(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 737 833**

(51) Int. Cl.:

B29C 35/04	(2006.01)	***B29L 9/00***	(2006.01)
B29C 63/00	(2006.01)	***B29L 23/00***	(2006.01)
B29C 63/06	(2006.01)	***B29K 307/00***	(2006.01)
B29C 70/08	(2006.01)	***B32B 1/08***	(2006.01)
B29D 23/00	(2006.01)	***F16L 9/12***	(2006.01)
B29K 27/12	(2006.01)		
B29K 27/18	(2006.01)		
B29K 105/18	(2006.01)		
B29K 105/06	(2006.01)		
B29K 309/08	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2003** **E 03001422 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019** **EP 1333210**

(54) Título: **Tubo de material compuesto formado por una capa interna de PTFE y una capa de cubierta de un plástico reforzado con fibras**

(30) Prioridad:

25.01.2002 DE 10203123

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.01.2020

(73) Titular/es:

STEULER KORROSIONSSCHUTZ HOLDING GMBH (100.0%)
Berggarten 1
56427 Siershahn, DE

(72) Inventor/es:

TROSCHITZ, RALF;
SCHMIDT, WILLIBALD y
WEISENFELD, HERIBERT

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 737 833 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 de material compuesto formado por una capa interna de PTFE y una capa de cubierta de un plástico reforzado con fibras

La invención hace referencia a un tubo de material compuesto, que está constituido por una capa interna de un politetrafluoroetileno (PTFE) y una capa de cubierta de plástico reforzado con fibras, que están unidas entre sí en arrastre de fuerza y en arrastre de forma a través de una capa intermedia.

En particular en la industria química se usan para el transporte de líquidos y gases tubos de material compuesto, que están constituidos por una capa interna y una capa de cubierta.

Como capa interna se usa a este respecto un tubo de plástico termoplástico, seleccionándose el plástico debido a las propiedades del medio de transporte. Actualmente se usan principalmente tubos de plástico de polipropileno (PP), poli(cloruro de vinilo) (PVC) y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF). Debido a los requerimientos creciente en seguridad y capacidad de potencia se exigen a los materiales de plástico usados estabilidad frente a la temperatura y frente a medios más alta. Los plásticos completamente fluorados, tal como perfluoroetilenopropileno (FEP), perfluoroalcoxi-tetrafluoroetileno (PFA) o también politetrafluoroetileno (PTFE) cumplen estos requerimientos crecientes. PTFE tiene a este respecto un papel especial debido a su precio favorable.

El espesor de pared de una capa interna formada de un tubo de plástico de este tipo asciende a de aproximadamente 2 a 8 mm. Un tubo de plástico de este tipo puede absorber solo una baja sobrepresión en particular a temperaturas más altas. Por tanto es necesario dotar los tubos de plástico termoplástico de una capa de cubierta portante, que está constituida por un plástico duroplástico reforzado con fibras de vidrio o de carbono.

Esta capa de cubierta portante de plástico duroplástico reforzado contrae solo con gasto adicional una unión íntima con la capa interna termoplástica. Para conseguir sin embargo fuerzas adhesivas y resistencias al cizallamiento suficientes entre la capa interna y la capa de cubierta, se usan distintas capas intermedias. Según la norma DIN 16 964 se requieren para tubos de material compuesto con capa interna termoplástica las siguientes resistencias adhesivas al esfuerzo cortante en ensayos de cizallamiento de segmentos (procedimiento B):

Material de la capa interna	Resistencia adhesiva al esfuerzo cortante [N/mm^2]
PVC	7
PE-HD	2,5
PP	3,5
PVDF	5

En el documento de patente japonesa JP 02035287 se mencionan tubos como capa interna de distintos plásticos termoplásticos, por ejemplo PVC, poliamida, resinas acrílicas, policarbonatos etc. Estos tubos de plástico termoplástico se adhieren por ejemplo con ayuda de resinas de ácido isoftálico con la capa interna duroplástica del tubo de material compuesto, estando constituidas las resinas de ácido isoftálico de compuestos que contienen un grupo isocianato. El inconveniente del procedimiento consiste en que PTFE no puede adherirse en general.

El documento WO 95/13186 divulga laminados estratificados, constituidos por un elastómero, un fluoropolímero no elastomérico y otro elastómero, para la fabricación de tubos flexibles y diafragmas con flexibilidad excelente y alta resistencia a la permeación de bencina.

El documento EP 0 391 568 A2 divulga un material de capas que comprende una primera capa de una composición de fluoropolímero, una segunda capa de un material de apoyo y una tercera capa de una composición de fluoropolímero, en el que la composición fluoropolímero de la primera y tercera capa comprende una mezcla de un copolímero termoplástico de monómeros de tetrafluoroetileno y perfluoro(propilviniléter) y o bien de un polímero termoplástico amorfo o granulado de politetrafluoroetileno, en el que el copolímero termoplástico constituye del 50 al 90 % en peso del copolímero y del polímero amorfo o del politetrafluoroetileno.

El documento JP 09187865 A se refiere a un tubo laminado con resina de flúor que contiene una capa de politetrafluoroetileno (PTFE) modificado mediante copolimerización con del 0,1 % al 1 % en mol de monómeros de perfluoro(alquilviniléter) o perfluoro(alquiletileno), que se funde en el lado interior y/o el lado exterior del tubo, que se ha fabricado a partir del PTFE modificado, que contiene una carga que va a integrarse.

Si los tubos de la capa interna están constituidos por poliolefinas, entonces se selecciona en el caso normal un tejido de fibras de vidrio como capa intermedia. Estos tejidos de fibra de vidrio están anclados mecánicamente en la superficie de la capa interna. De manera práctica se realiza el anclaje de manera que la superficie de los tubos de poliolefina que forman la capa interna se funda y en esta superficie fundida se incruste parcialmente una banda de tejido de vidrio sin fin con tracción y en forma de espiral - con respecto al eje longitudinal del tubo. La parte del tejido de fibras que sale de la superficie de la capa interna se humedece entonces con la resina de reacción necesaria para la capa de cubierta portante. Después se genera la capa de cubierta a partir de las fibras de vidrio empapadas con

plástico. En la siguiente etapa cura la capa de cubierta junto con la capa intermedia. Esta estructura está descrita en la norma de trabajo 1250 parte 2 de Bayer AG. En la solicitud de patente alemana DE 198 41 121 se describe una capa intermedia que además de las fibras de vidrio contiene fibras de plástico termoplástico. Los tejidos preparados a partir de los dos tipos de fibras se introducen en la capa intermedia. El plástico de las fibras de plástico termoplástico se selecciona de modo que éste pueda soldarse con el plástico de la capa interna del tubo de material compuesto. Mediante esto, por ejemplo en el caso del uso de capas internas de polipropileno pueden fabricarse tubos de material compuesto con resistencias adhesivas al esfuerzo cortante el doble de altas que en el caso de tubos de material compuesto con una capa intermedia que está constituido solo por banda de tejido de fibras de vidrio. En muchos casos de uso en la industria química no es suficiente sin embargo la estabilidad frente a la temperatura y frente a medios de estos materiales de capa interna.

En el caso de plásticos parcialmente fluorados, tal como PVDF, se usan habitualmente capas internas con superficie activada ("tubos corroídos"), para conseguir una acción adherente con respecto a la capa de cubierta. La introducción mediante fusión de banda de tejido de vidrio en la superficie de la capa interna de PVDF es costosa y por tanto se evita en el caso normal.

Debido a la alta estabilidad frente a la temperatura de los polímeros fluorados completamente ha de aplicarse, en esta clase de plásticos, una banda de tejido de vidrio aún de manera mucho más costosa. Un problema especial lo representan según esto tubos internos del PTFE comparativamente económico, ya que la viscosidad en fundido necesaria para la incrustación es muy alta en este tipo de material. Los cristalitos individuales en el PTFE si bien funden a partir de una determinada temperatura, sin embargo, observado de manera macromecánica, no tiene lugar ninguna fluidificación, más bien se descompone el PTFE con un aumento adicional de la temperatura. Si se logra la incrustación de las fibras a pesar de la baja viscosidad en fundido, entonces se consiguen solo bajas resistencias al cizallamiento entre cuerpos de PTFE y producto de fibras. Así pudieron medirse con muestras fabricadas de esta manera solo resistencias al cizallamiento de aproximadamente 1 N/mm^2 y se encuentran con ello bastante por debajo de las resistencias requeridas según la norma DIN 16 964. Un tratamiento de superficie químico en caso de tubos de PTFE se elimina igualmente en el caso normal por motivos de compatibilidad con el medio ambiente, además no pudieron conseguirse resistencias más altas con este procedimiento. Igualmente se elimina, debido al comportamiento del material antiadhesivo, una adhesión de capa interna y capa de cubierta.

Por tanto, la invención se basa en el objetivo de crear un tubo de material compuesto de plástico reforzado con fibras y una capa interna de PTFE, en el que la fuerza adhesiva y la resistencia al cizallamiento entre la capa interna de PTFE y la capa de cubierta de plástico reforzado con fibras se mejoran considerablemente.

Para lograr este objetivo se propone de acuerdo con la invención en el caso de un tubo de material compuesto del género descrito anteriormente, en lugar de un tratamiento de superficie de la capa interna de PTFE o en lugar de una adhesión o en lugar de una incrustación de un tejido de fibras de vidrio en la superficie de la capa interna usar una capa intermedia especia entre la capa interna y la capa de cubierta. Esta capa intermedia está constituida en el lado dirigido a la capa interna por PFA y en el lado dirigido a la capa de cubierta por productos textiles de fibras de vidrio o de carbono, preferentemente por tejido.

El PFA de la capa intermedia puede soldarse especialmente bien con la superficie exterior de la capa interna de PTFE. La estructura química similar de los dos plásticos que contienen flúor y los intervalos de temperatura que se solapan o bien se encuentran muy juntos son las causas para la fusión o bien sinterización. Dado que la unión de la capa interna de PTFE y la capa intermedia híbrida tiene lugar con solicitación de presión, se impide la producción de deslaminaciones en todo el material compuesto de capa interna y capa intermedia de manera eficaz. Mediante esto se consiguen fuerzas adhesivas y resistencias al cizallamiento; que se encuentran considerablemente por encima de las resistencias requeridas según la norma DIN 16 964 (con PVDF 5 N/mm^2). Otras ventajas del tubo de material compuesto de acuerdo con la invención constituido por la capa interna de PTFE, la capa intermedia y la capa de cubierta de plástico reforzada con fibras son las siguientes: Pueden realizarse sistemas de tubería sin uniones por bridas. Esto tiene la ventaja de que se suprimen las bridas críticas en cuanto a fugas. Además se ahorran costes y peso.

La invención se explica en más detalle a continuación por medio de un dibujo esquemático.

En este dibujo se muestra la pared 1 de un tubo de PTFE en el corte que forma la capa interna del tubo de material compuesto. La superficie exterior del tubo de plástico que está constituido por PTFE se calienta ahora por medio de aire caliente de esta manera, hasta que se ablanda esta superficie 6. Ahora se desarrolla sobre esta superficie 6 una capa intermedia 2 igualmente calentada con baja tracción a lo largo del eje del tubo en forma de espiral con carga de presión adicional. La capa intermedia 2 presenta un espesor de 0,5 a 3 mm, siendo ventajoso por motivos técnicos de procesamiento un espesor de 1 a 2 mm. Ésta está constituida en el lado 3 dirigido a la capa interna 1 de PTFE por una capa que está constituida por PFA y se suelda durante el desarrollo con la superficie *6* del tubo de PTFE. Mediante esto se une la capa intermedia 2 de manera sólida con la superficie 6 exterior de la capa interna 1. sobre la capa intermedia 2 anclada así con la capa interna 1 se genera entonces de manera en sí conocida la capa de cubierta 5 de plástico reforzado con fibras. La adherencia entre la capa intermedia 2 y la capa de cubierta 5 se obtiene como resultado mediante el producto textil - preferentemente tejido 4 - de fibras de carbono o bien de vidrio que sobresale

de la superficie 7 de la capa intermedia.

En el caso de tubos de material compuesto fabricados de este modo con capa interna de PTFE pudieron medirse resistencias al cizallamiento entre la capa de cubierta y la capa interna, que se encuentran aproximadamente en un factor 10 (diez) más altas que en el caso de tubos de material compuesto convencionales con capa interna de PTFE y superficie exterior previamente tratada de manera química, adhesión o bien "banda de tejido de vidrio introducida mediante soldadura".

En particular se midieron en los tubos de material compuesto de acuerdo con la invención como valor medio 9,7 N/mm^2 para la resistencia adhesiva al esfuerzo cortante según la norma DIN 53 769 - B con una desviación estándar de 1,2 N/mm^2. Incluso ensayos de carga de cambio de temperatura de 20 a 200 ºC no mostraron - en el caso del uso de resinas estables frente a altas temperaturas en la capa de cubierta - ninguna reducción de las resistencias al cizallamiento.

Lista de referencias

1 Tubo interno de PTFE
2 Capa intermedia de PFA con tejido de refuerzo
3 Capa de PFA de la capa intermedia
4 Tejido de refuerzo de la capa intermedia
5 Capa de cubierta de plástico reforzado con fibras
6 Superficie del tubo interno de PTFE
7 Superficie interior de la capa de cubierta

REIVINDICACIONES

1. Tubo de material compuesto, que está formado por una capa interna de PTFE y una capa de cubierta de plástico reforzado con fibras, que están unidas entre sí por adherencia de materiales y en arrastre de forma a través de una capa intermedia, **caracterizado por que** la capa intermedia **2** está dotada en un lado de una superficie de perfluoroalcoxi-tetrafluoroetileno (PFA) **3** y en el otro lado de un producto textil **4** de fibras de vidrio o de carbono.

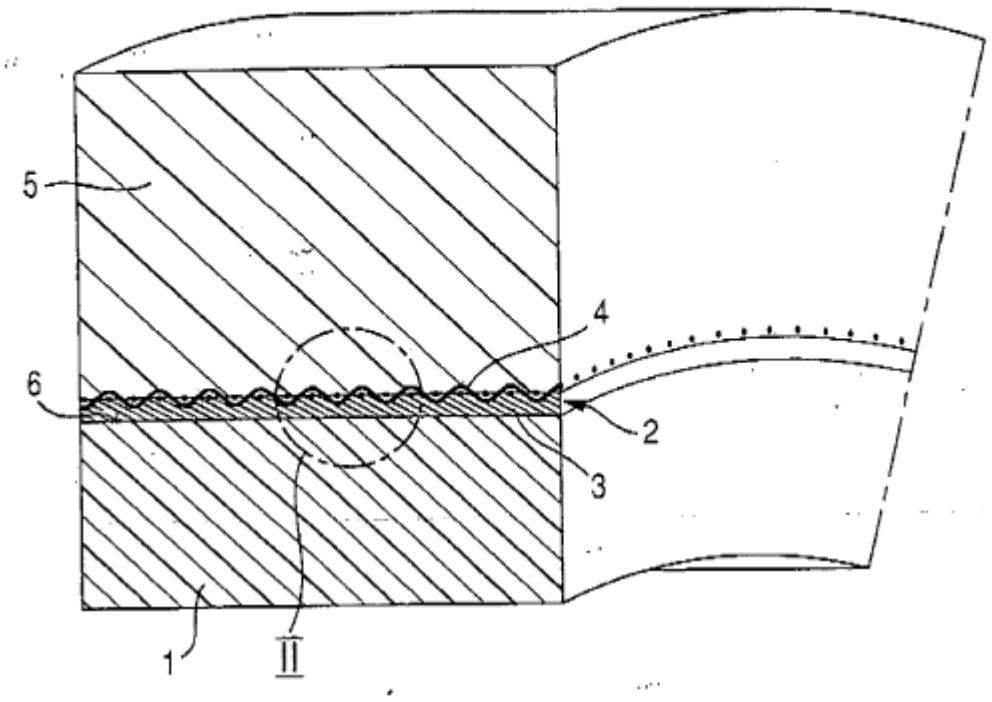
2. Tubo de material compuesto según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la capa de PFA de la capa intermedia está soldada con la superficie exterior de la capa interna **6** de PTFE del tubo de material compuesto.

3. Tubo de material compuesto según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado por que** el producto textil de la capa intermedia **2** es preferentemente un tejido.

4. Tubo de material compuesto según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** para la capa interna pueden usarse también material de PTFE ajustado de manera antiestática o bien capas de cubierta ajustadas de manera antiestática.

5. Tubo de material compuesto según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la resistencia adhesiva al esfuerzo cortante entre la capa interna y la capa de cubierta se encuentra según la norma DIN 53 769 - B en promedio en hasta por encima de 9 N/mm^2.

Fig. 1



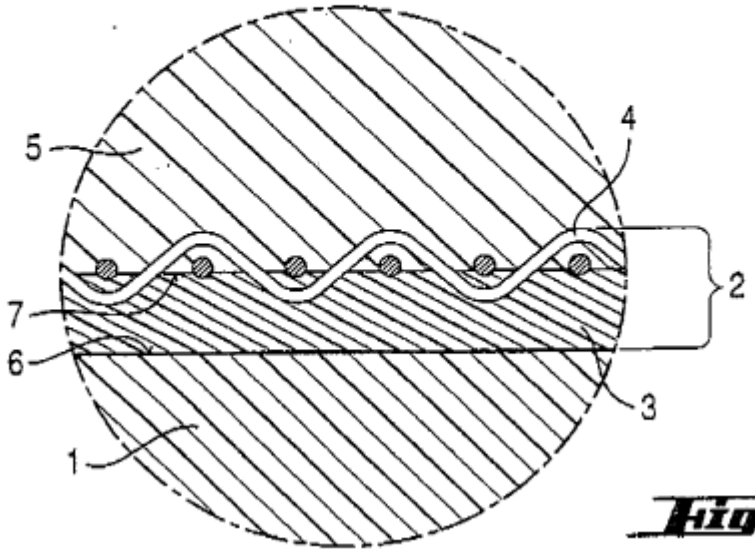


Fig. 2