(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 688 384**

(51) Int. Cl.:

C08L 77/00	(2006.01)
C08L 77/06	(2006.01)
C08L 77/12	(2006.01)
F16L 11/06	(2006.01)
F16L 11/04	(2006.01)
F16L 9/147	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.10.2009** **PCT/EP2009/063025**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **10.06.2010** **WO10063506**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2009** **E 09783812 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018** **EP 2367883**

(54) Título: **Utilización de una composición para el contacto con medios supercríticos**

(30) Prioridad:

01.12.2008 DE 102008044224

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.11.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

DOWE, ANDREAS;
BEUTH, REINHARD y
BAUMANN, FRANZ-ERICH

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 688 384 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

Utilización de una composición para el contacto con medios supercríticos

La presente invención se refiere a la utilización de una masa de moldeo de poliamida para el contacto con medios supercríticos, en particular si se utiliza en un tubo flexible o en un tubo rígido como material para una capa que entra en contacto con el medio supercrítico transportado. Se trata principalmente, en el presente documento, de tubos flexibles o tubos rígidos para el transporte de petróleo, gas natural o medios supercríticos tales como, por ejemplo, CO_2, o para el transporte conjunto de los mismos. Los tubos flexibles o los tubos rígidos de este tipo pueden disponerse debajo del agua, por ejemplo en alta mar, o si no sobre tierra firme.

Existen distintos tipos de tuberías submarinas. A este respecto se trata, por una parte, de tuberías que o bien están sumergidas a grandes profundidades marinas o bien, si no, dado el caso, están dispuestas en aguas poco profundas y pueden utilizarse para el transporte de petróleo bruto o gas bruto u otro fluido de este tipo desde el punto de recogida hasta un punto de suministro. Por otra parte, se utilizan tuberías de este tipo para proporcionar una conexión entre el lecho marino en el se encuentra el pozo y la superficie, en la que en general se instala la plataforma de petróleo o gas para la extracción y la conducción posterior de los mismos. Como es sabido, estos tipos de tuberías se dividen en dos amplias clases, a saber, en tubos rígidos y en tubos flexibles. Los primeros se fabrican normalmente de acero y pueden revestirse en algunos casos con hormigón o pueden presentar un revestimiento interior termoplástico para la protección del acero de la corrosión. Se pueden disponer en aguas muy profundas. Los tubos flexibles están constituidos normalmente por una serie de capas de materiales termoplásticos y materiales de refuerzo tales como mallas de acero o materiales compuestos plásticos.

En un tubo flexible típico y bien conocido de este tipo fluye el fluido que se va a transportar a través de una sección transversal interior que puede estar formada por una capa núcleo que se denomina a menudo carcasa. La superficie interior de esta capa núcleo delimita la sección transversal interior, mientras que la superficie exterior debe hacerse impermeable con respecto a la penetración del fluido transportado en la sección transversal interior. A este respecto, la superficie exterior de la carcasa forma una capa que impide el paso del fluido transportado. Para ello se utiliza una capa polimérica de barrera. Esta capa impide también la entrada de agua y similares desde el exterior, que en caso contrario podrían contaminar el fluido transportado. Para esta capa de barrera se utiliza generalmente una poliamida (PA); se utiliza frecuentemente, en particular, una PA11 o PA12 plastificada. En una forma de realización la capa de barrera se extrude sobre una carcasa interior. En tubos flexibles de varias capas están dispuestas otras capas en dirección al exterior, por ejemplo una serie de capas constituidas por bandas de refuerzo, así como una funda de protección externa. Para impedir el desgaste entre dos capas de bandas de acero se disponen entre las mismas las denominadas bandas antidesgaste. Para estas bandas se utiliza generalmente una poliamida; a este respecto se utiliza a menudo, en particular, una PA11 plastificada. La estructura interna de dichos tubos flexibles se describe, por ejemplo, en el documento WO 2006/097678A1.

Un problema de los tubos flexibles de este tipo es, entre otros, que deben poder doblarse para que se pueda disponer el tubo flexible mediante un procedimiento de desenrollado, y que también se doble sin que se produzcan fallos en las condiciones predominantes en su lugar de utilización. A este respecto surge el problema particular de que los materiales de las capas individuales para un tubo flexible de este tipo deben elegirse de tal modo que se logre el nivel de flexibilidad deseado. Los tubos flexibles, así como en general también los tubos rígidos, deben presenta una elevada resistencia a la temperatura y a la corrosión, de forma que presenten una vida útil superior a 20 años y en algunos casos superior a 25 años.

Nuevos desarrollos tales como, por ejemplo, una recuperación secundaria de petróleo mejorada, precisan que los tubos rígidos o los tubos flexibles o sus capas o sus recubrimientos interiores sean compatibles con medios supercríticos tales como, por ejemplo, CO_2 supercrítico. Dado que los medios supercríticos tales como CO_2 son un medio de extracción muy bueno, las masas de moldeo de poliamida plastificadas que se utilizan habitualmente son inadecuadas en condiciones de este tipo. Debido a la extracción del plastificante utilizado en la masa de moldeo de poliamida, la capa de poliamida pierde su alta flexibilidad y muestra un determinado grado de contracción. La flexibilidad reducida repercute negativamente sobre las prestaciones de un tubo flexible y la contracción de la capa de poliamida causa una contracción longitudinal, lo que puede producir problemas en las piezas de conexión terminales y en las piezas de cierre terminales tales como el arranque o la rotura de la capa polimérica. La contracción de la barrera puede crear también un hueco con respecto a las capas circundantes más exteriores siguientes. Esto puede reducir la resistencia al colapso de la carcasa y limitar, por lo tanto, la profundidad máxima de instalación de un tubo flexible de este tipo. Cuando, por otra parte, se instala en una tubería rígida un revestimiento interior constituido por una masa de moldeo de poliamida plastificada en un diseño de colocación ajustada, la contracción puede provocar la pérdida de este contacto estrecho. Esto conduce a un revestimiento interior corredizo, que posteriormente transfiere la tensión causada por la contracción longitudinal del revestimiento interior a las conexiones terminales.

El documento DE4408042 divulga manguitos que están constituidos por lo menos parcialmente por un material elastomérico para un aparato congelador tubular, en el que a través de los manguitos como camisas de un tubo rígido circula dióxido de carbono líquido.

El objetivo de la presente invención consiste en evitar estas desventajas y proporcionar una masa de moldeo de poliamida, por ejemplo para la fabricación de tubos flexibles, así como para revestimiento interior de tuberías rígidas, que por una parte posea las buenas propiedades mecánicas de los materiales utilizados habitualmente a base de poliamida y por otra parte también presente una buena compatibilidad con medios supercríticos tales como, por ejemplo, CO_2 supercrítico. Por compatibilidad se quiere decir, a este respecto, el mantenimiento esencial de las propiedades, en particular de la flexibilidad, y el mantenimiento de las dimensiones a pesar de la acción de un medio de extracción.

Estos y otros objetivos evidentes a partir de los documentos de la solicitud se logran mediante la utilización de un tubo flexible o un tubo rígido, cuya capa termoplástica interior, que está en contacto con el medio transportado, está constituida por una masa de moldeo, que contiene por lo menos el 50 % en peso, preferentemente por lo menos el 60 % en peso, de forma particularmente preferida por lo menos el 70 % en peso y de forma especialmente preferida por lo menos el 80 % en peso de los componentes siguientes:

a) de 0 a 99 partes en peso, preferentemente de 4 a 96 partes en peso, de forma particularmente preferida de 10 a 90 partes en peso, de forma especialmente preferida de 20 a 85 partes en peso y de forma muy particularmente preferida de 30 a 80 partes en peso o de 40 a 75 partes en peso de poliamida y

b) de 1 a 100 partes en peso, preferentemente de 4 a 96 partes en peso, de forma particularmente preferida de 10 a 90 partes en peso, de forma especialmente preferida de 15 a 80 partes en peso y de forma muy particularmente preferida de 20 a 70 partes en peso o de 25 a 60 partes en peso de elastómero de poliamida, seleccionado del grupo de polieteresteramida, polieteramida y mezclas de las mismas,

en la que la suma de las partes en peso es 100 y la masa de moldeo contiene del 0 al 9 % en peso de plastificante.

Los tubos flexibles utilizados según la invención del tipo descrito anteriormente poseen preferentemente un diámetro exterior de 30 a 850 mm, de forma particularmente preferida de 32 a 750 mm y de forma especialmente preferida de 50 a 650 mm, mientras que los tubos rígidos utilizados según la invención poseen preferentemente un diámetro exterior de 30 a 1100 mm, de forma particularmente preferida de 32 a 1000 mm, de forma especialmente preferida de 50 a 900 mm y de forma muy particularmente preferida de 50 a 700 mm.

La poliamida se puede producir a partir de una combinación de diamina y ácido dicarboxílico, a partir de un ácido ω-aminocarboxílico o de la lactama correspondiente. Básicamente puede utilizarse cualquier poliamida, por ejemplo PA46, PA6, PA66 o copoliamidas de esta base con unidades derivadas de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico (denominadas en general PPA). En una forma de realización preferida las unidades monoméricas contienen en promedio por lo menos 8, por lo menos 9 o por lo menos 10 átomos de carbono. En el caso de mezclas de lactamas, se considera en el presente documento la media aritmética. En el caso de una combinación de diamina y ácido dicarboxílico, la media aritmética de los átomos de C de la diamina y el ácido dicarboxílico, en esta forma de realización preferida, es de por lo menos 8, por lo menos 9 o por lo menos 10. Algunas poliamidas adecuadas son, por ejemplo: PA610 (que puede producirse a partir de hexametilendiamina [6 átomos de C] y ácido sebácico [10 átomos de C], la media de los átomos de C en las unidades monoméricas es en este caso, por lo tanto, 8), PA88 (que puede producirse a partir de octametilendiamina y ácido 1,8-octanodioico), PA8 (que puede producirse a partir de capril-lactacma), PA612, PA810, PA108, PA9, PA613, PA614, PA812, PA128, PA1010, PA10, PA814, PA148, PA1012, PA11, PA1014, PA1212 y PA12. La fabricación de la poliamida es estado de la técnica. Naturalmente, también pueden usarse copoliamidas basadas en las mismas, pudiendo utilizarse conjuntamente, dado el caso, también monómeros tales como caprolactama.

Asimismo, también pueden utilizarse mezclas de diferentes poliamidas, siempre que posean una compatibilidad suficiente. Las combinaciones de poliamidas compatibles son conocidas por el experto; por ejemplo, se pueden mencionar a este respecto la combinación PA12/PA1012, PA12/PA1212, PA612/PA12, PA613/PA12, PA1014/PA12 y PA610/PA12, así como mezclas correspondientes con PA11. En caso de duda pueden determinarse combinaciones compatibles mediante ensayos rutinarios.

Las polieteresteramidas son conocidas, por ejemplo, por el documento DE-A-25 23 991 y el documento DE-A-27 12 987; estas contienen como comonómero un polieterdiol. Las polieteramidas son conocidas, por ejemplo, por el documento DE-A-30 06 961; contienen como comonómero una polieterdiamina.

En el caso del polieterdiol o de la polieterdiamina, la unidad de poliéter puede estar basada, por ejemplo, en 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol o 1,3-butanodiol. La unidad de poliéter puede tener también una estructura mixta, por ejemplo con una distribución estadística o en forma de bloques de las unidades derivadas de los dioles. El promedio en peso de la masa molar de los polieterdioles o las polieterdiaminas es de 200 a 5000 g/mol y preferentemente de 400 a 3000 g/mol; su proporción en la polieteresteramida o la polieteramida es preferentemente del 4 al 60 % en peso y de forma particularmente preferida del 10 al 50 % en peso. Se pueden obtener polieterdiaminas adecuadas por medio de la conversión de los polieterdioles correspondientes mediante aminación reductora o acoplamiento a acrilonitrilo con hidrogenación posterior; se pueden obtener comercialmente,

por ejemplo, en forma de los tipos D o ED de JEFFAMIN® o de los tipos de ELASTAMINE® de Huntsman Corp. o en forma de una serie D de polieteramina de BASF SE. En pequeñas cantidades también puede utilizarse conjuntamente una polietertriamina, por ejemplo un tipo T de JEFFAMIN®, en caso de que deba utilizarse una polieteramida ramificada. Preferentemente se utilizan polieterdiaminas o polietertriaminas que contienen por átomo de óxido del éter en promedio por lo menos 2,3 átomos de carbono en la cadena.

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

Algunos modificadores de la resistencia al impacto adecuados son, por ejemplo, copolímeros de etileno/α-olefina, preferentemente seleccionados de entre

a) copolímeros de etileno/α-olefina C_3 a C_{12} con del 20 al 96, preferentemente 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. Los ejemplos típicos de las mismas 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, preferentemente del 25 al 85 % en peso de unidades de etileno y hasta un máximo de aproximadamente el 10 % en peso de un dieno no conjugado tal como biciclo(2.2.1)heptadieno, hexadieno-1,4, diciclopentadieno o 5-etilidennorborneno. Como α-olefina C_3 a C_{12} son adecuadas, asimismo, por ejemplo, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-dodeceno.

La fabricación de estos copolímeros o terpolímeros, por ejemplo utilizando un catalizador de Ziegler-Natta, es estado de la técnica.

Otros modificadores de la resistencia al impacto adecuados son copolímeros de bloques de estireno/etileno/butileno. A este respecto se utilizan preferentemente copolímeros de bloques de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), que pueden obtenerse mediante hidrogenación de copolímeros de bloques de estireno-butadieno-estireno. No obstante también pueden utilizarse sistemas de dos bloques (SEB) o sistemas de múltiples bloques. Los copolímeros de bloques de este tipo son estado de la técnica.

Estos modificadores de la resistencia al impacto contienen preferentemente grupos anhídrido de ácido, que pueden introducirse de una forma conocida mediante reacción térmica o radicalaria del polímero de la cadena principal con un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado, un ácido dicarboxílico insaturado o un éster monoalquílico de ácido dicarboxílico insaturado en una concentración que sea suficiente para lograr una buena adhesión a la poliamida. Algunos reactivos adecuados son, por ejemplo, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, éster monobutílico de ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido citracónico, ácido aconítico o ácido itacónico. De esta forma se injertan preferentemente del 0,1 al 4 % en peso de un anhídrido insaturado al modificador de resistencia al impacto. Según el estado de la técnica puede injertarse el anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado o sus precursores también conjuntamente con otros monómeros insaturados tales como, por ejemplo, estireno, α-metilestireno o indeno.

Otros modificadores de la resistencia al impacto adecuados son copolímeros, que contienen las unidades de los monómeros siguientes:

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

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

- ácido acrílico o ácido metacrílico o sus sales.

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

- acrilonitrilo o metacrilonitrilo,

- acrilamidas o metacrilamidas,

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

Estos copolímeros están compuestos, por ejemplo, por los monómeros siguientes, no siendo esta enumeración exhaustiva:

a) α-olefinas tales como, por ejemplo, etileno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-

dodeceno;

b) ácido acrílico, ácido metacrílico o sus sales, por ejemplo con Na^+ o Zn^{2+} como 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, acrilato 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-metilmetacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, N-etilmetacrilamida, N-hidroxietilmetacrilamida, N-propilmetacrilamida, N-butilmetacrilamida, N,N-dibutilmetacrilamida, N-(2-etilhexil)metacrilamida;

c) viniloxirano, aliloxirano, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido acónito, anhídrido de ácido itacónico, además de los ácidos dicarboxílicos de estos anhídridos producidos mediante reacción con agua; maleinimida, N-metilmaleinimida, N-etilmaleinimida, N-butilmaleinimida, N-fenilmaleinimida, imida de ácido aconítico, imida de ácido N-metilaconítico, imida de ácido N-fenilaconítico, imida de ácido itacónico, imida de ácido N-metilitacónico, imida de ácido N-fenilitacónico, N-acriloilcaprolactama, N-metacriloilcaprolactama, N-acriloillaurinlactama, N-metacriloillaurinlactama, viniloxazolina, isopropeniloxazolina, aliloxazolina, viniloxazinona o isopropeniloxazinona.

Si se utilizan acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo, estos funcionan simultáneamente también como compuestos acrílicos b), de forma que si hay presencia de una cantidad suficiente de (met)acrilato de glicidilo, no es necesario que esté contenido ningún compuesto acrílico más. En esta forma de realización especial el copolímero contiene unidades de los monómeros siguientes:

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 entre

- 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,

- 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,

siendo la suma de b) y c) por lo menos el 5,5 % en peso.

El copolímero puede contener en pequeñas cantidades otros monómeros polimerizados, siempre que estos no perjudiquen esencialmente las propiedades, tales como, por ejemplo, éster dimetílico del ácido maleico, éster dibutílico del ácido fumárico, éster dietílico del ácido itacónico o estireno.

La fabricación de los copolímeros de este tipo es estado de la técnica. Una pluralidad de diferentes tipos de los mismos se pueden obtener como productos comerciales, por ejemplo con la denominación comercial LOTADER® (Arkema; etileno/acrilato/componente terciario o etileno/metacrilato de glicidilo).

En una forma de realización preferida la masa de moldeo contiene, a este respecto, los componentes siguientes:

1. de 60 a 96,5 partes en peso de poliamida,

2. de 3 a 39,5 partes en peso de un componente modificador de la resistencia al impacto, que contiene grupos anhídrido de ácido, seleccionándose el componente modificador de la resistencia al impacto de entre copolímeros de etileno/α-olefina o copolímeros de bloques de estireno-etileno/butileno,

3. de 0,5 a 20 partes en peso de un copolímero, que contiene unidades de los monómeros siguientes:

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

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

- 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 epóxido o hidroxilo libre,

- acrilonitrilo o metacrilonitrilo,

- acrilamidas o metacrilamidas,

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

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

En otra forma de realización preferida la masa de moldeo contiene, a este respecto:

1. de 65 a 90 partes en peso y de forma particularmente preferida de 70 a 85 partes en peso de poliamida,

2. de 5 a 30 partes en peso, de forma particularmente preferida de 6 a 25 partes en peso y en particular de 7 a 20 partes en peso de componente modificador de la resistencia al impacto,

3. de 0,6 a 15 partes en peso y de forma particularmente preferida de 0,7 a 10 partes en peso de copolímeros, que preferentemente contienen unidades de los monómeros siguientes:

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

b) del 7 al 70 % en peso, de forma particularmente preferida del 10 al 60 % en peso de compuesto(s) acrílico(s),

c) del 1 al 40 % en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 30 % en peso del epóxido olefínicamente insaturado, anhídrido de ácido carboxílico, imida de ácido carboxílico, oxazolina u oxazinona.

También en este caso es 100 la suma de las partes en peso de los componentes según 1., 2. y 3..

Como componente de resistencia al impacto puede utilizarse además caucho de nitrilo (NBR) o caucho de nitrilo hidrogenado (H-NBR), que dado el caso contiene grupos funcionales. En el documento US2003/0220449A1 se describen masas de moldeo correspondientes.

Otros termoplásticos que pueden estar contenidos en la masa de moldeo son principalmente poliolefinas. Pueden contener en una forma de realización, como se ha descrito anteriormente para los modificadores de resistencia al impacto, grupos anhídrido de ácido y están presentes, dado el caso, conjuntamente con un modificador de resistencia al impacto sin funcionalizar. En otra forma de realización están sin funcionalizar y están presentes en la masa de moldeo en combinación con un modificador de la resistencia al impacto funcionalizado o una poliolefina funcionalizada. El término "funcionalizado" significa que los polímeros según el estado de la técnica están provistos de grupos que pueden reaccionar con grupos poliamida terminales, por ejemplo grupos anhídrido de ácido, grupos carboxilo, grupos epóxido o grupos oxazolino. A este respecto, se prefieren las composiciones siguientes:

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

2. de 1 a 49 partes en peso de poliolefina funcionalizada o sin funcionalizar y

3. de 1 a 49 partes en peso de modificador de la resistencia al impacto funcionalizado o sin funcionalizar,

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

La poliolefina es, por ejemplo, polietileno o polipropileno. Básicamente puede utilizarse cualquier tipo comercialmente disponible. Así, por ejemplo, se consideran: polietileno lineal de densidad superior, media o inferior, LDPE, copolímeros de etileno-éster acrílico, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, homopolipropileno isotáctico o atáctico, copolímeros aleatorios de propeno con eteno y/o buteno-1, copolímeros de bloques de etileno-propileno y 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 forma radicalaria. La poliamida puede ser en este caso también, por ejemplo, PA6 y/o PA66.

Además, la masa de moldeo puede contener también cantidades habituales de aditivos necesarios para ajustar determinadas propiedades. Ejemplos de los mismos son pigmentos o materiales de carga, tales como hollín, dióxido de titanio, sulfuro de cinc, silicatos o carbonatos, fibras de refuerzo tales como, por ejemplo fibras de vidrio, coadyuvantes del procesamiento tales como ceras, estearato de cinc o estearato de calcio, materiales ignífugos tales como hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio o cianurato de melamina, antioxidantes, estabilizantes UV, así como aditivos que confieren al producto propiedades antielectrostáticas o conductividad eléctrica tales como, por ejemplo, fibras de carbono, fibrillas de grafito, fibras de acero inoxidable u hollín conductivo.

En una forma de realización preferida la masa de moldeo de poliamida no contiene plastificante. No obstante, pueden tolerarse cantidades reducidas de plastificante. En una forma de realización posible la masa de moldeo de poliamida contiene correspondientemente del 0,1 al 9 % en peso, preferentemente del 0,1 al 7 % en peso, de forma particularmente preferida del 0,1 al 5 % en peso, de forma especialmente preferida del 0,1 al 4 % en peso y de forma muy particularmente preferida del 0,1 al 3 % en peso de plastificante. En caso de estar presente más del 9 % en peso de plastificante aparecen problemas tales como un aumento de la rigidez y la contracción longitudinal en una medida considerable.

Los plastificantes y su utilización en poliamidas son conocidos. Una visión general sobre plastificantes que son adecuados para poliamidas, puede encontrarse en Gächter/Müller, Kunststoffadditive, C. Hanser Verlag, 2ª edición, página 296.

Como plastificantes son adecuados compuestos habituales, por ejemplo, ésteres del ácido p-hidroxibenzoico con 2 a 20 átomos de C en el componente alcohol o amidas de ácidos arilsulfónicos con 2 a 12 átomos de C en el componente amina, preferentemente amidas de ácido bencenosulfónico. Como plastificantes se consideran, 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.

En otra forma de realización preferida se eliminan monómeros residuales y oligómeros presentes tales como, por ejemplo, dímeros y trímeros, antes de la formación del material compuesto a partir de la poliamida por medio de medios de extracción conocidos. Algunos medios de extracción conocidos son, por ejemplo, metanol y etanol, pero también gases supercríticos tales como, por ejemplo, dióxido de carbono. Con ello, en la utilización posterior en contacto con medios supercríticos no hay ya presencia de monómeros y oligómeros residuales extraíbles para la extracción, lo que afecta a la estabilidad dimensional de la capa de poliamida.

En la extrusión de la masa de moldeo de poliamida para formar la capa de termoplástico se desea una alta rigidez de la masa fundida. Una alta rigidez de la masa fundida viene acompañada generalmente de un peso molecular alto de la poliamida y una elevada viscosidad de la masa fundida.

Un procedimiento conocido para la producción de estas poliamidas es la post-condensación en fase sólida de poliamidas de baja viscosidad granuladas para dar poliamidas de alta viscosidad a una temperatura que es inferior a la temperatura de fusión. El procedimiento se describe, por ejemplo, en el documento CH 359 286, así como en el documento US 3 821 171. Normalmente, la post-condensación en fase sólida de poliamidas se lleva a cabo en un secador que opera en forma discontinua o continua en atmósfera de gas inerte o al vacío. Estos procedimientos permiten la producción de poliamidas con peso molecular muy elevado.

Otra posibilidad para la producción de poliamidas de alta viscosidad es la post-condensación en continuo en masa fundida utilizando aparatos de tornillos sin fin de diversos tipos. El documento WO 2006/079890 indica que pueden obtenerse masas de moldeo de poliamida de alta viscosidad mediante mezclado de una poliamida de alto peso molecular y una poliamida de bajo peso molecular.

Además, es posible la adquisición de poliamidas o de masas de moldeo de poliamida de alta viscosidad utilizando aditivos constituyentes; se describen aditivos y procedimientos adecuados, por ejemplo, en los documentos siguientes: WO 98/47940, WO 96/34909, WO 01/66633, WO 03/066704, JP-A-01/197526, JP-A-01/236238, DE-B-24 58 733, EP-A-1 329 481, EP-A-1 518 901, EP-A-1 512 710, EP-A-1 690 889, EP-A-1 690 890 y WO 00/66650.

De todas las maneras, las masas de moldeo producidas según el estado de la técnica precisan en la extrusión, generalmente, un consumo muy elevado de corriente o un momento de giro muy elevado y la presión de la boquilla es muy elevada. Además, las fuerzas de cizallamiento elevadas producen una disociación de la cadena apreciable, reduciendo así el peso molecular durante el procesamiento.

Por este motivo se prefiere en el marco de la invención que la masa de moldeo de poliamida se condense por vez primera durante el proceso de procesamiento utilizando un aditivo que aumenta el peso molecular. Un objeto de la invención es también, por lo tanto, la utilización según la reivindicación de una masa de moldeo que contiene poliamida, habiéndose producido la capa termoplástica interior de un tubo flexible o un tubo rígido a partir de la masa de moldeo mediante las etapas de procesamiento siguientes:

a) se proporcionó una masa de moldeo;

b) se produjo una premezcla de la masa de moldeo y un aditivo que aumenta el peso molecular, por ejemplo un compuesto con por lo menos dos unidades de carbonato,

c) la mezcla, dado el caso, se almacenó y/o se transportó;

d) la mezcla se mezcló con cizallamiento en estado fundido, realizándose por vez primera en esta etapa la condensación;

e) la mezcla fundida se extrudió y se solidificó.

Se ha establecido que con este modo de adición durante el procesamiento aparece un aumento significativo de la rigidez de la masa fundida, mientras que la carga del motor se reduce significativamente. Por lo tanto, a pesar de la alta viscosidad de la masa fundida pueden lograrse elevados rendimientos en el procesamiento, lo que da como resultado una mejora de la economía del procedimiento de fabricación. El procedimiento se describe a continuación de forma ejemplar para el caso en el que el aditivo que aumenta el peso molecular es un compuesto con por lo menos dos unidades de carbonato.

Preferentemente, la poliamida de partida presenta un peso molecular M_n superior a 5.000, en particular superior a 8.000. A este respecto se utilizan poliamidas cuyos grupos terminales están presentes por lo menos parcialmente como grupos amino. Por ejemplo, están presentes por lo menos el 30 %, por lo menos el 40 %, por lo menos el 50 %, por lo menos el 60 %, por lo menos el 70 %, por lo menos el 80 % o por lo menos el 90 % de los grupos terminales como grupos amino terminales. La producción de poliamidas con un contenido elevado de grupos amino terminales utilizando diaminas o poliaminas como reguladores es estado de la técnica. En el caso presente se utiliza en la producción de la poliamida preferentemente una diamina alifática, cicloalifática o aralifática con 4 a 44 átomos de carbono como regulador. Algunas diaminas adecuadas son, por ejemplo, hexametilendiamina, decametilendiamina, 2.2.4- o 2.4.4-trimetilhexametilendiamina, dodecametilendiamina, 1.4-diaminociclohexano, 1.4- o 1.3-dimetilaminociclohexano, 4.4'-diaminodiciclohexilmetano, 4.4'-diamino-3.3'-dimetildiciclohexilmetano, 4.4'-diaminodiciclohexilpropano, isoforondiamina, metaxililendiamina o paraxililendiamina.

En otra forma de realización preferida se utiliza en la producción de la poliamida una poliamina como regulador y simultáneamente ramificador. Algunos ejemplos de la misma son dietilentriamina, 1.5-diamino-3-(β-aminoetil)pentano, tris(2-aminoetil)amina, N,N-bis(2-aminoetil)-N',N'bis[2-[bis(2-aminoetil)amino]-etil]-1,2-etanodiamina, dendrímeros así como polietileniminas, en particular polietileniminas ramificadas, que pueden obtenerse mediante polimerización de aziridinas (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Volumen E20, páginas 1482 - 1487, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987) y poseen generalmente la distribución de grupos amino siguiente:

del 25 al 46 % de grupos amino primarios,

del 30 al 45 % de grupos amino secundarios y

del 16 al 40 % de grupos amino terciarios.

El compuesto con por lo menos dos unidades de carbonato se utiliza en una relación de cantidades del 0,005 al 10 % en peso, calculada con respecto a la poliamida utilizada. Preferentemente esta relación se encuentra en el intervalo del 0,01 al 5,0 % en peso, de forma particularmente preferida en el intervalo del 0,05 al 3 % en peso. El término "carbonato" significa en el presente documento éster del ácido carbónico, en particular con fenoles o alcoholes.

El compuesto con por lo menos dos unidades de carbonato puede ser un oligómero o polímero de bajo peso molecular. Puede estar totalmente constituido por unidades de carbonato o puede presentar también otras unidades. Estas son preferentemente unidades de oligo- o poliamida, oligo- o poliéster, oligo- o polieter, oligo- o polieteresteramida u oligo- o polieteramida. Dichos compuestos pueden producirse mediante procedimientos de oligo- o polimerización o mediante reacciones análogas para dar polímeros. En una forma de realización preferida los compuestos con por lo menos dos unidades de carbonato son policarbonatos, por ejemplo a base de bisfenol A, o copolímeros de bloques que contienen un bloque de policarbonato de este tipo.

La dosificación del compuesto utilizado como aditivo con por lo menos dos unidades de carbonato en forma de una mezcla maestra posibilita una dosificación más exacta del aditivo, dado que se utilizan cantidades más grandes. Se ha observado, además, que mediante la utilización de una mezcla maestra se logra una calidad mayor del extrudado. La mezcla maestra comprende como material de matriz preferentemente la poliamida, que también se condensa en el procedimiento según la invención, o una poliamida compatible con la misma, pero también las poliamidas no compatibles pueden experimentar en las condiciones de reacción una unión parcial a la poliamida condensada, lo que provoca una compatibilización. La poliamida utilizada como material de matriz en la mezcla maestra tiene preferentemente un peso molecular M_n superior a 5.000 y en particular superior a 8.000. A este respecto, se prefieren cualesquiera poliamidas cuyos grupos terminales están presentes predominantemente como grupos ácido carboxílico. Por ejemplo, el 80 %, por lo menos el 90 % o por lo menos el 95 % de los grupos terminales están presentes como grupos ácido. En lugar de esta también puede utilizarse, no obstante, una polieteramida rica en grupos amino terminales como material de matriz en la mezcla maestra. Sorprendentemente los grupos amino terminales de la polieteramida son tan poco reactivos que no reaccionan de forma significativa con el compuesto con por lo menos dos unidades de carbonato. Se puede lograr con ello una mayor resistencia a la

hidrólisis de la pieza moldeada.

La concentración del compuesto con por lo menos dos unidades de carbonato en la mezcla maestra es preferentemente del 0,15 al 50 % en peso, de forma particularmente preferida del 0,2 al 25 % en peso y de forma especialmente preferida del 0,3 al 15 % en peso. La producción de una mezcla maestra de este tipo se realiza de la forma habitual conocida por el experto.

En el documento WO 00/66650, al que se hace referencia expresa en el presente documento, describe en detalle compuestos adecuados con por lo menos dos unidades de carbonato, así como mezclas maestras adecuadas.

La invención puede utilizarse en el caso de poliamidas que contienen como resultado de la fabricación por lo menos 5 ppm de fósforo en forma de un compuesto ácido. En este caso a la masa de moldeo de poliamida antes de la formación del material compuesto o en la formación del material compuesto se añade del 0,001 al 10 % en peso con respecto a la poliamida de una sal de un ácido débil. En el documento DE-A 103 37 707, al que se hace referencia expresa en el presente documento, divulga sales adecuadas.

La invención se puede utilizar igualmente bien en caso de poliamidas, que según la fabricación contienen menos de 5 ppm de fósforo o casi nada de fósforo en forma de un compuesto ácido. En este caso puede añadirse, de hecho, pero no es necesario, una sal correspondiente de un ácido débil.

El compuesto con por lo menos dos unidades de carbonato se añade como tal o como mezcla maestra preferentemente por vez primera después de la formación del material compuesto, es decir no antes de la fabricación de la masa de moldeo de poliamida, pero como muy tarde durante el procesamiento. Preferentemente, se mezcla en el procesamiento la poliamida que se va a condensar o la masa de moldeo que se va a condensar como granulado con el granulado o el polvo del compuesto con dos unidades de carbonato o la mezcla maestra correspondiente. Pero también puede producirse una mezcla en gránulos de la masa de moldeo de poliamida compuesta ya lista con el compuesto con por lo menos dos unidades de carbonato o la mezcla maestra, que a continuación puede transportarse o almacenarse y después procesarse. De forma correspondiente también se puede operar, por supuesto, con mezclas en polvo. Es determinante que la mezcla se funda por vez primera en el procesamiento. Un mezclado exhaustivo de la masa fundida en el procesamiento es recomendable. La mezcla maestra puede dosificarse igualmente bien también, no obstante, como corriente de masa fundida utilizando una extrusora auxiliar, en la masa fundida de la masa de moldeo de poliamida que se va a procesar y después mezclarlas exhaustivamente.

En lugar del compuesto con por lo menos dos unidades de carbonato también puede utilizarse cualquier otro aditivo que aumenta el peso molecular adecuado, por ejemplo uno que se divulgue en la literatura mencionada anteriormente. Las relaciones de cantidades adecuadas son también en este caso del 0,005 al 10 % en peso, calculadas con respecto a la poliamida utilizada, preferentemente del 0,01 al 5,0 % en peso, de forma particularmente preferida del 0,05 al 3 % en peso.

Los medios supercríticos se obtienen cuando se calientan líquidos o gases por encima de su presión crítica P_k superando la temperatura crítica T_k. En estado supercrítico los líquidos supercríticos se caracterizan frente a líquidos reales no solo por su densidad más reducida, su viscosidad mucho más reducida y sus coeficientes de difusión mucho más elevados, sino sobre todo por su excelente capacidad de disolución. En el caso del dióxido de carbono su temperatura crítica T_k se encuentra a 31,0 ºC y la presión crítica P_k a 7,38 MPa. Una descripción más exacta de medios supercríticos se encuentra en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, Volumen 23, Páginas 452-477.

Los medios supercríticos, que entran en contacto con la masa de moldeo de poliamida según la invención, son además de CO_2, por ejemplo, H_2S, N_2, CH_4, etano, propano, butano, gas natural o mezclas de los mismos, no representando esta enumeración ninguna limitación.

La invención se utiliza, por ejemplo, en la recuperación secundaria de petróleo o en el almacenamiento permanente subterráneo de CO_2 en pozos de petróleo exhaustos, pozos de gas natural y similares. Además, pueden encontrarse gases tales como CO_2, CH_4 y H_2S, por ejemplo como gas natural, ya en el pozo en estado supercrítico, debido a las elevadas temperaturas y presiones del pozo. Por ejemplo, en pozos de petróleo y gas profundos pueden encontrarse temperaturas de 270 ºC y presiones de 1700 bar.

La vida útil de un pozo de petróleo es bastante limitada; sondas que proporcionan petróleo más de diez años son raras. Si la productividad natural de un pozo de petróleo bruto (producción primaria) se reduce, puede mejorarse el rendimiento, dado el caso, introduciendo a presión gas natural o agua (producción secundaria). Con los procedimientos de producción primaria y secundaria se puede retirar solo aproximadamente el 30 % del petróleo. Para aprovechar también el resto, previamente ignorado, retenido debido a la excesiva viscosidad y mediante la acción de fuerzas capilares, se deben utilizar procedimientos de producción terciaria ("recuperación de petróleo potenciada"). Para ello existen diferentes procedimientos. El procedimiento más familiar es el de la inyección de gas: En este caso se inyecta un gas, por ejemplo CO_2, gas natural o nitrógeno en el yacimiento, en el que se mezcla en

estado supercrítico con el petróleo bruto restante y a continuación se extrae con el mismo conjuntamente.

La invención no está limitada, no obstante, a estos procedimientos, sino que generalmente se puede utilizar en cualquier lugar en el que la pieza moldeada a partir de una masa de moldeo de poliamida entre en contacto con un medio supercrítico.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de un tubo flexible o un tubo rígido cuya capa termoplástica interna, que está en contacto con el medio transportado, está constituida por una masa de moldeo, que contiene por lo menos el 50 % en peso de los componentes siguientes:

a) de 0 a 99 partes en peso de poliamida y

b) de 1 a 100 partes en peso de elastómero de poliamida, seleccionado del grupo de polieteresteramida, polieteramida y mezclas de las mismas,

en la que la suma de las partes en peso es 100 y la masa de moldeo contiene como máximo el 9 % en peso de plastificante, para el contacto con un medio supercrítico.

2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que la masa de moldeo contiene como máximo el 7 % en peso de plastificante.

3. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que la masa de moldeo contiene como máximo el 5 % en peso de plastificante.

4. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que la masa de moldeo no contiene plastificante.

5. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el tubo flexible posee un diámetro exterior de 30 a 850 mm o el tubo rígido presenta un diámetro exterior de 30 a 1100 mm.

6. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la capa termoplástica interior constituida por la masa de moldeo se produjo mediante las etapas de procedimiento siguientes:

a) se proporcionó una masa de moldeo que contenía una poliamida;

b) se preparó una mezcla de la masa de moldeo y un aditivo que aumenta el peso molecular;

c) la mezcla, dado el caso, se almacenó y/o se transportó;

d) la mezcla se mezcló con cizallamiento en estado fundido, realizándose la condensación por vez primera en esta etapa;

e) la mezcla fundida se extrudió y se solidificó.

7. Utilización según la reivindicación 6, caracterizada por que el aditivo que aumenta el peso molecular es un compuesto con por lo menos dos unidades de carbonato.

8. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la poliamida antes de la formación del material compuesto se extrae, para eliminar monómeros residuales y oligómeros.

9. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el medio supercrítico se selecciona del grupo de CO_2, H_2S, N_2, CH_4, etano, propano, butano, gas natural y mezclas de los mismos.

10. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el medio supercrítico se mezcla con petróleo bruto.

11. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores en la producción terciaria de petróleo bruto o el almacenamiento subterráneo definitivo CO_2.