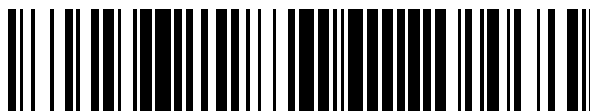


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 735 777**

51 Int. Cl.:

B29C 70/32 (2006.01)

B29C 70/02 (2006.01)

B29C 65/50 (2006.01)

B29C 65/00 (2006.01)

F16L 9/128 (2006.01)

B32B 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2017 E 17150841 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 3345750**

54 Título: **Tubo compuesto termoplástico con capa intermedia de múltiples capas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.12.2019

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**BERGER, JASMIN;
RIES, HANS;
FRANOSCH, JÜRGEN;
GÖRING, RAINER y
BEYER, HORST**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 735 777 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tubo compuesto termoplástico con capa intermedia de múltiples capas

5 El objeto de la invención es un tubo compuesto reforzado con fibra, flexible, que contiene un revestimiento interno (en lo sucesivo denominado también de manera abreviada “revestimiento”), una o varias capas de cinta así como una capa intermedia de una sola capa o de múltiples capas dispuesta entre el revestimiento interno y la capa de cinta, que los une, así como un procedimiento para su producción. El material del revestimiento interno, la matriz de las capas de cinta así como los polímeros de la capa intermedia son termoplásticos. El tubo compuesto según la
10 invención se utiliza para el transporte de petróleo y de gas, en particular para el transporte en alta mar de petróleo o gas, como tubo de subida, como tubo umbilical, para el transporte del petróleo o gas transportado a través del fondo marino desde el agujero de perforación hasta el tubo de subida o para el transporte a tierra.

15 En el estado de la técnica se usan para este campo de aplicación con mucha frecuencia los denominados tubos flexibles no unidos. Tales tubos contienen un revestimiento interno, habitualmente en forma de un tubo de plástico, como barrera contra la salida del fluido transportado, así como una o varias capas de armadura en el lado externo de este revestimiento interno. El tubo flexible no unido puede contener capas adicionales, por ejemplo, una o varias capas de armadura en el lado interno del revestimiento interno, para impedir el derrumbamiento del revestimiento interno en el caso de una alta presión externa. Una armadura interna de este tipo se denomina habitualmente carcasa. Además, puede estar contenida una envoltura externa, para prever una barrera contra la penetración de líquido desde el entorno externo en las capas de armadura o capas funcionales poliméricas o metálicas que se encuentran más adentro adicionales así como como protección contra cargas mecánicas externas.

25 Tubos flexibles no unidos típicos se describen, por ejemplo, en el documento WO 01/61232, el documento US 6 123 114 y el documento US 6 085 799; se caracterizan además más detalladamente en la Práctica Recomendada del API 17B, “Recommended Practice for Flexible Pipe”, 3ª edición, marzo de 2002, así como en la especificación del API 17J, “Specification for Unbonded Flexible Pipe”, 2ª edición, noviembre de 1999.

30 La expresión “no unido” significa en este contexto que al menos dos de las capas, incluyendo capas de armadura y capas de plástico, no están unidas de manera adherente entre sí. En la práctica, el tubo contiene al menos tres capas de armadura, que a lo largo de la longitud de tubo no están unidas entre sí ni directa ni indirectamente, es decir a través de capas adicionales. De este modo el tubo se vuelve maleable y suficientemente flexible como para enrollarlo con fines de transporte.

35 En los tubos flexibles no unidos convencionales, la capa de armadura o las capas de armadura están compuestas en la mayoría de los casos por hilos de acero, perfiles de acero o bandas de acero dispuestos en espiral, pudiendo estar configuradas las capas individuales con diferentes ángulos de arrollamiento en relación con el eje del tubo (armadura de tracción) así como con una armadura de presión enrollada principalmente en la dirección perimetral. En tales tubos flexibles no unidos, el porcentaje de acero está expuesto a las influencias corrosivas del medio transportado. Debido a la elección de material que resulta de ello así como a la construcción compleja, tales tubos son comparativamente caros. El elevado peso propio es muy desventajoso en particular en el caso de tubos de subida más largos para el transporte de petróleo en alta mar en el mar profundo.

45 Desde hace algún tiempo se describen desarrollos, en los que se emplean tubos compuestos termoplásticos, también denominados *Thermoplastic Composite Pipes*. Estos son tubos que como capa interna presentan un revestimiento interno de una o múltiples capas (en lo sucesivo denominado también revestimiento) de material termoplástico. Sobre estos se une con adherencia de material o en algunos casos también sin unir, una capa compuesta, por ejemplo, mediante el enrollamiento de cintas reforzadas con fibra unidireccionalmente. Tales tubos compuestos se describen, por ejemplo, en el documento WO 95/07428 y el documento WO 99/67561. Su producción se describe además en el documento WO 02/095281, el documento WO 2006/107196, el documento
50 WO 2012/118378, el documento WO 2012/118379 y el documento WO 2013/188644.

55 En estos tubos compuestos es un problema general que la adherencia entre una capa de cinta rica en fibra y la superficie adyacente en el caso de una combinación de materiales inferior a la óptima no es suficiente para superar las sollicitaciones durante la instalación y durante el funcionamiento en particular en aplicaciones en alta mar, como las conexiones a empalmes o el montaje con dispositivos de agarre, así como las duras condiciones de prueba, a las que se someten tales construcciones. A modo de ejemplo se menciona en este caso el desprendimiento de capas en la prueba de descompresión de gas rápida o en el caso de la influencia de fuertes fuerzas de flexión. Por tanto, en el estado de la técnica se persigue preferiblemente, para la matriz de cinta y una superficie adyacente, por ejemplo, la superficie externa del revestimiento interno, utilizar un polímero del mismo tipo (a este respecto, por ejemplo, “Thermoplastic Composite Pipe: An Analysis And Testing Of A Novel Pipe System For Oil & Gas”; ponencia de J.L.C.G. de Kanter y J. Leijten en el congreso ICCM 17 en Edimburgo, R.U., 2009).

65 En el caso de tubos compuestos termoplásticos con revestimientos de una sola pared se utilizan en el intervalo de temperatura bajo (hasta aproximadamente 50°C de temperatura permanente) tubos revestidos de polietileno, en el caso de temperaturas mayores de hasta aproximadamente 80°C tubos revestidos de poliamidas tales como PA11 o

PA12. En el caso de temperaturas aún mayores se utilizan materiales de trabajo de alto precio tales como poli(difluoruro de vinilideno) (PVDF) o incluso polieterecetona (PEEK). Teniendo en cuenta los requisitos de resistencia a productos químicos, al envejecimiento y a la temperatura, en muchos casos pueden utilizarse materiales compuestos con una matriz de PA11 o PA12. Sin embargo, en general en el caso de la combinación de materiales diferentes se plantea la cuestión de cómo debe conseguirse la adherencia necesaria entre la capa de cinta y el revestimiento o la capa de cinta y la envoltura externa.

Recientemente se han publicado en particular en el caso de tubos flexibles no unidos desarrollos, en los que el revestimiento interno ya no está compuesto por un tubo de una sola pared, sino por un tubo de múltiples capas con, por regla general, dos o tres capas. Tales tubos de plástico de múltiples capas se conocen desde hace muchos años del campo de los conductos de combustible para automóviles. Sin embargo, las instalaciones de extrusión disponibles para ello están diseñadas para tubos con diámetros pequeños, es decir para diámetros de claramente menos de 50 mm y, por regla, general para diámetros de desde 6 hasta 12 mm. Sin embargo, para aplicaciones en el campo del petróleo y del gas se requieren diámetros claramente mayores – habitualmente, según la aplicación, diámetros internos de desde 1 hasta 10 pulgadas (de 25,4 a 254 mm). Sin embargo, las instalaciones que pueden producir estos diámetros en la mayoría de los casos solo están disponibles para la producción de tubos de una sola capa. Un reequipamiento de instalaciones de múltiples capas existentes para diámetros grandes o un reequipamiento de instalaciones de monotubos existentes para tubos grandes de múltiples capas está asociado con alto esfuerzo de tiempo y de coste y en parte apenas es posible debido a la necesidad de espacio. Además, las combinaciones de polímeros perseguidas de superficie de revestimiento y matriz de cinta con un revestimiento de dos o tres capas en muchos casos tampoco pueden implementarse ni siquiera.

El experto en la técnica sabe que la interconexión de dos capas termoplásticas diferentes entre sí puede tener lugar o bien a través de la compatibilidad de materiales o bien a través de reacciones químicas. La compatibilidad de materiales existe en el caso ideal en el que se trata del mismo polímero. Por las experiencias en el desarrollo de tubos de múltiples capas y el moldeo por inyección de múltiples componentes se conoce que pueden implementarse enlaces químicos bastante bien a una temperatura y un tiempo de permanencia elevados, cuando se coloca masa fundida sobre masa fundida, por ejemplo, durante la coextrusión. Sin embargo, una buena adherencia de la misma combinación de materiales solo puede implementarse más difícilmente de manera desigual, cuando en primer lugar mediante una masa fundida caliente tiene que fundirse una superficie solidificada y solo está disponible poco tiempo para una reacción química. Incluso en el caso de polímeros del mismo tipo, una unión así producida puede tener una solidez insuficiente. Se produce una mejor interconexión cuando los dos elementos de interconexión se funden parcialmente en su superficie antes de la unión y entonces se presionan uno sobre otro. Sin embargo, también a este respecto el tiempo para una reacción química es corto, de modo que las uniones entre polímeros del mismo tipo tienen, por regla general, una mejor adherencia que las interconexiones que tienen que implementarse mediante una reacción química o a través de compatibilidad de materiales de trabajo (es decir a través de procesos de difusión).

El objetivo de la invención es poner a disposición un procedimiento para la producción de un tubo compuesto termoplástico, con el que por un lado se consigan altos grados de libertad en la combinación de materiales del revestimiento y la matriz de cinta, y que por otro lado dé como resultado una adherencia muy buena en los límites de capa críticos.

El objetivo de base se alcanza porque se unen entre sí la cinta y el revestimiento de tal manera que se produce una lámina, una de cuyas superficies contiene el polímero A de la superficie de revestimiento y cuya otra superficie contiene el polímero B de la matriz de cinta. La lámina se une entonces aplicando calor con el revestimiento y en una etapa adicional aplicando calor con la primera capa de cinta.

Por consiguiente el objeto de la invención es un procedimiento para la producción de un tubo compuesto termoplástico, que contiene las siguientes etapas:

- a) se proporciona un revestimiento tubular con una pared, que en la zona de la superficie externa contiene un polímero termoplástico A;
- b) se proporciona una cinta, que contiene fibras de refuerzo en una matriz, que contiene un polímero termoplástico B (en lo sucesivo denominado también “cinta de refuerzo”);

siendo el polímero A y el polímero B diferentes;

- c) se aplica sobre el revestimiento tubular una lámina o una interconexión producida en la etapa d) de una lámina y una cinta proporcionada en la etapa b), fundiéndose o bien antes, al mismo tiempo o bien a continuación la superficie externa del revestimiento así como la superficie de contacto de la lámina, estando compuesta la región de la superficie de contacto de la lámina por una masa de moldeo, que contiene polímero A en al menos el 30% en peso, preferiblemente en al menos el 40% en peso, de manera especialmente preferible en al menos el 50% en peso, en particular preferiblemente en al menos el 60% en peso y de manera muy especialmente preferible en al menos el 70% en peso, y estando compuesta la región de la superficie opuesta de la lámina por una masa de moldeo, que contiene polímero B en al menos el 30% en peso, preferiblemente en al menos el

40% en peso, de manera especialmente preferible en al menos el 50% en peso, en particular preferiblemente en al menos el 60% en peso y de manera muy especialmente preferible en al menos el 70% en peso;

- d) se aplica sobre la superficie externa de la lámina la cinta proporcionada en la etapa b), fundiéndose o bien antes, al mismo tiempo o bien a continuación la superficie externa de la lámina aplicada así como la superficie de contacto de la cinta;
- e) dado el caso se aplican con adherencia de materiales sobre la capa de cinta aplicada capas de cinta adicionales, que contienen fibras de refuerzo en una matriz,
- f) dado el caso se aplica para terminar una capa de cobertura exterior de una masa polimérica.

La invención se explicará más detalladamente a continuación.

El revestimiento tubular presenta, por regla general, un diámetro interno en el intervalo de desde 15 hasta 400 mm, preferiblemente en el intervalo de desde 20 hasta 300 mm y de manera especialmente preferible en el intervalo de desde 25 hasta 255 mm. Su grosor de pared se encuentra por regla general en el intervalo de desde 2 hasta 40 mm, preferiblemente en el intervalo de desde 2,5 hasta 30 mm y de manera especialmente preferible en el intervalo de desde 3 hasta 20 mm. El revestimiento puede ser de una sola capa o de múltiples capas. Cuando es de una sola capa, está compuesto por una masa de moldeo, que contiene al menos el 30% en peso, preferiblemente al menos el 40% en peso, de manera especialmente preferible al menos el 50% en peso, de manera muy especialmente preferible al menos el 60% en peso y en particular preferiblemente al menos el 70% en peso, al menos el 80% en peso o al menos el 85% en peso del polímero A, en cada caso con respecto a la masa de moldeo total. Cuando el revestimiento es de múltiples capas, entonces la capa externa está compuesta por esta masa de moldeo; la capa interna puede estar compuesta por una masa de moldeo, que presenta, por ejemplo, un efecto de bloqueo o una función de protección química frente a componentes del medio que debe transportarse. Las capas internas y externas pueden estar unidas entre sí por una capa de agente adherente.

El polímero A puede ser, por ejemplo, una poliolefina, una poliamida, una poliftalamida (PPA), un poli(naftalato de etileno), un poli(naftalato de butileno), un fluoropolímero, un poli(sulfuro de fenileno) (PPS), una polietersulfona, una polifenilsulfona (PPSU) o una poliarilenetercetona, tal como PEEK o PEK. En una forma de realización preferida, la masa de moldeo del revestimiento de una sola capa o la masa de moldeo de la capa externa de un revestimiento de múltiples capas no contiene además del polímero A ningún polímero adicional.

La cinta proporcionada en la etapa b) contiene fibras de refuerzo. Estas pueden ser, por ejemplo, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de boro, fibras cerámicas (por ejemplo, de Al_2O_3 o SiO_2), fibras de basalto, fibras de carburo de silicio, fibras de poliamida, fibras de poliéster, fibras de poliéster cristalino líquido, fibras de poliacrilonitrilo así como fibras de poliimida, polieterimida, poli(sulfuro de fenileno), polietercetona o polieteretercetona. La sección transversal de las fibras puede ser, por ejemplo, circular, rectangular, ovalada, elíptica o en forma de capullo. Con fibras, cuya sección transversal difiere de la forma circular (por ejemplo, fibras de vidrio planas), puede conseguirse un mayor grado de llenado de fibras en la pieza terminada y con ello una mayor solidez. Las fibras pueden utilizarse como fibras cortas o fibras largas o preferiblemente como fibras continuas, por ejemplo en forma de un tejido o de manera especialmente preferible como capa de fibras unidireccionales.

El porcentaje en volumen de las fibras de refuerzo en la cinta asciende, por regla general, a del 10 al 85%, preferiblemente del 15 al 80%, de manera especialmente preferible del 20 al 75% y en particular preferiblemente del 25 al 70%.

La matriz de esta cinta está compuesta por una masa de moldeo, que contiene al menos el 30% en peso, preferiblemente al menos el 40% en peso, de manera especialmente preferible al menos el 50% en peso, de manera muy especialmente preferible al menos el 60% en peso y en particular preferiblemente al menos el 70% en peso, al menos el 80% en peso o al menos el 85% en peso del polímero B, en cada caso con respecto a la masa de moldeo total. El polímero B puede ser, por ejemplo, una poliolefina, una poliamida, una poliftalamida (PPA), un poli(naftalato de etileno), un poli(naftalato de butileno), un fluoropolímero, un poli(sulfuro de fenileno) (PPS), una polietersulfona, una polifenilsulfona (PPSU) o una poliarilenetercetona, tal como PEEK o PEK. El polímero A y el polímero B son diferentes. Con esto quiere decirse que se diferencian desde el punto de vista de la composición química; las diferencias en el peso molecular, en el grado de ramificación o en los grupos terminales son inapreciables.

La cinta puede producirse según cualquier método del estado de la técnica. La producción de cintas reforzadas con fibras continuas unidireccionales se describe más detalladamente, por ejemplo, en el documento EP 0 056 703 A1, el documento EP 0 364 829 A2, el documento US 4 883 625, el documento WO 2012/149129, el documento WO 2013/188644 y el documento WO 2014/140025. Posibles métodos de producción son, por ejemplo, aplicación de masa fundida, impregnación con una disolución polimérica y eliminación del disolvente, impregnación de lámina o impregnación de polvo.

Habitualmente, la cinta usada tiene una anchura de desde 5 hasta 500 mm y preferiblemente una anchura de desde 8 hasta 200 mm, mientras que el grosor se encuentra habitualmente en el intervalo de desde 0,1 hasta 1 mm, preferiblemente en el intervalo de desde 0,1 hasta 0,5 mm y de manera especialmente preferible en el intervalo de desde 0,15 hasta 0,35 mm. A este respecto, toda la capa compuesta, es decir la suma de todas las capas de cinta, se encuentra en el intervalo de desde 1 hasta 100 mm, preferiblemente en el intervalo de desde 5 hasta 90 mm y de manera especialmente preferible en el intervalo de desde 10 hasta 80 mm. Para diferentes capas de cinta pueden utilizarse diferentes geometrías de cinta. Las cintas usadas pueden presentar cualquier sección transversal adecuada.

El experto en la técnica conoce ampliamente los polímeros mencionados a modo de ejemplo para el polímero A y el polímero B y pueden obtenerse comercialmente en un gran número de tipos comerciales, por lo que es superflua una descripción más detallada. Como poliolefina se tienen en cuenta, por ejemplo, polipropileno, polietileno o polietileno reticulado. Poliamidas adecuadas son, por ejemplo, PA6, PA66, PA610, PA88, PA8, PA612, PA810, PA108, PA9, PA613, PA614, PA812, PA128, PA1010, PA10, PA814, PA148, PA1012, PA11, PA1014, PA1212 y PA12 o una polieteramida o polieteresteramida a base de una de estas poliamidas. La poliftalamida puede ser, por ejemplo, PA66/6T, PA6/6T, PA6T/MPMDT (MPMD significa 2-metilpentametilendiamina), PA9T, PA10T, PA11T, PA12T, PA14T, PA6T/6I, PA6T/10T, PA6T/12, PA10T/11, PA10T/12 o PA612/6T. Como fluoropolímero son adecuados, por ejemplo, poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de etileno-tetrafluoroetileno (ETFE), un ETFE modificado con ayuda de un tercomponente tal como, por ejemplo, propeno, hexafluoropropeno, fluoruro de vinilo o fluoruro de vinilideno (por ejemplo, EFEP), copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno (E-CTFE), policlorotrifluoroetileno (PCTFE), copolímero de clorotrifluoroetileno-perfluoroalquilvinil éter-tetrafluoroetileno (CPT), copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropeno-fluoruro de vinilideno (THV), copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropeno (FEP) o copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoroalquilvinil éter (PFA). En este caso se tienen en cuenta también copolímeros a base de fluoruro de vinilideno, que presentan hasta el 40% en peso de otros monómeros, tal como, por ejemplo, trifluoroetileno, clorotrifluoroetileno, etileno, propeno y hexafluoropropeno.

Las masas de moldeo utilizadas según la invención pueden contener, además de polímero A o polímero B, dado el caso polímeros adicionales así como adyuvantes o aditivos habituales. En una forma de realización preferida, la masa de moldeo del revestimiento, además de polímero A, no contiene ningún polímero adicional. En una forma de realización preferida adicional, las masas de moldeo tanto del revestimiento como de la cinta de refuerzo, además de polímero A o polímero B, no contienen ningún polímero adicional.

La lámina aplicada en la etapa c) es en una primera forma de realización una lámina de una sola capa y en una segunda forma de realización una lámina de múltiples capas.

En la primera forma de realización, el porcentaje de termoplástico de la lámina está compuesto por una masa de moldeo, que contiene al menos el 30% en peso, preferiblemente al menos el 35% en peso y de manera especialmente preferible al menos el 40% en peso de polímero A así como al menos el 30% en peso, preferiblemente al menos el 35% en peso y de manera especialmente preferible al menos el 40% en peso de polímero B, en cada caso con respecto a la masa de moldeo total. Dado que los polímeros A y B son diferentes, por regla general, no son compatibles entre sí. La masa de moldeo tiene que o bien contener en este caso un mediador de compatibilidad, o bien los dos polímeros A y B están enlazados entre sí al menos parcialmente a través de reacciones químicas.

Un ejemplo de una masa de moldeo con mediador de compatibilidad es una masa de moldeo, que contiene en al menos el 30% en peso una poliamida tal como PA11 o PA12, en al menos el 30% en peso un fluoropolímero tal como PVDF así como una cantidad eficaz de un copolímero de acrilato. Copolímeros de acrilato adecuados se dan a conocer, por ejemplo, en el documento EP 0 673 762 A2. Del copolímero de acrilato puede estar contenido en la masa de moldeo, por ejemplo, del 0,1 al 10% en peso; durante la producción de la masa de moldeo es conveniente mezclar previamente el fluoropolímero y el copolímero de acrilato en la masa fundida.

Un ejemplo de una masa de moldeo con enlace químico es una masa de moldeo, que contiene en al menos el 30% en peso una poliamida tal como PA11 o PA12 y en al menos el 30% en peso una poliamida o poliftalamida (PPA) semiaromática tal como PA6T/6, PA6T/66, PA6T/6I, PA6T/10T o PA6T/12. Durante el mezclado en masa fundida se producen en este caso debido a las altas temperaturas reacciones de transamidación, de modo que se producen copolímeros de bloque con bloques de PA11 o de PA12 y bloques de PPA. Estos actúan como mediadores de la compatibilidad entre los dos componentes.

En la segunda forma de realización, la lámina de múltiples capas está compuesta en el caso más sencillo por dos capas. Preferiblemente está compuesta por tres capas. Sin embargo, también puede estar compuesta por cuatro, cinco o aún más capas. El número de las capas está limitado hacia arriba solo porque no es practicable extruir capas ilimitadamente delgadas. Por motivos de practicabilidad, el límite superior se encuentra por tanto a 9 capas y preferiblemente a 7 capas.

Ejemplos de láminas de dos capas:

- 5 - Capa orientada hacia el revestimiento de una masa de moldeo, que contiene del 50 al 80% en peso de polímero A y del 20 al 50% en peso de polímero B así como capa orientada hacia la cinta de una masa de moldeo, que contiene del 50 al 80% en peso de polímero B y del 20 al 50% en peso de polímero A. Las dos masas de moldeo contienen convenientemente además del 0,1 al 10% en peso de un mediador de la compatibilidad. A este respecto, los datos porcentuales son, tal como en los siguientes ejemplos, con respecto a la masa de moldeo total.
- 10 - En un revestimiento con una superficie de PVDF externa, la capa orientada hacia el revestimiento de la lámina está compuesta por una masa de moldeo, que contiene al menos el 30% en peso de PVDF y del 2,5 al 50% en peso del copolímero de acrilato dado a conocer en el documento EP 0 673 762 A2; la capa orientada hacia la cinta está compuesta en al menos el 50% en peso por la misma poliamida que la matriz de la cinta, por ejemplo, PA11 o PA12.
- 15 - En un revestimiento con una superficie de PPA externa, la capa orientada hacia el revestimiento de la lámina está compuesta por una masa de moldeo, que contiene al menos el 40% en peso de la misma PPA; la capa orientada hacia la cinta está compuesta en al menos el 50% en peso por la misma poliamida que la matriz de la cinta, por ejemplo, PA11 o PA12. Ambas masas de moldeo pueden contener además del 0,1 al 25% en peso de un modificador de la resiliencia poliolefínico que contiene grupos anhídrido de ácido.
- 20 - En un revestimiento con una superficie de PPS externa, la capa orientada hacia el revestimiento de la lámina está compuesta por una masa de moldeo, que contiene al menos el 50% en peso de PPS así como del 3 al 30% en peso de un modificador de la resiliencia poliolefínico que contiene grupos anhídrido de ácido, que también puede contener componentes de acrilato (nombre comercial, por ejemplo, LOTADER®); la capa orientada hacia el revestimiento está compuesta en al menos el 50% en peso por la misma poliamida que la matriz de la cinta, por ejemplo, PA11 o PA12.
- 25 - En un revestimiento con una superficie de PA11 o de PA12 externa, la capa orientada hacia el revestimiento de la lámina está compuesta por una masa de moldeo, que contiene en al menos el 40% en peso la misma poliamida así como del 30 al 60% en peso de un polipropileno o polietileno que contiene grupos anhídrido de ácido; la capa orientada hacia la cinta está compuesta en al menos el 50% en peso del mismo polipropileno o polietileno que la matriz de la cinta.
- 30 - En un revestimiento con una superficie de PEEK externa, la capa orientada hacia el revestimiento de la lámina está compuesta por una masa de moldeo, que contiene en al menos el 30% en peso PEEK y en del 20 al 70% en peso una poliimida o polieterimida; la capa orientada hacia la cinta está compuesta en al menos el 50% en peso por la misma PPA que la matriz de la cinta, conteniendo la PPA de esta capa preferiblemente un exceso de grupos terminales amino para la mejora de la adherencia. La PPA de la matriz de cinta puede diferenciarse de esta en el contenido en grupos terminales.
- 35 - En un revestimiento con una superficie de PEEK externa, la capa orientada hacia el revestimiento de la lámina está compuesta por una masa de moldeo, que contiene en al menos el 30% en peso PEEK y en del 20 al 70% en peso una poliimida o polieterimida; la capa orientada hacia la cinta está compuesta en al menos el 50% en peso por la misma PPA que la matriz de la cinta, conteniendo la PPA de esta capa preferiblemente un exceso de grupos terminales amino para la mejora de la adherencia. La PPA de la matriz de cinta puede diferenciarse de esta en el contenido en grupos terminales.

40 **Ejemplos de láminas de tres capas son:**

- 45 - Capa orientada hacia el revestimiento de una masa de moldeo, que contiene al menos el 40% en peso de polímero A. A esta le sigue una capa de agente adherente de una masa de moldeo, que contiene al menos el 30% en peso de polímero A, al menos el 30% en peso de polímero B así como dado el caso del 0,1 al 20% en peso de mediador de la compatibilidad. La capa orientada hacia la cinta contiene polímero B en al menos el 40% en peso.
- 50 - En un revestimiento con una superficie de PVDF externa, la capa orientada hacia el revestimiento de la lámina está compuesta por una masa de moldeo, que contiene al menos el 30% en peso y preferiblemente al menos el 50% en peso de PVDF. A esta le sigue una capa de agente adherente de un copolímero de acrilato según el documento EP 0 673 762 A2 o de una mezcla de poliamida/copolímero de acrilato según el documento EP 0 618 390 A1. La capa orientada hacia la cinta está compuesta en al menos el 50% en peso por la misma poliamida que la matriz de la cinta, igual que la poliamida de la capa de agente adherente; ejemplos de estos son PA11 o PA12.
- 55 - En un revestimiento con una superficie de PPA externa, la capa orientada hacia el revestimiento de la lámina está compuesta por una masa de moldeo, que contiene al menos el 40% en peso de la misma PPA. A esta le sigue una capa de agente adherente de una masa de moldeo, que contiene al menos el 30% en peso de esta PPA así como al menos el 30% en peso de la poliamida que debe unirse con la misma. La capa orientada hacia la cinta está compuesta en al menos el 50% en peso por la misma poliamida que la matriz de la cinta, por ejemplo, PA11 o PA12.
- 60 - En un revestimiento con una superficie de PPS externa, la capa orientada hacia el revestimiento de la lámina está compuesta por una masa de moldeo, que contiene PPS en al menos el 50% en peso. A esta le sigue una capa de agente adherente de una masa de moldeo, que contiene al menos el 50% en peso de PPS así como del 3 al 30% en peso de un modificador de la resiliencia poliolefínico que contiene grupos anhídrido de ácido,
- 65 - En un revestimiento con una superficie de PPS externa, la capa orientada hacia el revestimiento de la lámina está compuesta por una masa de moldeo, que contiene PPS en al menos el 50% en peso. A esta le sigue una capa de agente adherente de una masa de moldeo, que contiene al menos el 50% en peso de PPS así como del 3 al 30% en peso de un modificador de la resiliencia poliolefínico que contiene grupos anhídrido de ácido,

que puede contener también componentes de acrilato (nombre comercial, por ejemplo, LOTADER®). La capa orientada hacia la cinta está compuesta en al menos el 50% en peso por la misma poliamida que la matriz de la cinta, por ejemplo, PA11 o PA12.

- 5 - En un revestimiento con una superficie de PA11 o de PA12 externa, la capa orientada hacia el revestimiento de la lámina está compuesta por una masa de moldeo, que contiene la misma poliamida en al menos el 40% en peso. A esta le sigue una capa de agente adherente de un polietileno funcionalizado con anhídrido de ácido (en el caso en el que la matriz de cinta es a base de polietileno) o un polipropileno funcionalizado con anhídrido de ácido (en el caso en el que la matriz de cinta es a base de polipropileno). La capa orientada hacia la cinta está compuesta en al menos el 50% en peso del mismo polietileno o polipropileno que la matriz de la cinta.
- 10
- En un revestimiento con una superficie de PEEK externa, la capa orientada hacia el revestimiento de la lámina está compuesta por una masa de moldeo, que contiene PEEK en al menos el 40% en peso. A esta le sigue una capa de agente adherente de una masa de moldeo, que contiene al menos el 50% en peso de una poliimida o polieterimida. La capa orientada hacia la cinta está compuesta en al menos el 50% en peso de la misma PPA que la matriz de la cinta, conteniendo la PPA de esta capa preferiblemente un exceso de grupos terminales amino para mejorar la adherencia. La PPA de la matriz de cinta puede diferenciarse de la misma en el contenido en grupos terminales.
- 15

20 Los datos de % en peso en estos ejemplos son solo a modo de ejemplo; pueden variarse de manera correspondiente a los datos generales en las reivindicaciones y la descripción.

Las láminas de una sola capa se producen de manera conocida mediante extrusión, las láminas de múltiples capas igualmente de manera conocida mediante coextrusión, recubrimiento por extrusión o laminación.

25 La lámina que debe aplicarse se encuentra, por regla general, como cinta. La cinta de lámina se enrolla en espiral alrededor del revestimiento, dependiendo el ángulo de la anchura de cinta y del diámetro de revestimiento. Solo es importante cubrir la superficie externa del revestimiento en su mayor parte sin huecos y de manera preferible prácticamente de manera completa sin huecos; el ángulo de arrollamiento no desempeña básicamente ningún papel, siempre que sea posible un enrollamiento libre de arrugas de esta capa de lámina. Ventajosamente, la lámina se enrolla de tal manera que no se producen ni solapamientos ni intersticios. Sin embargo, solapamientos o grietas reducidos pueden tolerarse eventualmente. El enrollamiento tiene lugar a una presión de compresión, que se genera mediante la tensión de enrollamiento o mediante un dispositivo de compresión. Para aumentar la resistencia a la tracción de la lámina y con ello evitar un rasgado de la lámina ablandada durante el enrollamiento, una capa de lámina o varias capas de lámina pueden contener fibras de refuerzo unidireccionales. Sin embargo, para no empeorar la adherencia a las capas adyacentes, en este caso se recomienda no elegir el contenido en fibras demasiado alto. En general son suficientes contenidos en fibras en el intervalo de desde el 3 hasta el 20% en volumen. Una forma de realización especial de esta es una lámina de tres o más capas, en la que la capa central (en el caso de una lámina de tres capas) o al menos una de las capas centrales (en el caso de una lámina de más de tres capas) contiene fibras de refuerzo unidireccionales. En este caso, el contenido en fibras puede encontrarse, por ejemplo, en el intervalo de desde el 3 hasta el 40% en volumen. Las fibras de refuerzo unidireccionales están orientadas en general en la dirección axial de la cinta de lámina. Tales láminas de múltiples capas, que contienen una capa reforzada con fibras, pueden producirse, por ejemplo, mediante la laminación de las capas individuales, mediante la extrusión de capas sin reforzar sobre una capa reforzada o mediante la extrusión de masas de moldeo sobre una capa de fibras abierta.

30

35

40

45

En una posible forma de realización, la lámina proporcionada se une de manera plana directamente con la cinta de la primera capa de cinta; a este respecto, se sueldan la cinta y el lado rico en polímero B de la lámina entre sí. En esta forma de realización se adelanta la etapa d). Una ventaja de esta forma de realización es que la tensión de enrollamiento necesaria no puede conducir al rasgado de la lámina, dado que esta está reforzada mediante la cinta. Una interconexión de este tipo puede producirse, por ejemplo, mediante la laminación de la cinta y la lámina.

50

Es importante que durante la soldadura del revestimiento y la lámina se fundan ambas superficies de contacto. En una forma de realización, ambas superficies de contacto se funden parcialmente, por ejemplo, por medio de radiación infrarroja, aire caliente, gas caliente, radiación láser, radiación de microondas o directamente mediante calentamiento por contacto. Las superficies de contacto fundidas parcialmente se presionan entonces entre sí, por ejemplo, con ayuda de la tensión de enrollamiento o por medio de un cuerpo de compresión, por ejemplo, un rodillo o una mordaza. Hasta la solidificación de las zonas fundidas parcialmente debe mantenerse entonces la presión de compresión. En una forma de realización adicional, la lámina se enrolla y entonces se funde desde fuera o bien indirectamente o bien si no directamente por medio de un cuerpo de compresión que puede calentarse. La potencia de calentamiento tiene que dosificarse de tal manera que a este respecto se funda parcialmente también la superficie externa del revestimiento. Después se mantiene la presión de compresión hasta la solidificación de las zonas fundidas parcialmente. Este procedimiento puede realizarse con ayuda de una estación de enrollamiento y una estación de consolidación que sigue a continuación, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 2012/118379.

55

60

65

El grosor de la lámina tiene que ser suficiente para poder absorber las fuerzas de enrollamiento. Por otro lado, la lámina tiene que ser suficientemente maleable. La lámina tiene, por regla general, un grosor en el intervalo de desde 0,1 hasta 3 mm, preferiblemente en el intervalo de desde 0,3 hasta 2 mm y de manera especialmente preferible en el intervalo de desde 0,5 hasta 1,2 mm.

5 En la etapa d) se aplica la cinta sobre la estructura así obtenida aplicando una presión de compresión. La presión de compresión necesaria puede conseguirse como en la lámina mediante la tensión de enrollamiento o por medio de un cuerpo de compresión. También en este caso, en una forma de realización se funden parcialmente ambas superficies de contacto, por ejemplo, por medio de radiación infrarroja, aire caliente, gas caliente, radiación láser, radiación de microondas o directamente mediante calentamiento por contacto. Las superficies de contacto fundidas parcialmente se presionan entonces una contra otra. Hasta la solidificación de las zonas fundidas parcialmente debe mantenerse entonces la presión de compresión. En una forma de realización adicional, la cinta se enrolla y entonces se funde parcialmente desde fuera o bien indirectamente o bien si no directamente por medio de un cuerpo de compresión que puede calentarse. El rendimiento de calentamiento tiene que dosificarse de tal manera que a este respecto se funda parcialmente también la superficie externa de la lámina aplicada antes. Después se mantiene la presión de compresión hasta la solidificación de las zonas fundidas parcialmente. El enrollamiento de la cinta así como el enrollamiento dado el caso de capas de cinta adicionales en la etapa e) es el estado de la técnica; una descripción exacta de la manera de proceder es por tanto innecesaria. Para detalles se remite al estado de la técnica mencionado en la introducción de la descripción.

20 Las capas de cinta adicionales enrolladas dado el caso en la etapa e) presentan en una forma de realización preferida una matriz de una masa de moldeo, que contiene al menos el 30% en peso, preferiblemente al menos el 40% en peso, de manera especialmente preferible al menos el 50% en peso, de manera muy especialmente preferible al menos el 60% en peso y en particular preferiblemente al menos el 70% en peso, al menos el 80% en peso o al menos el 85% en peso del polímero B, en cada caso con respecto a la masa de moldeo total. En una forma de realización adicional presentan una matriz de una masa de moldeo a base de otro polímero, siempre que pueda garantizarse la unión con adhesión de materiales con la capa de cinta anterior. Por ejemplo, de la misma manera que la descrita anteriormente puede generarse la adherencia mediante una lámina de una sola capa o de múltiples capas construida de manera correspondiente. También en estas capas de cinta adicionales, el porcentaje en volumen de las fibras de refuerzo en la cinta asciende por regla general a del 10 al 85%, preferiblemente del 15 al 80%, de manera especialmente preferible del 20 al 75% y en particular preferiblemente del 25 al 70%, encontrándose las fibras preferiblemente como capa de fibras unidireccionales.

35 Para proteger la capa de cinta externa, dado el caso para terminar puede aplicarse una capa de cobertura externa de una masa polimérica. A este respecto, se trata o bien de una masa de moldeo termoplástica o bien de un elastómero termoplástico reticulable o reticulado. Preferiblemente, la capa de cobertura se adhiere firmemente a la capa de cinta externa. Para ello es ventajoso seleccionar el material de la capa de cobertura de tal manera que contenga al menos el 30% en peso del mismo polímero que en la matriz de la capa de cinta externa o de un polímero compatible con esto. En este caso puede aplicarse la capa de cobertura, por ejemplo, por medio de un cabezal de extrusión transversal y unirse así con adherencia de materiales con la capa de cinta. Sin embargo, si la capa de cobertura se basa en un polímero, que no es compatible con el material de la capa de cinta, entonces puede generarse de la misma manera que la descrita anteriormente la adherencia mediante una lámina de una sola capa o de múltiples capas construida de manera correspondiente. La adherencia puede generarse también mediante la reticulación de un elastómero reticulable.

45 El objeto de la invención es también un tubo compuesto termoplástico, que puede producirse usando el procedimiento según la invención. Contiene, de dentro afuera, los siguientes componentes:

- 50 a) un revestimiento tubular con una pared, que en la zona de la superficie externa contiene un polímero termoplástico A,
- b) una capa intermedia unida directamente y con adherencia de materiales con el revestimiento, en la que la región de la superficie de contacto unida con el revestimiento está compuesta por una masa de moldeo, que contiene polímero A en al menos el 30% en peso, preferiblemente en al menos el 40% en peso, de manera especialmente preferible en al menos el 50% en peso, en particular preferiblemente en al menos el 60% en peso y de manera muy especialmente preferible en al menos el 70% en peso, y en la que la región de la superficie de contacto opuesta, unida con la capa de cinta a continuación está compuesta por una masa de moldeo, que contiene un polímero termoplástico B en al menos el 30% en peso, preferiblemente en al menos el 40% en peso, de manera especialmente preferible en al menos el 50% en peso, en particular preferiblemente en al menos el 60% en peso y de manera muy especialmente preferible en al menos el 70% en peso;
- c) una capa de cinta unida directamente y con adherencia de materiales con la capa intermedia, que contiene fibras de refuerzo en una matriz, que contiene polímero B,
- 65 d) dado el caso una o varias capas de cinta adicionales, que contiene fibras de refuerzo en una matriz y que están unidas con adherencia de material con la capa de cinta en cada caso anterior;

e) dado el caso una capa de cobertura exterior de una masa polimérica,

siendo el polímero A y el polímero B diferentes.

5 Las configuraciones individuales de este tubo compuesto termoplástico se obtienen de los datos anteriores con respecto al procedimiento de producción.

10 En el procedimiento según la invención, mediante la interconexión de polímeros iguales en la etapa de proceso crítica se consigue una calidad de adherencia mejor. Además pueden utilizarse tubos revestidos de una sola capa. Por tanto, las instalaciones de extrusión de tubo grande existentes pueden seguir utilizándose sin modificación.

15 El tubo según la invención es adecuado en particular para aplicaciones en alta mar en el transporte de petróleo o de gas, por ejemplo, para el transporte de los productos a plataformas, para la conexión a conductos de acero, como conducto de transporte y en particular, por ejemplo, como tubo umbilical, como tubo de subida, como conducto de puente, como conducto de flujo, como conducto de intervención, como tubo de bajada, como conducto de inyección o como conducto de presión. El uso para el transporte de hidrocarburos que están dado el caso a presión o sus mezclas, tal como petróleo crudo, gas bruto, trifase (es decir mezcla de petróleo-gas-agua), petróleo procesado (ya procesado parcialmente en el fondo del mar), gas procesado, gasolina o diésel, de medios de inyección tal como
20 agua (por ejemplo, para mantener la presión en la cavidad), productos químicos de campo petrolífero, metanol o CO₂ así como para la conducción de aceites hidráulicos (por ejemplo, para actuadores en el fondo del mar) es igualmente objeto de la invención. Además, el tubo según la invención también es adecuado como conducto que conduce presión en el campo en alta mar o en otras aplicaciones industriales, en particular en aquellas, en las que
25 tienen que transmitirse mayores fuerzas en la dirección axial del tubo con arrastre de fuerza entre el tubo y el elemento de conexión.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de un tubo compuesto termoplástico, que contiene las siguientes etapas:

- 5 a) se proporciona un revestimiento tubular con una pared, que en la zona de la superficie externa contiene un polímero termoplástico A;
- b) se proporciona una cinta, que contiene fibras de refuerzo en una matriz, que contiene un polímero termoplástico B, siendo el polímero A y el polímero B diferentes;
- 10 c) se aplica sobre el revestimiento tubular una lámina o una interconexión producida en la etapa b) de una lámina y una cinta proporcionada en la etapa b), fundiéndose o bien antes, al mismo tiempo o bien a continuación la superficie externa del revestimiento así como la superficie de contacto de la lámina;
- 15 d) se aplica sobre la superficie externa de la lámina la cinta proporcionada en la etapa b), fundiéndose o bien antes, al mismo tiempo o bien a continuación la superficie externa de la lámina aplicada así como la superficie de contacto de la cinta;

20 caracterizado porque la superficie de la lámina, que se pone en contacto con el revestimiento, está compuesta por una masa de moldeo, que contiene polímero A en al menos el 30% en peso, y porque la superficie opuesta de la lámina está compuesta por una masa de moldeo, que contiene polímero B en al menos el 30% en peso.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la lámina proporcionada en la etapa a) y la cinta proporcionada en la etapa b) se unen entre sí de manera plana antes de la etapa c) de tal manera que la cinta y el lado rico en polímero B de la lámina se sueldan entre sí.

3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque sobre la capa de la cinta aplicada se aplican con adherencia de materiales una o varias capas de cinta adicionales, que contienen fibras de refuerzo en una matriz.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para terminar se aplica una capa de cobertura exterior de una masa polimérica.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque lámina está compuesta por dos, tres o más capas, que se unen entre sí con adherencia de materiales.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque al menos una capa de la lámina contiene fibras de refuerzo unidireccionales.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero A del revestimiento se selecciona del grupo poliolefina, poliamida, poliftalamida, poli(naftalato de etileno), poli(naftalato de butileno), fluoropolímero, poli(sulfuro de fenileno), polietersulfona, polifenilsulfona y poliarilenetercetona.

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero B de la cinta se selecciona del grupo poliolefina, poliamida, poliftalamida, poli(naftalato de etileno), poli(naftalato de butileno), fluoropolímero, poli(sulfuro de fenileno), polietersulfona, polifenilsulfona y poliarilenetercetona.

9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el refuerzo con fibras de las cintas se encuentra como capa de fibras unidireccionales.

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el porcentaje de fibras de las cintas asciende a del 10 al 85% en volumen.

11.- Tubo compuesto termoplástico, que contiene los siguientes componentes:

- 55 a) un revestimiento tubular con una pared, que en la zona de la superficie externa contiene un polímero termoplástico A;
- b) una capa intermedia unida directamente y con adherencia de materiales con el revestimiento, en la que la región de la superficie de contacto unida con el revestimiento está compuesta por una masa de moldeo, que contiene polímero A en al menos el 30% en peso, y en la que la región de la superficie de contacto opuesta, unida con la capa de cinta a continuación está compuesta por una masa de moldeo, que contiene un polímero termoplástico B en al menos el 30% en peso;
- 60 c) una capa de cinta unida directamente y con adherencia de materiales con la capa intermedia, que contiene fibras de refuerzo en una matriz, que contiene polímero B;
- 65

- d) dado el caso una o varias capas de cinta adicionales, que contienen fibras de refuerzo en una matriz y que están unidas con adherencia de materiales con la capa de cinta en cada caso anterior;
- 5 e) dado el caso una capa de cobertura exterior de una masa polimérica,
siendo el polímero A y el polímero B diferentes.
- 10 12.- Tubo compuesto termoplástico según la reivindicación 11, caracterizado porque es un tubo umbilical, un tubo de subida, un conducto de puente, un conducto de flujo, un conducto de intervención, un conducto de bajada, un conducto de inyección o un conducto de presión.
- 15 13.- Uso del tubo compuesto termoplástico según una de las reivindicaciones 11 y 12 para el transporte de petróleo crudo, gas bruto, trifase, petróleo procesado, gas procesado, gasolina, diésel o medios de inyección o para la conducción de aceites hidráulicos.