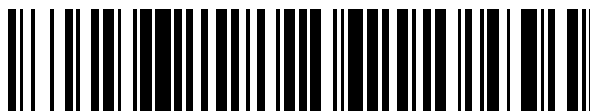


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 526**

51 Int. Cl.:

**B29C 63/34** (2006.01)

**F16L 9/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2014 E 14157846 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 2783835**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un tubo revestido con un revestimiento interno**

30 Prioridad:

**28.03.2013 DE 102013205614**

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

**26.03.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FRANOSCH, JUERGEN;  
BERGER, JAN;  
DOWE, ANDREAS;  
GENSHEIMER, MARCO y  
KANNENGIESSER, UWE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 750 526 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**

Procedimiento para la producción de un tubo revestido con un revestimiento interno

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de un tubo, cuya superficie interna está revestida con una capa termoplástica. En el caso de una tubería producida de este modo se trata en especial de un conducto de metal, que sirve para el transporte de aguas residuales, gas, aceite, petróleo, productos de refinería, mezclas de agua en aceite, mezclas de arena-agua-aceite, suspensiones en minería o medios similares, para el apoyo y el revestimiento de una perforación para la extracción de petróleo o gas, o como tubos de perforación en la producción de pozos en campos de petróleo o gas.

10 Los conductos de aguas residuales, aceite o gas, o los conductos que transportan medios similares, tienen una vida útil limitada. El motivo de ello son, por una parte, los daños por corrosión graduales, por otra parte las constantes cargas mecánicas, como se producen debido al transporte de medios abrasivos. Los conductos que entran en consideración están situados en general aproximadamente a 1 m de profundidad o más en el suelo, o bajo el agua en mares y lagos, de modo que un cambio de los conductos sería posible solo con gasto considerable. Los conductos metálicos también se emplean frecuentemente para la estabilización y el revestimiento de pozos en campos de petróleo y gas. Estos conductos, llamados revestimientos en el lenguaje técnico, están igualmente expuestos a condiciones muy corrosivas, algunas veces también abrasivas. Por lo demás, las tuberías metálicas también se emplean frecuentemente como tubos de perforación en la creación de pozos en el terreno. Estas perforaciones sirven para la explotación de pozos de petróleo, fuentes de gas o también fuentes de agua. El tubo de perforación conduce el cabezal de perforación durante la perforación en el terreno. En este caso, la varilla es frecuentemente un tubo, a través de cuya sección transversal pueden fluir medios de proceso, pero también los primeros medios de transporte. También estos conductos están expuestos a medios altamente corrosivos, y algunas veces abrasivos. Por lo tanto, existe una demanda de conductos resistentes a corrosión y abrasión.

15 Los conductos que entran en consideración se equipan frecuentemente con un revestimiento en fábrica, o por ejemplo en las denominadas bases de carretes. Éste sirve, entre otras cosas, para la prevención de daños por corrosión. Los conductos de transporte de petróleo se ensamblan, por ejemplo antes de la introducción en el mar, en las denominadas bases de carretes en tierra firme, y se equipan con un revestimiento. Por lo demás, a modo de ejemplo, los conductos para carcasas de pozos se dotan de un revestimiento en fábrica, y a continuación se introducen en el pozo.

20 En el documento DE 27 04 438 A1 se propone introducir una tubería de polietileno flexible en el interior de tubos de desagüe, cuyo diámetro externo es menor que el diámetro interno del tubo de desagüe, disponiéndose la tubería flexible a distancia del tubo de desagüe, bajo formación de un espacio anular. En este procedimiento, el espacio anular se rellena con una lechada endurecible de baja viscosidad, empleándose como masa de relleno, a modo de ejemplo, cemento de magnesio. Se describe un procedimiento similar en el documento WO 2008/019946.

25 Por el documento WO 93/21398 y el documento WO 93/21399 son conocidos sistemas de revestimiento, respectivamente con dos revestimientos internos constituidos por polietileno. El revestimiento interno está provisto de nudos, que sirven como distanciadores.

30 Además, el documento WO 96/06298 enseña a introducir un revestimiento interno de polietileno y polipropileno provisto de elementos distanciadores, en conductos, o bien tubos, y rellenar después el espacio intermedio con una masa endurecible, o bien un material sintético endurecible. Para la mejora de la adherencia de este material sintético sobre el revestimiento interno se recomienda una imprimación.

35 Se describen procedimientos apropiados para la introducción de un revestimiento interno en un tubo o una tubería, a modo de ejemplo, en las siguientes solicitudes de patente: EP 0 562 706 A2, EP 0 619 451 A1, WO 95/27168, WO 98/02293, WO 01/16520, WO 2007/023253, EP 0 377 486 A2, EP 0 450 975 A2, EP 0 514 142 A2 y WO 96/37725.

40 En este caso, el diámetro externo del revestimiento interno tubular se diseña algo mayor que el del tubo a revestir. Para introducir el revestimiento interno, éste se reduce en su sección transversal mediante estiramiento, recalcado o plegado. Tras la introducción del revestimiento interno, éste se coloca en la pared interna del tubo mediante disposición. Este proceso se puede apoyar por alimentación de presión y temperatura. El tubo revestido de este modo no presenta un espacio anular. Sin embargo, debido a irregularidades de la superficie interna del tubo o del conducto, que se pueden dar, a modo de ejemplo, por rugosidad superficial, o también por soldaduras, quedan microvolúmenes.

45 Un procedimiento de introducción apropiado es, a modo de ejemplo, el Swagelining™. Después de que en éste se soldaron por contacto tubos de revestimiento interno para dar una sección, que es algo más larga que el tramo del

tubo soporte a sanear, ésta se extrae a través de un troquel, que reduce temporalmente el diámetro del tubo. De este modo se posibilita la introducción del revestimiento interno en el espacio interno tubular más reducido del tubo soporte. Tras la introducción completa del revestimiento interno en el conducto se aligera la fuerza de tracción. Debido al comportamiento de recuperación del material termoplástico, el revestimiento interno vuelve de nuevo a su diámetro de partida, hasta que se ajusta sólidamente a la pared interna del conducto. De ello resulta un elevado rozamiento con la pared entre revestimiento interno y conducto, que conduce a una estabilización de posición del revestimiento interno, e impide, a modo de ejemplo, una expansión longitudinal inducida por hinchamiento del medio o influencia térmica más allá de la expansión del conducto. Además, el revestimiento interno se ajusta a la superficie interna del tubo de manera tan densa que de ello resulta un volumen muy reducido en el espacio anular.

- 5
- 10 Otro procedimiento de introducción apropiado es el procedimiento Rolldown®. También en este caso se unen en primer lugar tubos de revestimiento interno in situ en el procedimiento de soldadura de contacto. Para posibilitar una entrada, la sección transversal del revestimiento interno se reduce en la máquina de arrollado con ayuda de rodillos dispuestos por pares. La velocidad de deformación asciende típicamente a uno hasta tres metros por minuto. Tras la introducción se cierran los extremos del tubo y se alimenta el revestimiento interno con presión de agua. De este modo, éste se estira de nuevo a su diámetro original, y se ajusta de manera densa a la pared interna del tubo.
- 15 Frente al swagelining, en este caso, en la entrada del revestimiento interno son necesarias fuerzas de tracción menores, lo que conduce a una carga de material más reducida y a velocidades de entrada más elevadas.

El revestimiento interno se puede introducir ya en fábrica según estos métodos.

El plegado se describe, a modo de ejemplo, en el documento EP 0 377 486 A2.

- 20 El documento WO 2011/042732 describe otro procedimiento para la introducción de revestimientos internos con diámetro mayor o igual que el conducto soporte. En éste se explica como se puede introducir un revestimiento interno en secciones de tubo cortas. En este caso, el revestimiento interno se desplaza en el tubo soporte a través de un troquel.

En el documento WO9725567 se describe otro procedimiento para la introducción de revestimientos internos.

- 25 Los procedimientos de introducción descritos anteriormente son apropiados para revestir conductos, que sirven para el transporte de calefacción urbana, agua dulce, aguas residuales, gas, aceite, petróleo o medios similares, para el apoyo y el revestimiento de perforaciones para la extracción de petróleo y gas, o como tubos de perforación en campos de petróleo y gas, con revestimientos de materiales termoplásticos.

- 30 En todos los procedimientos descritos es desfavorable que los medios gaseosos puedan permear a través del revestimiento interno. Las cavidades y/o microcavidades que se encuentran entre el revestimiento interno y el conducto soporte se cargan con gas de este modo. La presión del gas en equilibrio adopta la presión parcial del gas en el medio de transporte. En el caso de fluctuaciones de presión en el conducto, el gas que se encuentra en el espacio anular se puede expandir; en el peor de los casos, el gas puede adoptar en este caso un volumen que puede conducir al plegado radial del revestimiento. Este plegado conduce a un cierre de la sección transversal del tubo soporte, y en el peor de los casos a que ya no pueda pasar el medio. Este fallo, conocido por el especialista como colapso, es el tipo de fallo dominante de revestimientos internos. Este fenómeno es especialmente crítico en la alimentación o el transporte de petróleo o gas natural, o en el transporte de CO<sub>2</sub> supercrítico, sobre todo bajo condiciones en las que se debe contar con variaciones de presión relativamente rápidas. Tales variaciones de presión son un fenómeno conocido en la industria del petróleo y el gas bajo el concepto "Rapid Gas Decompression" (RGD).
- 35
- 40

- A modo de ejemplo, en el transporte de petróleo terciario se deben evitar tales variaciones de presión. Los métodos de transporte de petróleo terciarios emplean CO<sub>2</sub> supercrítico como disolvente para aceite residual, reduciéndose su viscosidad y facilitándose la extracción a partir de las capas que conducen aceite. Para CO<sub>2</sub>, la temperatura crítica se sitúa en 31 °C y la presión crítica se sitúa en 73,8 bar. En la práctica se emplean presiones claramente más elevadas, ya que la capacidad de disolución de CO<sub>2</sub> supercrítico aumenta con la presión. Las presiones típicas se sitúan en el intervalo de 75 a 220 bar, pudiendo ascender la temperatura a hasta 150°C.
- 45

- Los tubos que transportan CO<sub>2</sub> supercrítico están equipados frecuentemente con un revestimiento interno polimérico para proteger la estructura, habitualmente metálica, de la corrosión. En el caso de tubos de transporte, el revestimiento está constituido habitualmente por polietileno; no obstante, a modo de ejemplo, éste también puede estar constituido por una poliamida o por PVDF. Además, se pueden producir variaciones de presión rápidas durante el funcionamiento de conductos de petróleo, así como de conductos de gas, a modo de ejemplo si el conducto se descomprime para trabajos de mantenimiento, y en este caso se produce una reducción de presión rápida. También
- 50

en una desconexión de emergencia se puede producir una rápida reducción de presión en tales conductos de alimentación, recogida y transporte.

5 La tarea de la invención consiste en evitar los inconvenientes expuestos y poner a disposición un procedimiento que posea por una parte las buenas propiedades de las tecnologías de revestimientos empleadas habitualmente, y elimine por otra parte cavidades y microcavidades, de modo que ya no se produzca la dificultad descrita anteriormente.

Esta tarea se solucionó mediante un procedimiento según la reivindicación 1.

10 La dilatación radial del revestimiento interno en el paso e) se provoca mediante efecto de la temperatura desde fuera durante el calentamiento del tubo soporte, así como, en caso dado, calentamiento de apoyo del revestimiento interno desde dentro y/o aplicación de una presión interna.

En este caso son posibles generalmente dos formas de realización.

15 En la primera forma de realización, el diámetro externo del revestimiento interno es un poco menor que el diámetro interno del tubo. La diferencia de ambos diámetros es al menos una cantidad en el rango infinitesimal. Típicamente, el diámetro externo del revestimiento interno es como máximo 25 %, y preferentemente 20 % mayor que el diámetro interno del tubo. En este caso, la sección transversal del revestimiento interno en el paso de procedimiento c) se reduce generalmente en 3 a 30 %, y preferentemente en 5 a 25 %. Esto se puede producir, a modo de ejemplo, mediante estiramiento, recalcado o plegado según el estado de la técnica.

20 En la segunda forma de realización, el diámetro externo del revestimiento interno corresponde al diámetro interno del tubo o es un poco menor, a modo de ejemplo como máximo hasta 3 %, de modo que el revestimiento interno se puede introducir en el tubo con fuerzas reducidas ("close fit design"). En caso necesario, antes de la introducción del revestimiento interno, también aquí se puede reducir su sección transversal mediante acción de una fuerza externa; no obstante, ésta puede ser claramente menor que en la primera forma de realización. Las respectivas geometrías de tubo se seleccionan de modo que el revestimiento interno polimérico se expanda radialmente por vía térmica durante el efecto de la temperatura en mayor medida que el tubo, entre en contacto estrecho, y se genere la presión de contacto necesaria. Esta última se puede intensificar mediante aplicación de una presión interna, a modo de ejemplo por medio de aire a presión; de este modo se puede efectuar la fijación geométrica en el paso de procedimiento f). No obstante, el revestimiento interno polimérico se puede dotar también de un efecto memoria directamente tras el proceso de extrusión, que conduce a un diámetro externo aumentado tras el efecto de la temperatura y la subsiguiente refrigeración. A tal efecto, el revestimiento interno polimérico se puede extraer a través de una tobera y moldear en frío de este modo (estirado en sentido longitudinal y reducido en diámetro). Esta deformación se realiza a temperaturas por debajo de  $T_g$ , de modo que, en el caso de calentamiento del revestimiento interno por encima de  $T_g$ , se reajusta la extrusión. Este procedimiento es especialmente apropiado para materiales poliméricos que poseen una  $T_g$  elevada, a modo de ejemplo para poliarilene teracetonas, para garantizar una buena estabilidad al almacenamiento de estos revestimientos poliméricos tratados previamente de este modo.

35 En este caso, en sentido estricto se debe entender por "tubo" una sección transportable; varios de estos tubos se ensamblan para dar una tubería. Este procedimiento es apropiado especialmente para longitudes de tubo entre 1 m y 50 m, que se unen a continuación en la instalación para dar tuberías más largas, a modo de ejemplo por medio de conexión roscada, bridas, manguitos aplastables, soldadura, etc.

40 El tubo está constituido preferentemente por metal, a modo de ejemplo por acero, acero refinado, cobre, aluminio, hierro fundido, acero galvanizado, acero cadmiado, metal revestido de aluminio, acero recubierto con aleaciones metálicas, como por ejemplo GALFAN, o por otro metal. De modo especialmente preferente, la superficie interna del tubo está constituida por acero, cinc o una aleación con el componente principal aluminio, hierro o cinc.

Son materiales apropiados para el revestimiento interno masas de moldeo termoplásticas, a modo de ejemplo a base de poliamidas, poliolefinas, polímeros fluorados, poliarilene teracetonas o sulfuro de polifenileno.

45 La poliamida empleable según la invención es producible a partir de una combinación de diamina y ácido dicarboxílico, a partir de un ácido  $\omega$ -aminocarboxílico o la correspondiente lactama. En principio se puede emplear cualquier poliamida, a modo de ejemplo PA46, PA6, PA66 o copoliamidas sobre esta base con unidades que se derivan de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico. En una forma de realización preferente, las unidades monoméricas contienen en media menos a 8, al menos 9, o bien al menos 10 átomos de C. En el caso de mezclas de lactamas, 50 en este caso se considera la media aritmética. En el caso de una combinación de diamina y ácido dicarboxílico asciende al menos a 8, al menos a 9, o bien al menos a 10. Son poliamidas apropiadas, a modo de ejemplo: PA610 (producible a partir de hexametildiamina [6

átomos de C] y ácido sebáico [10 átomos de C], por consiguiente, la media de átomos de C en las unidades monoméricas asciende en este caso a 8), PA88 (producible a partir de octametilendiamina y diácido 1,8-octanoico), PA8 (producible a partir de caprillactama), PA612, PA810, PA108, PA9, PA613, PA614, PA812, PA128, PA1010, PA10, PA814, PA148, PA1012, PA11, PA1014, PA1212 y PA12. Además son convenientemente apropiadas poliamidas parcialmente aromáticas, a modo de ejemplo PA66/6T, PA6/6T, PA6T/MPMDT (MPMD representa 2-metilpentametilendiamina), PA9T, PA10T, PA11T, PA12T, PA14T, así como copolicondensados de estos últimos tipos con una diamina alifática y un ácido dicarboxílico alifático, o con un ácido  $\omega$ -aminocarboxílico, o bien una lactama. La producción de las poliamidas es estado de la técnica. Naturalmente, también se pueden emplear copoliamidas basadas en éstas, pudiéndose utilizar concomitantemente también monómeros, como caprolactama.

La poliamida puede ser también una amida de poliéster o una polieteramida. Las polieteramidas son conocidas en principio, por ejemplo por el documento DE-OS 30 06 961. Éstas contienen como comonomero una polieterdiamina. Las polieterdiaminas apropiadas son accesibles mediante conversión de los correspondientes polieterdioles mediante aminación reductiva o acoplamiento en acrilonitrilo con subsiguiente hidrogenación (por ejemplo EP-A-0 434 244; EP-A-0 296 852). Éstas poseen generalmente un peso molecular promedio en número de 230 a 4000; su proporción en la polieteramida asciende preferentemente a 5 hasta 50 % en peso.

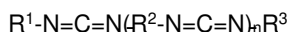
Las polieterdiaminas disponibles comercialmente partiendo de propilenglicol son accesibles comercialmente como tipos de ELASTAMIN® en la firma Huntsman. En principio, también son convenientemente apropiadas polieterdiaminas partiendo de 1,4-butanodiol o 1,3-butanodiol, o polieterdiaminas de estructura mixta, por ejemplo con distribución estadística o por bloques de las unidades procedentes de los dioles.

Asimismo, también se pueden emplear mezclas de diversas poliamidas, suponiendo suficiente compatibilidad. Las combinaciones de poliamida compatibles son conocidas por el especialista o se pueden determinar mediante ensayos rutinarios.

En una posible forma de realización se emplea una mezcla de 30 a 99 % en peso, de modo especialmente preferente 40 a 98 % en peso, y de modo especialmente preferente 50 a 96 % en peso de poliamida en sentido estricto, así como 1 a 70 % en peso, de modo especialmente preferente 2 a 60 % en peso, y en especial preferentemente 4 a 50 % en peso de poliesteramida y/o polieteramida. En este caso son preferentes polieteramidas.

La masa de moldeo de poliamida puede estar modificada en adherencia, conteniendo aditivos que mejoran la adherencia a la superficie metálica. Tales aditivos se seleccionan, a modo de ejemplo, a partir de:

- oxazolinas, como por ejemplo 2-etil-2-oxazolina, 2-fenil-2-oxazolina, 2-isopropenil-2-oxazolina, 2-etil-4-metil-2-oxazolina, 2-fenil-4-etil-2-oxazolina, 2-fenil-4-metil-2-oxazolino. Las oxazolinas se pueden emplear por separado o como mezcla. Referido a la masa de moldeo de poliamida se emplea 0,05 a 10 % en peso, y preferentemente 0,1 a 5 % en peso.
- Bisoxazolinas, como por ejemplo 2,2'-metilen-bis(2-oxazolina), 2,2'-etilen-bis(2-oxazolina), 2,2'-etilen-bis(4-metil-2-oxazolina), 2,2'-propilen-bis(2-oxazolina), 2,2'-tetrametilen-bis(2-oxazolina), 2,2'-hexametilen-bis(2-oxazolina), 2,2'-octametilen-bis(2-oxazolina), 2,2'-p-fenilen-bis(2-oxazolina), 2,2'-m-fenilen-bis(2-oxazolina), 2,2'-o-fenilen-bis(2-oxazolina), 2,2'-p-fenilen-bis(4-metil-2-oxazolina), 2,2'-m-fenilen-bis(4-metil-2-oxazolina), 2,2'-o-fenilen-bis(4-metil-2-oxazolina), 2,2'-p-fenilen-bis(4-fenil-2-oxazolina), 2,2'-m-fenilen-bis(4-fenil-2-oxazolina), 2,2'-o-fenilen-bis(4-fenil-2-oxazolina), 2,2'-bis(2-oxazolina), 2,2'-bis(4-metil-2-oxazolina), 2,2'-bis(4-etil-2-oxazolina), 2,2'-bis(4-fenil-2-oxazolina). Estas bisoxazolinas se pueden emplear por separado o como mezcla. Referido a la masa de moldeo de poliamida se emplean 0,05 a 10 % en peso, y preferentemente 0,1 a 5 % en peso.
- Polioxazolinas, que se pueden producir mediante polimerización catiónica con apertura de anillo de oxazolinas, por ejemplo de los compuestos citados anteriormente. Referido a la masa de moldeo de poliamida se pueden emplear 0,05 a 10 % en peso, y preferentemente 0,1 a 5 % en peso.
- Compuestos con dobles enlaces olefínicos, a modo de ejemplo polialquilenos; en este caso remítase a la solicitud de patente alemana 102012207173.3 del 30.04.2012, cuyo contenido divulgativo se incluirá en su totalidad.
- Epóxidos bifuncionales, como por ejemplo bisfenoldiglicidiléter o una resina epoxídica con una funcionalidad de epóxido de al menos 2. Comercialmente se encuentra disponible una variedad de compuestos correspondientes. También en este caso, referido a la masa de moldeo de poliamida, se puede emplear 0,05 a 10 % en peso, y preferentemente 0,1 a 5 % en peso.
- Resinas adhesivas a base de resinas de acetofenona-formaldehído o resinas de ciclohexanona-formaldehído. También en este caso se encuentra disponible comercialmente una variedad de compuestos correspondientes. Las cantidades empleadas, referidas a la masa de moldeo de poliamida, se mueven igualmente en el intervalo de 0,05 a 10 % en peso, y preferentemente de 0,1 a 5 % en peso.
- Mono-, oligo- y poldicarbodiimidas; los compuestos apropiados tienen la fórmula general



5 con R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> = alquilo con 1 a 20 átomos de C, cicloalquilo con 5 a 20 átomos de C, arilo con 6 a 20 átomos de C o aralquilo con 7 a 20 átomos de C, sustituidos en cada caso con un grupo isocianato, que está bloqueado, en caso dado, con un compuesto con C-H-, -H- u O-H- reactivo; R<sup>2</sup> = alquileo con 2 a 20 átomos de C, cicloalquileo con 5 a 20 átomos de C, arileno con 6 a 20 átomos de C o aralquileo con 7 a 20 átomos de C; n = 0 a 100, preferentemente 2 a 80, y de modo especialmente preferente 3 a 70.

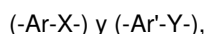
10 La oligo- o policarbodiimida puede ser un homopolímero o un copolímero, a modo de ejemplo un copolímero a partir de 2,4-diisocianato-1,3,5-triisopropilbenceno y 1,3-diisocianato-3,4-diisopropilbenceno.

Las mono-, oligo- y policarbodiimidias apropiadas se encuentran disponibles comercialmente. Las cantidades empleadas, referidas a la masa de moldeo de poliamida, se sitúan en el intervalo de 0,05 a 10 % en peso, y preferentemente de 0,1 a 5 % en peso, también en este caso.

15 En el caso de poliolefina se trata, a modo de ejemplo, de polietileno (PE) o de polipropileno (PP). En principio se puede emplear cualquier tipo comercial. A modo de ejemplo entran en consideración: polietileno lineal de densidad elevada, media o reducida, LDPE, copolímeros de etileno-acrilato, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, homopolipropileno isotáctico o atáctico, copolímeros aleatorios de propeno con eteno y/o 1-buteno, copolímeros en bloques de etileno-propileno, y similares. La poliolefina se puede producir según cualquier procedimiento conocido, a modo de ejemplo según Ziegler-Natta, según el procedimiento de Phillips, por medio de metalocenos o a través de radicales.

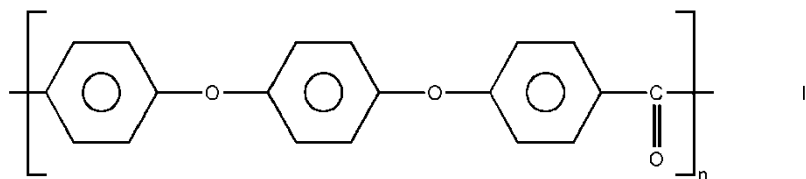
20 El polímero fluorado puede ser, a modo de ejemplo, un fluoruro de polivinilideno (PVDF), un copolímero de etileno-tetrafluoretileno (ETFE), un ETFE modificado con ayuda de un tercomponente, como por ejemplo propeno, hexafluorpropeno, fluoruro de vinilo o fluoruro de vinilideno (a modo de ejemplo EFEP), un copolímero de etileno-clorotrifluoretileno (E-CTFE), un policlorotrifluoretileno (PCTFE), un copolímero de tetrafluoretileno-hexafluorpropeno-fluoruro de vinilideno (THV), un copolímero de tetrafluoretileno-hexafluorpropeno (FEP) o un copolímero de tetrafluoretileno-perfluoralquilviniléter (PFA). También entran en consideración copolímeros a base de fluoruro de vinilideno, que presentan hasta 40 % en peso de otros monómeros, como por ejemplo trifluoretileno, clorotrifluoretileno, etileno, propeno y hexafluorpropeno.

30 La poliarilenetercetona contiene unidades de las fórmulas



representando Ar y Ar' un resto divalente aromático, preferentemente 1,4-fenileno, 4,4'-bifenileno, así como 1,4-, 1,5- o 2,6-naftileno. X es un grupo electroattractor, preferentemente carbonilo o sulfonilo, mientras que Y representa otro grupo, como O, S, CH<sub>2</sub>, isopropilideno o similares. En este caso, al menos 50 %, preferentemente al menos 70 %, y de modo especialmente preferente al menos 80 % de los grupos X representan un grupo carbonilo, mientras que al menos 50 %, preferentemente al menos 70 %, y de modo especialmente preferente al menos 80 % de los grupos Y están constituidos por oxígeno.

40 En la forma de realización preferente, 100 % de los grupos X están constituidos por grupos carbonilo, y 100 % de los grupos Y están constituidos por oxígeno. En esta forma de realización, la poliarilenetercetona puede ser, a modo de ejemplo, una polieteretercetona (PEEK; Fórmula I), una polietercetona (PEK; Fórmula II), una polietercetona (PEKK; Fórmula III) o una polieteretercetona (PEEKK; Fórmula IV), pero por supuesto también son posibles otras disposiciones de grupos carbonilo y oxígeno.



45



## ES 2 750 526 T3

- PE/PE-MSA (PE funcionalizado con anhídrido de ácido maleico);
- PP/PP-MSA;
- PA12/PE-MSA o PP-MSA;
- PA11/PE-MSA o PP-MSA;
- 5 - PA1010/ PE-MSA o PP-MSA;
- PA1212/ PE-MSA o PP-MSA;
- PA12/PA12 modificado en adherencia;
- ETFE/ETFE-MSA;
- PVDF/PVDF modificado en adherencia, por ejemplo correspondientemente al documento EP 0 673 762 A2;
- 10 - PEEK/PEEK modificado con cargas en forma de laminillas; en la capa externa del revestimiento interno, el coeficiente de expansión térmica se puede reducir y adaptar al del tubo metálico de este modo, lo que reduce las tensiones por cizallamiento entre revestimiento interno polimérico y tubo metálico a temperaturas de funcionamiento elevadas o en el caso de grandes fluctuaciones de temperatura. Son cargas en forma de laminillas apropiadas, a modo de ejemplo, mica, talco, nitruro de boro hexagonal, grafito laminar, disulfuro de molibdeno y silicatos estratificados. La masa moldeada de la capa externa contiene preferentemente 60 a 96 partes en peso de PEEK y 4 a 40 partes en peso de carga en forma de laminillas, proporcionando la suma de estas partes en peso 100. En una forma de realización especialmente preferente, la masa de moldeo de la capa externa contiene 60 a 96 partes en peso de PEEK, 2 a 25 partes en peso de nitruro bórico hexagonal, así como 2 a 25 partes en peso de talco, ascendiendo la suma de estas partes en peso a 100.
- 15
- 20

El diámetro interno del tubo soporte asciende generalmente a hasta 2000 mm, preferentemente hasta 1000 mm, y de modo especialmente preferente hasta 500 mm, ascendiendo el límite inferior del diámetro interno a 20 mm, preferentemente 30 mm, y de modo especialmente preferente 40 mm. El grosor de pared del revestimiento interno se sitúa en este caso en el intervalo de 1 a 100 mm, preferentemente en el intervalo de 1,5 a 80 mm, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 2 a 70 mm.

25

El revestimiento interno se puede producir preferentemente mediante extrusión de una masa de moldeo termoplástica para dar tubos continuos; después se cortan éstos en secciones apropiadas. Los revestimientos internos multicapa se producen preferentemente mediante coextrusión.

La introducción del revestimiento interno en el tubo soporte se efectúa de modo conocido, por ejemplo según el estado de la técnica esbozado inicialmente.

30

A continuación se calienta el tubo desde fuera, pudiéndose emplear cualquier procedimiento apropiado técnicamente. A modo de ejemplo, el tubo soporte se calienta por medio de aire caliente, vapor caliente, inducción electromagnética o lámpara IR. En este caso, la temperatura ajustada se debía situar preferentemente al menos 10 K, de modo especialmente preferente al menos 20 K, en especial preferentemente al menos 30 K, y de modo muy especialmente preferente al menos 40 K por encima de la temperatura de fusión del material de la superficie externa del revestimiento interno. Con temperatura de fusión se indica el punto de fusión de cristalita  $T_m$  de la masa de moldeo, determinado según la norma ISO 11357 en el 2º calentamiento. Si el revestimiento interno está constituido por una masa de moldeo de PA12 ( $T_m = 178 \text{ °C}$ ), por lo tanto, el tubo soporte se calentará de modo preferente al menos a aproximadamente 190 °C, de modo especialmente preferente al menos a aproximadamente 200 °C, de modo especialmente preferente a al aproximadamente 210 °C, y de modo muy especialmente preferente al menos a aproximadamente 220 °C. Análogamente, si el revestimiento interno está constituido por una masa de moldeo de PEEK ( $T_m = 335 \text{ °C}$ ), el tubo soporte se calentará de modo preferente al menos a aproximadamente 350 °C, de modo especialmente preferente al menos a aproximadamente 360 °C, de modo especialmente preferente al menos a aproximadamente 370 °C, y de modo muy especialmente preferente al menos a aproximadamente 380 °C. Generalmente se recomienda mantener la temperatura al menos a 10 s, preferentemente al menos 20 s, de modo especialmente preferente al menos 30 s, y de modo especialmente preferente al menos 40 s.

35

40

45

Si ahora se calienta el tubo a una temperatura por encima del intervalo de reblandecimiento, o bien de fusión del material de la superficie externa del revestimiento interno, la superficie externa del revestimiento interno se funde, y la presión de contacto, que se genera mediante la resiliencia, la expansión térmica del revestimiento interno o una presión interna aplicada desde fuera, conduce a un prensado de la fusión en las microcavidades entre el revestimiento interno y el tubo. De este modo se elimina el espacio anular. El gas permeante ya no se puede acumular y, por consiguiente, en el caso de fluctuaciones de presión del medio requerido ya no se puede producir un colapso del revestimiento interno. En el caso de selección apropiada de materiales adhesivos se puede aumentar aún más la seguridad frente a colapso. De este modo es sabido, por ejemplo, que PEEK se adhiere muy bien a metales. También mediante las medidas citadas anteriormente se puede obtener una buena adherencia.

50

55



A continuación se reduce la temperatura. En este caso, a modo de ejemplo el tubo se puede enfriar de manera natural, preferentemente mediante una esclusa, y de modo especialmente preferente mediante una refrigeración de agua. Éste se debe enfriar al menos en tal medida que la superficie externa del revestimiento interno solidifique de nuevo. Habitualmente se enfría a temperatura ambiente.

- 5 Tras el enfriamiento se presenta una sujeción remanente entre el material del revestimiento interno y el material del tubo, así como adicionalmente, en caso necesario, una unión adhesiva. De este modo también se impiden adicionalmente movimientos relativos entre revestimiento interno y tubo soporte.

- 10 Debido a la alta resistencia mecánica, las buenas propiedades de abrasión, la buena resistencia al rayado, así como el grosor óptimo del revestimiento interno introducido, simultáneamente se puede garantizar tanto una buena protección anticorrosiva como también una buena protección frente a abrasión. La superficie interna muy lisa del revestimiento interno polimérico garantiza además una resistencia a la circulación muy reducida, lo que reduce la energía necesaria para el proceso de transporte (en especial el rendimiento de la bomba); simultáneamente se garantiza una reducción de depósitos, o bien impurezas en la pared interna, a modo de ejemplo de ceras, sales o biocapas. simultáneamente, mediante el procedimiento según la invención se elimina el peligro de que el revestimiento interno colapse en el caso de fluctuaciones de presión. Por este motivo, la tubería producida a partir de los tubos se puede emplear de modo especialmente ventajoso para la alimentación, o bien para el transporte de petróleo o gas natural, o para el transporte de CO<sub>2</sub> supercrítico, sobre todo bajo condiciones en las que se debe contar con variaciones de presión relativamente rápidas.
- 15

**REIVINDICACIONES**

1.- Procedimiento para la producción de un tubo, cuya superficie interna está revestida con una capa termoplástica, conteniendo el procedimiento los siguientes pasos:

- a) se pone a disposición un tubo,
- 5 b) se pone a disposición un revestimiento interno constituido por un material termoplástico,
- c) en caso dado se reduce la sección transversal del revestimiento interno mediante efecto de una fuerza externa,
- d) se introduce el revestimiento interno en el tubo,
- 10 e) se calienta el tubo a una temperatura que es más elevada que el punto de fusión de cristalita  $T_m$  de la masa de moldeo de la superficie externa del revestimiento interno, mientras o después de que el revestimiento interno introducido se expanda radialmente, de modo que su superficie externa adopta el contorno interno del tubo,
- f) se enfría el revestimiento interno,

caracterizado por que el tubo se calienta desde fuera en el paso e).

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el diámetro externo del revestimiento interno es como máximo 25 % mayor que el diámetro interno del tubo, y por que en el paso de procedimiento c) se reduce la sección transversal del revestimiento interno en 3 a 30 %.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el diámetro externo del revestimiento interno corresponde al diámetro interno del tubo, o como máximo es menor en 3 %.

20 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el revestimiento interno presenta una capa, o está constituido por dos, tres o más capas.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el revestimiento interno está constituido por dos, tres o más capas, y la capa externa del revestimiento interno está modificada en adherencia.