente 600 psi (4137 kPa) de fuerza adhesiva de extracción, como se probó con el probador de adherencia PosiTest Pull-Off usado de acuerdo con ASTM D4541).

A continuación, el tubo se hace pasar a través de un procedimiento de recubrimiento (etapa 105), en el que la composición de prepolímero para una primera capa de recubrimiento se dispone sobre una superficie (por ejemplo, la superficie exterior) del tubo. El procedimiento de recubrimiento emplea un mecanismo apropiado para esparcir con precisión y de manera uniforme una composición de prepolímero sobre una superficie del tubo. Por ejemplo, el procedimiento de recubrimiento puede emplear un sistema de recubrimiento por pulverización, un sistema de recubrimiento por cortina, un sistema de recubrimiento por inundación, un sistema de recubrimiento por barrido o un sistema de recubrimiento por vacío o cualquier otro sistema que facilite la eliminación de la composición de prepolímero en una superficie del tubo. El tubo puede pasar por el procedimiento de recubrimiento en una vía generalmente horizontal o en una vía generalmente vertical.

En algunas realizaciones, el sistema de recubrimiento es un sistema de recubrimiento al vacío en el que el tubo se hace pasar a través de una composición de prepolímero. El tubo sale del sistema de recubrimiento a través de un orificio y el vacío que entra por el orificio ayuda a alisar la composición del prepolímero a lo largo de la superficie del tubo. Algunos ejemplos del sistema de recubrimiento son los sistemas de recubrimiento al vacío producidos por DV Systems.

En algunos procedimientos a modo de ejemplo, el tubo base se hace pasar a través de cualquiera de los sistemas de recubrimiento mencionados anteriormente y el sistema de recubrimiento generalmente se cierra y bajo vacío. Como tal, cuando el tubo base sale del sistema de recubrimiento cerrado, el aire se retira a lo largo de la superficie del tubo, lo que tiende a hacer que el exceso de solución de prepolímero vuelva al sistema de recubrimiento y proporciona un recubrimiento uniforme de solución de prepolímero alrededor del tubo base. Dicha operación también puede proporcionar una nivelación efectiva de la superficie del tubo.

A continuación, el tubo se pasa luego a través de un aparato de curado (etapa 107). En algunas realizaciones, el aparato de curado es una cámara a través de la cual pasa el tubo, y la composición de prepolímero sobre una superficie del tubo se expone a radiación. La radiación puede ser radiación ultravioleta (UV) y/o radiación de haz de electrones (EB). El tiempo de residencia del tubo en el aparato de curado es suficientemente largo para curar parcial o completamente la solución de prepolímero para formar una capa de recubrimiento en la superficie del tubo. Con el fin de proporcionar un curado suficiente, se pueden colocar múltiples etapas de curado en serie. Se puede usar una variedad de configuraciones diferentes para impartir radiación sobre la capa de recubrimiento. Por ejemplo, un número de lámparas UV o emisores EB se pueden usar en serie para proporcionar suficiente energía radiante a la capa de recubrimiento. La velocidad del sistema, y el tiempo de residencia resultante de la capa de recubrimiento en la parte de curado del sistema, se pueden ajustar para el nivel deseado de reticulación de la formulación de la capa de recubrimiento. El tubo recubierto se enrolla en un carrete (etapa 109).

Se observa que, aunque la figura 3 muestra una sola etapa de recubrimiento/curado, se pueden disponer múltiples capas sobre el tubo colocando múltiples etapas de recubrimiento/curado en serie. En algunas realizaciones, una primera capa de recubrimiento puede no estar completamente curada para promover la adhesión entre las capas. A continuación, el tubo se puede pasar a través de una etapa posterior (por ejemplo, una etapa como se describió anteriormente con respecto a la figura 3) en la que se aplica otra capa y se cura parcial o completamente en el tubo. Puede proporcionarse cualquier número de etapas de recubrimiento en este procedimiento, por ejemplo, una o más, dos o más, tres o más, cuatro o más, cinco o más, seis o más, entre una y diez, entre una y cinco, o entre una y tres capas de recubrimiento. En algunas realizaciones, las diferentes capas del tubo imparten diferentes propiedades, blanco en otras realizaciones, dos o más capas pueden impartir las mismas propiedades o similares al tubo.

En algunas realizaciones, cada una de las capas se puede curar total o sustancialmente por completo, mientras que, en otras realizaciones, todas o algunas de las capas intermedias solo se pueden curar parcialmente para promover la adhesión entre las capas. En algunas realizaciones en las que se usan dos o más capas y la (s) capa (s) intermedia (s) no se curan completamente, la etapa de oxidación 103 se puede omitir para la (s) capa (s) intermedia (s).

Además, la nivelación de la superficie seleccionada antes de la reticulación de la formulación de recubrimiento curable por radiación es otro atributo potencial de los recubrimientos curados por radiación. Esto proviene del hecho

de que las formulaciones de prepolímero curables por radiación son realmente líquidos de baja viscosidad (sin incluir polímero) antes del curado (reticulación), y, por lo tanto, las formulaciones de prepolímero nivelarán la superficie en oposición a los procedimientos de coextrusión.

También se observa que muchas de las composiciones de prepolímero descritas en este documento se pueden curar con un tiempo de residencia relativamente corto en el aparato de curado (muchas de tales capas de recubrimiento curadas por radiación curan en un segundo o menos), lo que puede permitir diseño de procedimiento relativamente compacto y/o velocidades de máquina muy rápidas. Por ejemplo, son posibles velocidades de la máquina de aproximadamente 70-100 metros/minuto o más rápidas con algunas de las composiciones de prepolímero y configuraciones de procedimiento descritas en este documento. Además, los procedimientos de la presente invención pueden consumir menos energía que los sistemas de coextrusión tradicionales, y el tiempo requerido para cambiar entre calidades de producto se reduce por lo general en gran medida debido al caso de cambio entre los sistemas de prepolímero en comparación con los cambios de calidad en los procedimientos tradicionales de coextrusión. También, debido a que algunos de los procedimientos de la presente invención no calientan significativamente el tubo, no se requiere un aparato de enfriamiento (o cualquier procedimiento de secado posterior después de un procedimiento de enfriamiento con agua) y el tubo terminado está listo para enrollarse en una bobina inmediatamente.

Además, en algunas realizaciones, los procedimientos de la presente invención pueden proporcionar dimensiones más constantes y repetibles para el tubo en comparación con los procedimientos de extrusión tradicionales. Debido a que la aplicación de la composición de prepolímero no se realiza con una operación de extrusión, la capa de material puede ser mucho más delgada y consistente que las capas coextruidas. El posible espesor reducido en algunas de las realizaciones de la presente invención también proporciona un consumo de material reducido.

En algunas realizaciones de la presente invención, una formulación de prepolímero curable por radiación incluye uno o más componentes polimerizables, diversos aditivos para mejorar las propiedades específicas del tubo y, opcionalmente, un sistema de fotoiniciador que inicia una reacción de entrecruzamiento cuando se expone a la radiación. Algunas de estas formulaciones se pueden curar mediante radiación UV, mientras que, de acuerdo con la divulgación, otras formulaciones pueden adaptarse para ser curadas por otros tipos de radiación, tales como la radiación de haz de electrones (EB). Como se analiza adicionalmente a continuación, en algunas variantes de la divulgación en la que el sistema de prepolímero se curará por EB, la formulación puede excluir el sistema fotoiniciador. También, en algunas variantes de la divulgación cuando se usan ciertos oligómeros base tales como composiciones curables por radiación Novacure (Ashland Chemical), no se necesita un sistema fotoiniciador para el curado por EB o UV.

Se incluye una combinación de un sistema fotoiniciador y una formulación de monómero/oligómero apropiada en sistemas de prepolímero que se curan por UV. Algunos polímeros curables por UV de ejemplo incluyen dobles y/o triples enlaces carbono-carbono capaces de reaccionar con radicales libres, tales como acrilatos y metacrilatos, grupos alilo, estirenos, tiol/enos, y/o cualquier combinación de tales funcionalidades y/o cualquiera de sus derivados. El sistema de prepolímero también puede ser un sistema de polimerización catiónico fotoinducido. Ejemplos de compuestos químicos para sistemas poliméricos reticulables catiónicamente incluyen epoxis cicloalifáticos y otros éteres cíclicos tales como oxetanos; vinil éteres; y derivados de estireno. Además, se pueden usar sistemas sin fotoiniciadores basados en química de maleimida. Estas y cualquier otra química apropiada curable por radiación se pueden emplear para lograr las propiedades diana deseadas.

En contraste con el curado por UV en el que normalmente el cuántico de luz es absorbido por el fotoiniciador cromofórico, las variantes de curado por haz de electrones (EB) de la divulgación aprovechan el hecho de que los electrones rápidos pierden su energía por interacción de Coulomb con el material a granel en sí. Simplificado, esto significa que cuando una formulación de recubrimiento reactivo es irradiada por una fuente de haz de electrones, se crean radicales libres en el material a granel y comienza la polimerización. En variantes de la divulgación, cualquiera de las formulaciones descritas en este documento se puede utilizar en un

procedimiento de curado con EB. Como se mencionó anteriormente, en el curado con EB, el fotoiniciador puede excluirse de la formulación.

Los componentes polimerizables de la formulación de prepolímero comprenden monómeros (esto es, diluyentes reactivos de baja viscosidad), oligómeros o sistemas de prepolímero, o una combinación de los mismos. Independientemente del mecanismo de polimerización elegido, los oligómeros o prepolímeros usados en las formulaciones pueden tener desde 1 a 250, desde 1 a 200, desde 1 a 100, desde 1 a 75, desde 1 a 60, desde 1 a 50, desde 1 a 25, o desde 1 a 10 unidades monoméricas. Los oligómeros o prepolímeros pueden tener un peso molecular desde 500 a 10,000, desde 500 a 7,500, desde 500 a 5,000, desde 500 a 3,000, desde 1,000 a 10,000, desde 1,000 a 7,500, desde 1,000 a 5,000, o desde 1,000 a 3,000. Se pueden añadir uno o más de los componentes polimerizables de la formulación de prepolímero para modificar la temperatura de transición vítrea de la capa de recubrimiento curada. En algunas realizaciones, es deseable que la temperatura de transición vítrea de la capa de recubrimiento curada sea a o a aproximadamente la temperatura de servicio más baja del tubo. Como tal, la temperatura de transición vítrea diana puede ser de aproximadamente -5 °C, al menos aproximadamente -5 °C, al

menos aproximadamente -10 °C, entre aproximadamente -10 °C y aproximadamente 0 °C, o entre aproximadamente -10 °C y aproximadamente 10 °C.

En algunas realizaciones, todos los monómeros y oligómeros/prepolímeros presentes en la formulación tienen al menos una unidad estructural polimerizable por molécula, y en algunos casos al menos uno de los componentes presentes (por ejemplo, el oligómero/prepolímero) es multifuncional para facilitar la reticulación. Estos componentes multifuncionales pueden estar adaptados para la polimerización por radicales libres y pueden incluir funcionalidades de acrilato y/o metacrilato como la unidad principal polimerizable. Si se utiliza química catiónica, la reticulación inducida catiónicamente se puede facilitar usando éteres cíclicos, tales como epoxis cicloalifáticos, como el componente principal. Como se conoce en la técnica, una unidad de insaturación y/o éter cíclico por molécula se denomina monofuncional, dos unidades de insaturación y/o éter cíclico por molécula se conocen como difuncionales, y así sucesivamente. En algunas realizaciones de la invención, uno o más de los componentes de la formulación tiene dos o más grupos etilénicamente insaturados y/o éteres cíclicos por molécula.

Una composición curable puede incluir hasta 100% de uno o más oligómeros y/o monómeros. Por ejemplo, la composición puede incluir desde aproximadamente 10% a 100%, desde aproximadamente 10% a aproximadamente 99%, desde aproximadamente 50% a 100%, desde aproximadamente 50% a aproximadamente 99%, desde aproximadamente 70% a 100%, desde aproximadamente 70% a aproximadamente 99%, desde aproximadamente 80% a 100%, o desde aproximadamente 80% a aproximadamente 99% de uno o más oligómeros y/o monómeros. En algunas realizaciones, la formulación de prepolímero puede tener desde aproximadamente 10% a aproximadamente 80%, desde aproximadamente 20% a aproximadamente 60%, desde aproximadamente 25% a aproximadamente 50%, o desde aproximadamente 25% a aproximadamente 40%, del oligómero o prepolímero. Además, en algunas realizaciones, la formulación de prepolímero puede tener desde aproximadamente 10% a aproximadamente 80%, desde aproximadamente 20% a aproximadamente 60%, desde aproximadamente 25% a aproximadamente 50%, o desde aproximadamente 25% a aproximadamente 40%, del monómero o diluyente reactivo.

Los monómeros y los diluyentes reactivos particularmente apropiados incluyen compuestos a base de acrilato o metacrilato. Los ejemplos incluyen diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de polietilenglicol 200, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de trietileno, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de bisfenol-A etoxilado, (mono) dimetacrilato de propilenglicol, diacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de di-trimetilolpropano, triacrilato de tris(hidroxietil) isocianurato, hidroxipentaacrilato dipentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de polietileno-200, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de neopentilglicol, dimetacrilato de polietilenglicol-600, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de bisfenol-A etoxilado, trimetacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de dietilenglicol, tetrametacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de glicerina, dimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de pentaeritritol, diacrilato de pentaeritritol, aminoplast(met)acrilatos, aceites acrilados tales como linaza, aceite de soja, aceite de ricino, etc.

Otros compuestos polimerizables aplicables incluyen (met)acrilamidas, maleimidas, acetato de vinilo, vinilcaprolactama, tioles y politioles. Los derivados de estireno también son fácilmente aplicables dentro del marco de esta invención. También se puede usar una combinación de cualquiera de estos monómeros y diluyentes reactivos.

Los oligómeros y prepolímeros útiles incluyen resinas que tienen funcionalidad de acrilato. Tales compuestos reactivos pueden tener una estructura similar a, o derivarse de, acrilatos de poliuretano, acrilatos de epoxi, acrilatos de silicona y acrilatos de poliéster. Otros compuestos de ejemplo son epoxis (met)acrilados, poliésteres (met)acrilados, siliconas (met)acriladas, uretanos/poliuretanos (met)acrilados, polibutadieno (met)acrilado, oligómeros acrílicos (met)acrilados y polímeros, y similares. Además, también se puede usar cualquier combinación de estos oligómeros o prepolímeros.

Para la química de radicales libres basada en química de acrilato, los ejemplos específicos de componentes polimerizables incluyen un oligómero de acrilato de uretano difuncional (tal como Ebecryl 4833 disponible de Cytec), un monómero de acrilato monofuncional (tal como CD 420, SR285, CD9055, todos disponibles de Sartomer) y un monómero de acrilato de uretano monofuncional (tal como Ebecryl 1039 disponible de Cytec).

En algunas realizaciones, las formulaciones también incluyen intermedios reactivos para la reticulación por polimerización catiónica. Los sistemas catiónicos de ejemplo de la presente invención se basan en éteres cíclicos, epóxidos cicloalifáticos, oxágenos, polioles y éteres vinílicos. Ilustrativos de los epóxidos cicloalifáticos útiles como materiales de base en la presente invención son carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano (UVR 6110, Union Carbide), adipato de bis-(3,4-epoxiciclohexil) (UVR 6128, Union Carbide), 3,4-epoxi-ciclohexano-carboxilato de metilo, 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de etilo, 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de propilo, 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de isopropilo, n-butil-, s-butil- y t-butil-3,4-epoxiciclohexano-carboxilato; los diversos 3,4-epoxiciclohexano-carboxilatos de amilo y hexilo, 3,4-epoxi-3-metil-ciclohexano carboxilato de metilo, 3,4-epoxi-3-metil-ciclohexano carboxilato de etilo, 3,4-epoxi-4-metil-ciclohexano carboxilato de metilo, 3,4-epoxi-4-metil-

ciclohexano carboxilato de etilo, 3,4-epoxi-3-metil-ciclohexano carboxilato de butilo, 3,4-epoxi-4-metil-ciclohexano carboxilato de butilo, 3,4-epoxi-6-metil-ciclohexano carboxilato de metilo, 3,4-epoxi-6-metil-ciclohexano carboxilato de etilo, 3,4-epoxi-6-metil-ciclohexano carboxilato de butilo, dialquil 4,5-epoxiciclo-hexano-1, 2-dicarboxilatos, así como dialquil 4,5-epoxiciclohexano-1,2-dicarboxilatos, y similares. También se pueden usar mezclas de cualquier combinación de los compuestos anteriores, que incluyen mezclas de cualquiera de los epóxidos cicloalifáticos anteriores.

Para facilitar el procedimiento de reticulación en el que se emplean sistemas catiónicos, se pueden usar polioles junto con cualquiera de los compuestos de reticulación catiónicos o epoxídicos anteriores. Por ejemplo, los polioles TONE (Dow Chemical), poliéster polioles dendríticos (por ejemplo, los vendidos bajo el nombre BOLTORN por Perstorp), u otros polioles apropiados.

En algunas realizaciones en las que se usan fotoiniciadores, los fotoiniciadores no provocan decoloración, tienen baja volatilidad y no conducen a reacciones secundarias indeseadas en el procedimiento de curado. Los ejemplos de fotoiniciadores apropiados para uso en la presente invención incluyen fotoiniciadores que comprenden derivados de benzofenona, tales como Esacure® ONE (Lamberti) (alfa-hidroxicetona difuncional), Esacure® TPO (Lamberti) (óxido de 2, 4, 6 trimetilbenzoildifenilfosfina), Esacure® KIP 100F (Lamberti) (oligo (2-hidroxi-2-metil-1-4(1-metilvinil) propanona y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona (monomérico)); Esacure® KT046 (Lamberti) (mezcla de óxido de trimetilbenzoildifenilfosfina, alfa-hidroxicetonas y derivados de benzofenona); Irgacure® 2959 (Ciba) (1- [4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1- propano-1-ona) e Irgacure® 819 (Ciba) (óxido bis (2, 4, 6 trimetilbenzoi) - fenilfosfina); Esacure® KIP 150 (Lamberti) (oligo [2-hidroxi-2-metil-1- [4- (1-metilvinil)fenil] propanona]). Además, se pueden usar sinérgicos y/o coiniadores para mejorar las condiciones de procesamiento y curado, y se pueden usar opcionalmente para el propósito de esta invención. Los ejemplos específicos incluyen sinergistas de aminas acriladas tales como Ebecryl® P104, Ebeeryl® P115 y Ebecryl® 7100, todos suministrados por Cytec Industries.

Los fotoiniciadores adicionales apropiados en la presente invención incluyen derivados de benzofenona; la clase de benzoin alquil éteres, tales como benzoin metil éter, benzoin etil éter, benzoin isopropyl éter, y benzoin isobutil éter. Otros fotoiniciadores útiles provienen de la clase de dialcoxiacetofenonas, por ejemplo, 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenonas (Irgacure® 651 de Ciba) y 2,2-dimetoxi-2-fenilaceto-fenona. Otro grupo más de fotoiniciadores incluye los compuestos aldehído y cetona carbonilo que tienen al menos un núcleo aromático unido directamente al grupo carboxilo. Estos iniciadores particulares incluyen benzofenona, acetofenonas, o-metoxibenzofenona, tioxantona, isopropil tioxantona acetonaftalenoquinona, metil etil cetona, valerofenona, alfa-fenil-butiropfenona, p-morfolinopropiropfenona, hexanofenona, dibenzosuberona, 4-morfolinobenzofenona, 4'-morfolinodeoxibenzoina, p-diacetilbenceno, 4-aminobenzofenona, 4'-metoxiacetofenona, alfa-tetralona, 9-acetilfenantreno, 2-acetil-fenantreno, 10-tio-xantenona, benzaldehído, 3-acetilfenantreno, 3-acetilindona, 9-fluorenona, 1-indanona, 1, 3,5-triacetilbenceno, tioxanten-9-ona, xanteno-9-ona, 7-H-benz[de]antraceno-7-ona, flúor-9-ona, 4,4'-bis(dimetilamino)-benzofenona, 1-naftaldehído, 1'-acetonaftona, 2'-aceto-naftona, 2,3-butediona, acetonafteno y benz[a]antraceno 7,12 dieno. Las fosfinas tales como trifenilfosfina, tri-o-tolilfosfina y derivados de óxido de bisacil fosfina, son también fotoiniciadores útiles. Además, se puede usar cualquier combinación de los fotoiniciadores anteriores.

En algunas realizaciones, las formulaciones incluyen fotoiniciadores para polimerización catiónica que incluyen los procedentes de sales de triarilsulfonio y/o diaryliodonio. El mecanismo fundamental de la reacción fotoquímica implica varias etapas de transferencia de electrones, pero la consecuencia práctica es que se produce un ácido protónico fuerte (superácido). El ácido es la unidad estructural activa, que posteriormente inicia la polimerización catiónica. Dos ejemplos de tales fotoiniciadores son el hexafluoroantimonato de triarilsulfonio ($\text{Ar}^+ \text{SbF}_6^-$) y el hexafluorofosfato de triarilsulfonio ($\text{Ar}^+ \text{PF}_6^-$). Estos fotoiniciadores por lo general están disponibles comercialmente como soluciones al 50% en carbonato de propileno. La principal diferencia entre los dos ejemplos dados es su efecto sobre la velocidad de polimerización. El anión antimónico de mayor tamaño proporciona una velocidad de polimerización considerablemente más alta que el contraión fosfato.

Las sales de diaryliodonio correspondientes tienen un mecanismo de fotólisis similar, que de nuevo genera un superácido. Además, las sales de yodonio pueden producir el superácido mediante un procedimiento catalizado térmicamente activado, como una alternativa a la ruta fotoquímica, que no es el caso de las sales de sulfonio.

Una composición curable puede incluir hasta 10% de uno o más fotoiniciadores. Por ejemplo, la composición puede incluir aproximadamente 7,5%, desde aproximadamente 0,25% a aproximadamente 4%, desde aproximadamente 2% a aproximadamente 10%, desde aproximadamente 4% a aproximadamente 9%, o desde aproximadamente 6% a aproximadamente 9%, de uno o más fotoiniciadores. En otras realizaciones, la composición curable está sustancialmente libre de fotoiniciadores.

Los aditivos en la formulación de prepolímero (tal como un material de tamaño nanométrico u otro aditivo de barrera de oxígeno, un absorbente de radiación UV, un estabilizante, un colorante, un retardante de llama, un reductor de electricidad estática y/o un reductor de fricción) puede afectar la resistencia, el color, la resistencia a los rayos UV, la estabilidad y otras características de la composición. Además, ciertos aditivos o combinaciones de aditivos pueden dar como resultado una capa con cualquier combinación de estas propiedades. Por ejemplo, algunos pigmentos pueden proporcionar algunas propiedades de barrera al oxígeno, y también pueden añadirse pigmentos a una

formulación junto con aditivos barrera al oxígeno y/o aditivos de protección UV para proporcionar una combinación o propiedades.

En algunas realizaciones, la composición curable incluye uno o más estabilizadores de la luz de aminas impedidas (HALS), por ejemplo, para proteger la composición curada de la oxidación y la degradación. Los ejemplos de estabilizadores de la luz con amina impedida incluyen Tinuvin 123 (Ciba), Tinuvin 622 (Ciba), Tinuvin 770 (Ciba), Cyasorb 3853 (Cytec), Cyasorb 3529 (Cytec) y Hostavin PR-31 (Clariant). Una composición curable puede incluir hasta aproximadamente 15% de uno o más estabilizadores de la luz de aminas impedidas. Por ejemplo, la composición puede incluir desde aproximadamente 0.1% a aproximadamente 5%, o desde aproximadamente 0.1% a aproximadamente 3% de uno o más estabilizadores de la luz de aminas impedidas de amina impedida. En otras realizaciones, la composición curable está sustancialmente libre de un estabilizador de la luz.

En algunas realizaciones, la composición curable incluye uno o más materiales capaces de absorber radiación UV ("absorbentes de UV"), por ejemplo, para proteger el tubo de plástico 22 del daño causado por la radiación UV. Los ejemplos de absorbentes de UV incluyen derivados de benzotriazol, dióxido de titanio, óxido de zinc y óxido de cerio. Una composición curable puede incluir hasta aproximadamente 15% de uno o más absorbentes de UV. Por ejemplo, la composición puede incluir desde aproximadamente 0.1% a aproximadamente 5%, o desde aproximadamente 0.1% a aproximadamente 3% de uno o más absorbentes de UV. En otras realizaciones, la composición curable está sustancialmente libre de un absorbente de UV.

En algunas realizaciones, la composición curable incluye uno o más materiales de adición de color tales como pigmentos, dispersiones de pigmentos, colorantes u otros colorantes. Ejemplos de estos materiales de adición de color incluyen Chromacure TPGDA azul HS (Plasticolors), TPGDA rojo 170 (Plasticolors) y TPGDA púrpura (Plasticolors). Una composición curable puede incluir hasta aproximadamente 15% de uno o más materiales de adición de color. Por ejemplo, la composición puede incluir hasta aproximadamente 5%, desde aproximadamente 0.5% hasta aproximadamente 5%, desde aproximadamente 4% hasta aproximadamente 10%, o desde aproximadamente 6% hasta aproximadamente 8% de uno o más materiales colorantes. En otras realizaciones, la composición curable está sustancialmente libre de un material de adición de color.

En algunas realizaciones, la composición curable incluye uno o más materiales de tamaño nanométrico, por ejemplo, dispersos para mejorar la resistencia de la composición curada, añadir resistencia al daño UV, disminuir la acumulación de electricidad estática, mejorar la resistencia al rayado y daño por abrasión, proporcionar propiedades antimicrobianas o disminuir la penetración de gas. Como se usa en este documento, "de tamaño nanométrico" significa que tiene al menos una dimensión más pequeña que aproximadamente 100 nm. Los ejemplos de materiales de tamaño nanométrico incluyen arcillas, óxidos de metal, nanotubos de carbono y partículas orgánicas. La forma de los materiales de tamaño nanométrico puede ser, por ejemplo, partículas, fibras y/o tubos. Una composición curable puede incluir hasta aproximadamente 15% de uno o más materiales de tamaño nanométrico. Por ejemplo, la composición puede incluir hasta aproximadamente 10%, de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 5%, o desde aproximadamente 0.5% a aproximadamente 3% de uno o más materiales de tamaño nanométrico. En otras realizaciones, la composición curable está sustancialmente libre de un material de tamaño nanométrico.

En algunas realizaciones, una composición curable contiene aproximadamente 10-60% de un oligómero de acrilato de uretano difuncional Ebecryl 4833 (Cytec); aproximadamente 20-70% de monómero de acrilato monofuncional CD 420 (Sartomer); aproximadamente 0.1-8% de una mezcla de fotoiniciadores que incluyen derivados de benzofenona, derivados de alfa-hidroxiketona y/o derivados de óxido de bisacilfosfina; aproximadamente 0.1-5% de un absorbente de UV de benzotriazol; aproximadamente 0.1-5% de un estabilizador de la luz de amina impedida Cyasorb 3853 (Cytec); aproximadamente 0.1-15% de un pigmento orgánico disperso en un monómero de acrilato mono o difuncional; aproximadamente 0-40% de un sistema de pigmento que incluye (por ejemplo, que consiste en) un pigmento, un dispersante/estabilizante de pigmento, un surfactante, un solvente, o un diluyente/monómero reactivo, o colorantes; y aproximadamente 0-10% de un aditivo de deslizamiento superficial para reducir el coeficiente de fricción de la composición curada.

A continuación, se muestra una lista de intervalos de ejemplo para realizaciones de la presente invención:

Capa superior

Material	Propósito	Intervalo #1 (% en peso)	Intervalo # 2 (% en peso)
Oligómero	Resina base	10-100	40-99
Diluyentes reactivo/monómero del	Adhesión/Tg/ajuste de la viscosidad	0.1-90	1-50
Fotoiniciadores	Fotoiniciadores	0.5-10	1-5

ES 2 685 770 T3

Auxiliar de deslizamiento**	Auxiliar de deslizamiento/aditivo de superficie	0.1-1	0.5-1
Aditivo de resistencia al rayado**	Resistencia al rayado	0.1-7.5	1-6
**Componentes opcionales. Una, todas o cualquier combinación de estos aditivos puede estar presente en la formulación.			

Capa de base

Material	Propósito	Intervalo #1 (% en peso)	Intervalo #2 (% en peso)
Monómero	Resina base/Barrera de gas	10-99	50-99
Modificador de la viscosidad/ monómero	Modificador de la viscosidad	0.1-80	0.1-50
TPGDA Rojo*	Pigmento	0.1-7.5	1-5
TPGDA Azul*	Pigmento	0.1-7.5	1-5
Talco tal como talco platy u hojas de aluminio u otros rellenos*	Barrera de oxígeno	0.1-25	0.1-10
Fotoiniciadores	Iniciación	0.5-5	1-4
*Componentes opcionales. Una, todas o cualquier combinación de estos aditivos puede estar presente en la formulación.			

Ejemplos

- 5 Las composiciones curables de ejemplo descritas a continuación se prepararon combinando los componentes identificados de la composición, por ejemplo, mezclando en lotes usando un dispersador de alto cizallamiento o un mezclador líquido de baja velocidad, hasta que se formó una composición homogénea. Se pasó una tubería PEX-a a través de una etapa de tratamiento con llama para oxidar la superficie del tubo, y luego el tubo se pasó a través de un sistema de recubrimiento que dispensó una capa de la composición de recubrimiento sobre la superficie del tubo.
- 10 El recubrimiento se dispensó para garantizar que la formulación se distribuyera uniformemente sobre la superficie del tubo.

El tubo recubierto se expuso luego a radiación UV a través de un sistema de lámpara UV disponible comercialmente durante un período de tiempo suficiente para curar la composición de recubrimiento en el tubo. A continuación, el tubo se enrolló en un carrete.

- 15 Con los sistemas de dos capas que se describen a continuación, la primera capa no se curó por completo y posteriormente se pasó por un segundo sistema de recubrimiento (que era similar al primer sistema de recubrimiento). La segunda formulación de recubrimiento externo se dispuso sobre la primera capa parcialmente curada y se curó con una lámpara UV. A continuación, el tubo se enrolló en un carrete.

- 20 A continuación, se realizaron diversas pruebas en muestras del tubo terminado. El probador de adherencia PosiTest Pull-Off se usó de acuerdo con ASTM D4541 para probar la adhesión del recubrimiento al tubo. Todos los ejemplos que se muestran a continuación proporcionan niveles de adhesión de al menos 300 psi, lo que indica una adhesión apropiada para las aplicaciones contempladas.

- 25 Cuando se enrollaron en un carrete, los ejemplos 1-8 tuvieron cierta deslaminación. Además, algunos de los ejemplos 1/8 se sometieron a una prueba de expansión, en la que el tubo se enfría a 20 °F, se coloca un miembro de expansión en el tubo y el tubo se expande hasta aproximadamente el doble del diámetro original. Para los ejemplos 1-8, la deslaminación se produjo en la prueba de expansión también cuando las muestras se enrollaron la bobina. Para los ejemplos 9-11, no se observó deslaminación ni con la prueba de expansión ni con la bobina.

Ejemplo 1: Tubo de plástico coloreado (Azul)

ES 2 685 770 T3

Material	Proveedor	Descripción	% en peso
Ebecryl 4833	Cytec	Oligómero de diacrilato de uretano alifático	32
SR285	Sartomer	Acrilato de tetrahidrofurfurilo	21.75
CD420	Sartomer	Acrilato éster monofuncional	32
Esacure KIP100F	Lamberti	Mezcla de fotoiniciadores	5
Esacure KTO46	Lamberti	Mezcla de fotoiniciadores	2.5
Ceraflour 988	Byk Chemie	Cera de polietileno modificada con amida	5
Byk 331	Byk Chemie	Agente de superficie de silicona	0.5
TPGDA HS Azul	Plasticolors	Dispersión de pigmentos en TPGDA	1.25
TOTAL			100

Ejemplo 2: Tubo de plástico coloreado (Azul)

Material	Proveedor	Descripción	% en peso
Ebecryl 4833	Cytec	Oligómero de diacrilato de uretano alifático	31.75
Ebecryl 1039	Cytec	Acrilato de tetrahidrofurfurilo	50
Acrilato de carboxihetilo	Cytec	Promotor de adhesión	8
Esacure KIP100F	Lamberti	Mezcla de fotoiniciadores	5
Esacure KTO46	Lamberti	Mezcla de fotoiniciadores	2.5
Ceraflour 988	Byk Chemie	Cera de polietileno modificada con amida	1
Byk 331	Byk Chemie	Agente de superficie de silicona	0.5
TPGDA HS Azul	Plasticolors	Dispersión de pigmentos en TPGDA	1.25
TOTAL			100

Ejemplo 3: Tubo de plástico coloreado (Rojo)

Material	Proveedor	Descripción	% en peso
Ebecryl 4833	Cytec	Oligómero de diacrilato de uretano alifático	31
SR285	Sartomer	Acrilato de tetrahidrofurfurilo	21
CD420	Sortomer	Acrilato éster monofuncional	31.75
Esacure KIP100F	Lamberti	Mezcla de fotoiniciadores	5
Esacure KTO46	Lamberti	Mezcla de fotoiniciadores	2.5
Ceraflour 988	Byk Chemie	Cera de polietileno modificada con amida	5
Byk 331	Byk Chemie	Agente de superficie de silicona	0.5
TPGDA Rojo 170	Plasticolors	Dispersión de pigmentos en TPGDA	3. 25
TOTAL			100

Ejemplo 4: Tubo de plástico (barrera de oxígeno)

Material	Proveedor	Descripción	% en peso
Ebecryl 4833	Cytec	Oligómero de diacrilato de uretano alifático	31.75
Ebecryl 1039	Cytec	Acrilato de tetrahidrofurfurilo	40
Ebecryl 1360	Cytec	Acrilato de silicio (Barrera de oxígeno)	10
Acrilato de carboxihetilo	Cytec	Promotor de adhesión	8
Essacure KIP100F	Lamberti	Mezcla de fotoiniciadores	5
Essacure KTO46	Lamberti	Mezcla de fotoiniciadores	2.5
Ceraflour 988	Byk Chemie	Cera de polietileno modificada con amida	1
Byk 331	Byk Chemie	Agente de superficie de silicona	0.5
TPGDA HS Azul	Plasticolors	Dispersión de pigmentos en TPGDA	1.25
TOTAL			100

Ejemplo 5: Tubo de plástico (Barrera de oxígeno)

Material	Proveedor	Descripción	% en peso
Ebecryl 4833	Cytec	Oligómero de diacrilato de uretano alifático	31.75
Ebecryl 1039	Cytec	Acrilato de tetrahidrofurfurilo	50
Acrilato de carboxihetilo	Cytec	Promotor de adhesión	8
Esacure KIP100F	Lamberti	Mezcla de fotoiniciadores	5
Esacure KTO46	Lamberti	Mezcla de fotoiniciadores	2.5
Ceraflour 988	Byk Chemie	Cera de polietileno modificada con amida	1
Byk 331	Byk Chemie	Agente de superficie de silicona	0.5
Óxido de zinc NanoByk	Byk Chemie	Barrera de oxígeno	5
TOTAL			100

5 Ejemplo 6: Tubo de plástico (Barrera de oxígeno); Química catiónica

Material	Proveedor	Descripción	% en peso
UVR 6105	Union Carbide	Epoxi cicloalifático	32
UVR 6000	Union Carbide	Epoxi cicloalifático	38
Photomer 4006	Henkel	Polvol	18
Aceite de ricino epoxidado	De marca registrada	Epoxi alifático	7.5
Byk 307	Byk Chemie	Agente de flujo	0.25
Byk 371	Byk Chemie	Agente nivelador	0.25
UVI 6990	Union Carbide	Fotoiniciador	4
TOTAL			100

ES 2 685 770 T3

Ejemplo 7: Tubo de plástico (Barrera de oxígeno); Química tiol/eno

Material	Proveedor	Descripción	% en peso
TMPMP	Bruno Bock	Trimetilolpropano tris(3-mercapropionato)	60.4
SR 533	Sartomer	1,3,5-Triail-1,3,5-triazina-2,4,6(1H,3H5H)-triona	37.7
Esacure KTO46	Lamberti	Mezcla de fotoiniciadores patentada	1.9
TOTAL			100

Ejemplo 8: Tubo de plástico (Barrera de oxígeno); Capa de recubrimiento doble

5

Capa de base:

Material	Proveedor	Descripción	% en peso
Ácido acrílico	Aldrich	Ácido acrílico	92.8
Jaylink JL-103M	Bomar	Espesante celulósico polimerizable	5.2
Esacure KTG46	Lamberti	Mezcla de fotoiniciadores patentada	2.1
TOTAL			100

Capa superior:

Material	Proveedor	Descripción	% en peso
Ebecryl 4833	Cytec	Acrilato de uretano alifático	20.4
CD 420	Sartomer	Monómero de acrilato acrílico	40.7
SR 285	Sartomer	Acrilato de tetrahidrofurfurilo	27.1
Esacure KIP 100F	Lamberti	Fotoiniciador	2.5
Esacure KTO 46	Lamberti	Fotoiniciador	5.1
Byk 331	Byk Chemie	Auxiliar de deslizamiento de silicona	0.1
Ceraflour	Byk Chemie	Cera de polietileno modificado	4.1
TOTAL			100

10

Ejemplo 9 (Tubo de plástico azul de dos capas, Capa de base); Recubrimiento de dos capas (véase la composición de la capa superior a continuación);

Material	Proveedor	Descripción	% en peso
CD 9055	Cytec	Acrilato de carboxihetilo	85
Esacure TPO	Lamberti	Fotoiniciador	3
SR 238 B	Sartomer	Agente de reticulación	10
TPGDA HS Azul	Plasticolors	Dispersión de pigmento azul en TPGDA	2
TOTAL			100

ES 2 685 770 T3

Ejemplo 10 (Tubo de plástico rojo de dos capas, Capa de base); Recubrimiento de dos capas (véase composición de la capa superior a continuación)

Material	Proveedor	Descripción	% en peso
CD 9055	Cytec	Acrilato de carboxihetilo	83.20
Esacure TPO	Lamberti	Fotoiniciador	3
SR 238 B	Sartomer	Agente de reticulación	10
TPGDA HS Rojo	Plasticolors	Dispersión de pigmento rojo en TPGDA	3.80
TOTAL			100

5 Ejemplo 11 (Tubo de plástico rojo de dos capas, Capa de base); Recubrimiento de dos capas (véase composición de la capa superior a continuación)

Material	Proveedor	Descripción	% en peso
CD 9055	Cytec	Acrilato de carboxihetilo; Barrera de oxígeno	81
Esacure TPO	Lamberti	Fotoiniciador	3
SR 238 B	Sartomer	Agente de reticulación	10
Nicron 674	Luzenac	Talco Platy, barrera de oxígeno	6
TOTAL			100

Capa superior para los ejemplos 9-11:

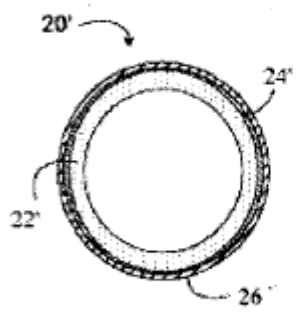
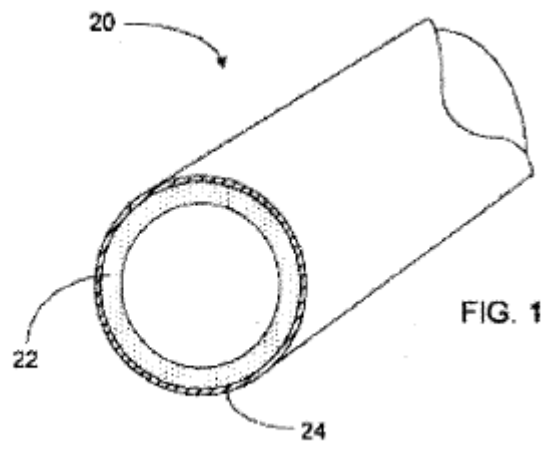
Material	Proveedor	Descripción	% en peso
E20089	Sartomer	Mezcla de monómero/ oligómeros	79.00
DC 57	Dow Corning	Aditivo de superficie de silicona	0.50
Esacure ONE	Lamberti	Fotoiniciador	3.75
Esacure TPO	Lamberti	Fotoiniciador	1.75
SR 238 B	Sanomer	Agente de reticulación	10
Ceraflour 988	Byk Chemie	Agente de deslizamiento	5.00
TOTAL			100

10 Los recubrimientos curados por radiación se conocen por lo general por ser muy duros y protectores, y la flexibilidad generalmente no es una de las características favorables. Es bien sabido que una baja flexibilidad afecta negativamente a la adhesión, especialmente en plásticos tales como, por ejemplo, poliolefinas. Sin embargo, para algunos de los recubrimientos descritos en este documento, los recubrimientos producidos son muy duraderos y protectores con un excelente rendimiento mecánico, y al mismo tiempo, los recubrimientos son verdaderamente flexibles dando una adhesión excelente a las poliolefinas tales como las tuberías de PEX. Además, los

15 recubrimientos muestran muy buena flexibilidad y extensibilidad a bajas temperaturas manteniendo su resistencia a la abrasión.

REIVINDICACIONES

1. Miembro tubular flexible que comprende:
un sustrato polimérico tubular flexible, teniendo el sustrato un diámetro exterior de al menos 5/16 pulgadas (7.9 mm) y
- 5 una resistencia al estallido de acuerdo con ASTM 876-04 de al menos 475 psi (3275 kPa) a 23 °C (296 K) y;
un recubrimiento dispuesto sobre una superficie exterior del sustrato tubular, comprendiendo el recubrimiento un fotoiniciador y al menos una capa polimérica reticulada curada por radiación UV que tiene un espesor de menos de 60 micras de espesor.
2. Miembro tubular flexible de la reivindicación 1, en el que el sustrato polimérico comprende una poliolefina.
- 10 3. Miembro tubular flexible de la reivindicación 1, en el que el sustrato polimérico es el polietileno.
4. Miembro tubular flexible de la reivindicación 1, en el que el sustrato polimérico es un polietileno reticulado.
5. Miembro tubular flexible de la reivindicación 1, en el que el recubrimiento comprende al menos 2 capas, y cada una de las capas es individualmente de menos de 60 micras de espesor.
- 15 6. Miembro tubular flexible de la reivindicación 1, en el que el recubrimiento comprende una barrera de oxígeno o un colorante, o combinaciones de los mismos.
7. Miembro tubular flexible de la reivindicación 1, en el que la al menos una capa reticulada comprende un acrilato.
8. Miembro tubular flexible de la reivindicación 1, en el que la al menos una capa reticulada comprende un acrilato de carboxietilo.
- 20 9. Miembro tubular flexible de la reivindicación 1, en el que la resistencia al desprendimiento entre el sustrato tubular y la capa polimérica reticulada es de al menos 300 psi (2068 kPa) como se probó con el probador de adherencia PosiTest Pull-off usado de acuerdo con ASTM D4541.
10. Miembro tubular flexible que comprende:
un sustrato polimérico tubular flexible como se define en cualquier reivindicación precedente;
una capa metálica dispuesta sobre una superficie exterior del sustrato tubular flexible;
- 25 un recubrimiento dispuesto sobre una superficie exterior de la capa metálica, en el que el recubrimiento es un recubrimiento como se define en cualquier reivindicación precedente.
11. Miembro tubular flexible de la reivindicación 10, en el que la capa metálica comprende aluminio.
12. Procedimiento de producción de un miembro tubular flexible que tiene un recubrimiento reticulado que incluye:
oxidar una superficie exterior de un sustrato tubular flexible, comprendiendo el sustrato un polietileno reticulado;
- 30 disponer una primera capa de una formulación de prepolímero curable por radiación UV que comprende un fotoiniciador y una formulación de monómero/oligómero sobre la superficie exterior oxidada;
y exponer la primera capa a radiación UV para producir una primera capa de recubrimiento reticulada, que tiene un espesor de menos de 60 micras de espesor.
- 35 13. El procedimiento de la reivindicación 12 en el que la etapa de oxidación comprende oxidación por calor o el procedimiento comprende además disponer una segunda formulación de prepolímero curable en la primera capa de recubrimiento y curar la segunda formulación con energía de radiación para formar una segunda capa de recubrimiento.
14. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que la primera formulación se cura parcialmente antes de disponer la segunda formulación en la primera capa de recubrimiento o la etapa de exposición comprende exponer con radiación UV.
- 40 15. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el procedimiento es un procedimiento continuo que incluye además las etapas de:
antes de la etapa de oxidación, dispensar el sustrato tubular flexible desde un primer rodillo; y
después de la etapa de curado, recibir el miembro tubular flexible en un segundo rodillo.



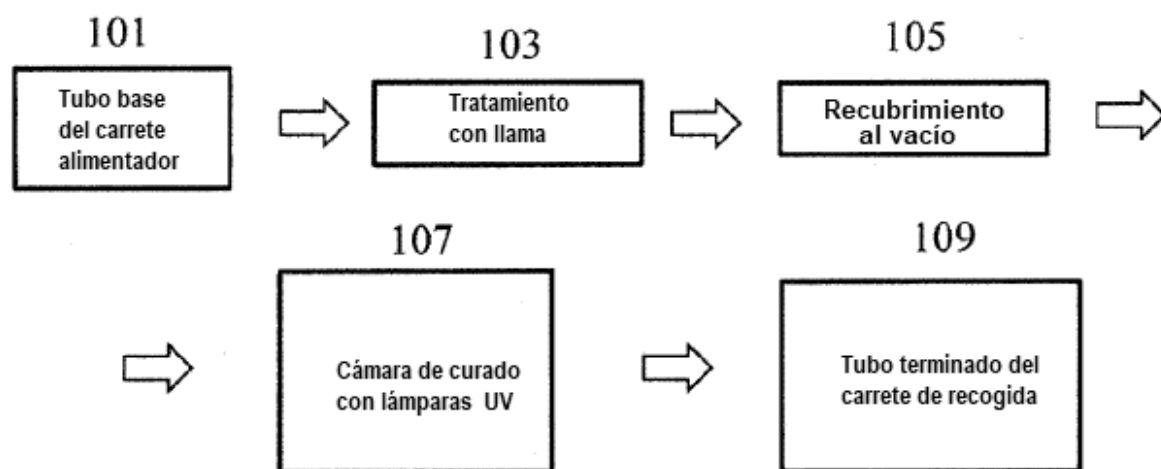


FIG.3