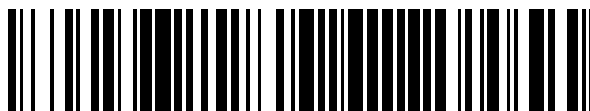


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 917**

51 Int. Cl.:

B32B 37/10	(2006.01)	B29K 25/00	(2006.01)
B29D 23/00	(2006.01)		
B29C 63/06	(2006.01)		
B32B 1/08	(2006.01)		
B32B 27/32	(2006.01)		
B29L 23/00	(2006.01)		
F16L 11/04	(2006.01)		
F16L 11/06	(2006.01)		
B32B 27/08	(2006.01)		
B29K 23/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2009 PCT/US2009/062809**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2010 WO10051468**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2009 E 09824180 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 2349712**

54 Título: **Tubo flexible multicapa**

30 Prioridad:

31.10.2008 US 110336 P

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

23.07.2020

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN PERFORMANCE PLASTICS CORPORATION (100.0%)
31500 Solon Road
Solon, OH 44139, US**

72 Inventor/es:

**LIU, ZHIZHONG;
GOLUB, CHARLES;
SARDINHA, HEIDI;
GARVER, WAYNE EDWARD;
COLTON, MARK y
SIMON, MARK**

74 Agente/Representante:

MORENO NOGALES, Ángeles

ES 2 774 917 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 flexible multicapa

5 CAMPO DE LA DIVULGACIÓN

La presente divulgación se refiere, en general, a tubos flexibles y, en particular, a tubos flexibles multicapa.

10 ANTECEDENTES

10 Se usan tubos flexibles en una variedad de industrias y productos domésticos. En particular, a menudo se usan tubos flexibles en productos sanitarios, tales como catéteres y otros tubos médicos. Además, se usan tubos flexibles en productos domésticos, tales como productos de hidratación, incluyendo recipientes con agua portátiles. Sin embargo, se fabrican tubos convencionales para dichas aplicaciones usando poli(cloruro de vinilo) plastificado, que representa 15 peligros para el medio ambiente y para la salud.

20 Se han usado ampliamente productos basados en poli(cloruro de vinilo) en los campos médicos para productos sanitarios, tales como películas, guantes, bolsas, catéteres y tubos. En particular, la mayoría de los dispositivos médicos desechables se producen a partir de PVC flexible plastificado. Sin embargo, dichos productos de PVC son peligrosos tanto para el medio ambiente como para la salud personal. La incineración de PVC que contiene residuos 25 médicos da como resultado la liberación de ácido clorhídrico, y el PVC se considera un importante contribuyente al HCl en los gases de combustión del incinerador. Además, el PVC también puede contribuir a las toxinas dibenzodioxina y furano policlorados formadas durante la incineración. Se han descubierto concentraciones de estas toxinas hasta tres veces mayores en los residuos médicos infecciosos en comparación con los flujos de residuos urbanos.

25 Además de los inconvenientes sobre su incineración, el problema de la fuga de plastificantes a la sangre, soluciones médicas o alimentos cuando se usan productos fabricados de tubos de PVC flexible se considera un potencial peligro para la salud. Para formar productos de PVC flexible, los fabricantes típicamente usan plastificantes o coadyuvantes tecnológicos. En particular, la exposición a coadyuvantes tecnológicos o plastificantes, tales como ftalato de di-2- 30 etilhexilo (DEHP), representa una serie de inconvenientes relacionados con la salud. En particular, se sospecha que DEHP reduce la eficacia de las plaquetas en sangre y se sospecha de su toxicidad para la función reproductora, especialmente para el aparato reproductor de los varones jóvenes. Puesto que los tubos convencionales usan una composición flexible basada en PVC y dichos tubos se usan comúnmente para transferir o manipular líquidos de medicamentos, alimentos y bebidas, cualquier coadyuvante tecnológico o plastificante eluido puede terminar en el 35 cuerpo de los consumidores y, por tanto, incrementar su riesgo de exposición a plastificantes tóxicos.

40 A partir del documento DE 195 34 455 C1, se describe un tubo multicapa fabricado a partir de PVC para propósitos médicos. Además, se describe un procedimiento para la fabricación de dichos tubos, así como el uso de los mismos. Se logra una fuerte adhesión de las capas entre sí y una simple formación de una conexión fuerte y densa del tubo con bolsas o piezas de conector fabricadas a partir de polipropileno o policarbonato por un primer material plástico que comprende al menos un polímero que tiene resistencia a la deformación a temperaturas de 121 °C y por encima, 45 y un segundo material plástico que no tiene resistencia a la deformación a temperaturas de 121 °C y por encima. Los tubos se pueden usar con propósitos médicos, tales como conductos para líquidos para diálisis, infusión o nutrición parenteral total.

50 El documento WO 01/94466 A1 describe tubos médicos resistentes al retorcimiento, fabricados a partir de una composición polimérica que comprende a) un copolímero de polipropileno aleatorio; y b) un copolímero de bloque que comprende al menos dos bloques de polímero aromático de vinilo y al menos un bloque de polímero de dieno hidrogenado, en el que el bloque de dieno conjugado hidrogenado tiene un contenido de vinilo antes de la hidrogenación de al menos un 50 %.

En consecuencia, sería deseable obtener tubos flexibles que redujeran los inconvenientes medioambientales y sobre la salud asociados con composiciones flexibles basadas en PVC.

55 La presente invención se refiere a un tubo flexible de acuerdo con la reivindicación independiente 1, así como a un procedimiento de formación de un tubo flexible de acuerdo con la reivindicación independiente 11.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

60 La presente divulgación se puede entender mejor, y sus numerosos rasgos característicos y ventajas hacer evidentes para los expertos en la técnica al hacer referencia a los dibujos adjuntos.

La FIG. 1 muestra un tubo monocapa comparativo.

65 La FIG. 2 incluye una ilustración de un tubo ejemplar.

El uso de los mismos símbolos de referencia en diferentes dibujos indica elementos similares o idénticos.

En un modo de realización comparativo, un tubo flexible incluye una capa formada de una combinación de polímero propilénico y copolímero de bloque estirénico. En un ejemplo, la combinación tiene un valor de la tangente de pérdida ($\tan\delta$) a 25 °C de al menos 0,1. Además, la combinación puede tener un módulo de Young no mayor de 100 MPa. En un ejemplo particular, la combinación está libre de plastificantes y coadyuvantes tecnológicos. Además, el tubo flexible puede incluir un revestimiento que forme una superficie interior del tubo flexible. El revestimiento puede incluir un material basado en poliolefina que tenga un módulo de flexión no mayor de 150 MPa. Cuando esté presente, el revestimiento forma de aproximadamente un 5 % a aproximadamente un 20 % del grosor global del tubo y la capa exterior forma de aproximadamente un 80 % a aproximadamente un 95 % del grosor.

En un modo de realización ejemplar, un tubo flexible puede estar formado por extrusión. Un revestimiento formado de un material basado en poliolefina se puede coextruir con una capa exterior formada de una combinación de polímero propilénico y copolímeros de bloque estirénico. La capa interior está en contacto directamente con y se une directamente a la capa exterior sin capas intermedias o adhesivos. Además, se puede extruir la capa exterior en ausencia de plastificantes u otros coadyuvantes tecnológicos. El revestimiento puede estar libre de coadyuvantes tecnológicos o plastificantes, o, de forma alternativa, el revestimiento puede incluir un coadyuvante de procesamiento de fluorocarbono en una cantidad no mayor de aproximadamente 1500 ppm.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 incluye una ilustración de una sección transversal de un tubo 100 comparativo. El tubo 100 incluye una capa 102 formada de una combinación de polímeros flexibles. En particular, la combinación de polímeros flexibles incluye un polímero propilénico y un copolímero de bloque estirénico.

En un ejemplo, el polímero propilénico es un copolímero de propileno o un polipropileno metalocénico sindiotáctico. El copolímero de propileno puede ser un copolímero aleatorio de propileno con un comonomero. Un comonomero de ejemplo incluye etileno, 1-butileno, 1-pentileno, 1-hexileno, 4-metil-1-pentileno, 2-metilpropileno, 3-metil-1-pentileno, 5-metil-1-hexileno o cualquier combinación de los mismos. En un ejemplo particular, los copolímeros de propileno incluyen no más de un 20 % en peso de un comonomero distinto de propileno. El copolímero aleatorio de propileno se puede producir por una técnica de catalización, tal como catalización con Ziegler-Natta o con metaloceno. Los copolímeros aleatorios de propileno ejemplares están disponibles de Basell o Huntsman. De forma alternativa, el polímero propilénico puede ser un polipropileno metalocénico sindiotáctico o un copolímero de propileno sindiotáctico. Por ejemplo, el copolímero de propileno sindiotáctico puede incluir un monómero, tal como etileno o una α -olefina, tal como los descritos anteriormente. Dichos polipropilenos metalocénicos sindiotácticos o copolímeros de propileno están disponibles de Total Petrochemical. En cualquier caso, los polímeros propilénicos tienen un índice de fluidez (MFR) de 0,1 a 35 dg/min y un módulo de flexión de 130 a 1100 MPa. El índice de fluidez se determina siguiendo la ASTM D1238 a una temperatura de 230 °C bajo una carga de 2,16 kilogramos y el módulo de flexión se determina de acuerdo con la ASTM D 790.

El copolímero de bloque estirénico incluye un copolímero de bloque que tiene un bloque de poliestireno. En un ejemplo, el copolímero de bloque estirénico incluye al menos dos bloques de poliestireno. En un ejemplo particular, el copolímero de bloque estirénico incluye al menos un bloque de polímero de dieno conjugado hidrogenado. El al menos un bloque de polímero de dieno conjugado hidrogenado está formado a partir de un bloque de polímero de dieno conjugado que proporciona un alto contenido de vinilo antes de la hidrogenación. Por ejemplo, un monómero de dieno conjugado puede incluir de 4 a 8 átomos de carbono, tal como los monómeros 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno o cualquier combinación de los mismos. En particular, el monómero de dieno conjugado puede incluir 1,3-butadieno o isopreno. Por ejemplo, el monómero de dieno conjugado puede ser 1,3-butadieno. En un ejemplo particular, el bloque de polímero de dieno conjugado formado a partir de dichos monómeros de dieno conjugado tiene un contenido de vinilo antes de la hidrogenación de al menos un 50 %, tal como de al menos un 60 % o incluso de al menos un 65 %. El contenido de vinilo de los bloques de dieno conjugado es preferentemente menor de un 70 %.

El copolímero de bloque estirénico también incluye bloques estirénicos. Por ejemplo, los bloques estirénicos pueden estar formados a partir de uno o más monómeros, tales como estireno, *o*-metilestireno, *p*-metilestireno, *p*-*terc*-butilestireno, 2,4-dimetilestireno, α -metilestireno, vinilnaftaleno, viniltolueno, vinilxileno o cualquier combinación de los mismos. En un ejemplo, el bloque estirénico puede incluir estireno, α -metilestireno o para-metilestireno. En un ejemplo particular, el bloque estirénico incluye estireno.

En un modo de realización particular, el copolímero de bloque estirénico puede ser un copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno hidrogenado, un copolímero de bloque de estireno-isopreno-estireno hidrogenado, variaciones de los mismos, o cualquier combinación de los mismos. En otro ejemplo, el copolímero de bloque estirénico puede ser un copolímero de bloque de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), un copolímero de bloque de estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS), un copolímero de bloque de estireno-etileno-etileno-butileno-estireno (SEEB), un copolímero de bloque de estireno-etileno-etileno-propileno-estireno (SEEPS) o cualquier combinación de los mismos. En un ejemplo particular, el copolímero de bloque estirénico es SEBS. En general, el copolímero de bloque estirénico

es un copolímero de bloque estirénico que tiene las propiedades descritas a continuación. Los copolímeros de bloque estirénico ejemplares incluyen polímeros disponibles de Kraton Polymers of Houston, EE. UU. o Kuraray Co. Ltd., de Kurashiki, Japón.

5 En un ejemplo, el copolímero de bloque estirénico tiene un índice de fluidez de al menos 0,5 dg/min. El índice de fluidez se determina siguiendo la ASTM D1238 a una temperatura de 230 °C bajo una carga de 2,16 kilogramos. Por ejemplo, el índice de fluidez del copolímero de bloque estirénico puede estar en un intervalo de 1 dg/min a 20 dg/min.

10 En otro ejemplo, el copolímero de bloque estirénico puede tener un módulo a un 100 % en el intervalo de 0,2 MPa a 2,5 MPa, tal como un intervalo de 0,5 MPa a 2,0 MPa. El módulo a un 100 % se determina de acuerdo con la ASTM D638. Además, el copolímero de bloque estirénico puede tener una dureza en un intervalo de 30 Shore A a 80 Shore A, tal como un intervalo de 35 Shore A a 70 Shore A.

15 En un modo de realización ejemplar, la combinación de polímeros incluye el polímero propilénico en una cantidad en un intervalo de un 10 % a un 80 % en peso. La combinación también incluye el copolímero de bloque estirénico en una cantidad en un intervalo de un 20 % a un 90 % en peso. Por ejemplo, la combinación puede incluir el polímero propilénico en una cantidad en un intervalo de un 20 % a un 70 %, tal como un intervalo de un 30 % a un 60 % en peso. La combinación puede incluir el copolímero de bloque estirénico en una cantidad en un intervalo de un 30 % a un 80 % en peso, tal como un intervalo de un 40 % a un 70 % en peso. En particular, cabe destacar que en las combinaciones en las que el contenido de polímero propilénico no sea mayor de un 80 % en peso, los tubos son, en general, claros o ligeramente translúcidos.

20 En un ejemplo, la combinación puede incluir cargas, plastificantes, coadyuvantes tecnológicos, aditivos UV, pigmentos, antioxidantes, lubricantes u otros aditivos, o cualquier combinación de los mismos. En un modo de realización particular, la combinación está libre de dichos aditivos, en particular, libre de coadyuvantes tecnológicos y plastificantes.

25 Por ejemplo, la combinación puede incluir un aditivo UV. En un ejemplo, el aditivo UV se selecciona de una clase de aditivos UV orgánicos, tales como la clase de benzotriazol, la clase de triazina, la clase de estabilizantes de luz de amina impedida estéricamente (HALS) y la clase de oxanilida. Por ejemplo, el aditivo UV puede ser un absorbente de la clase de benzotriazol, tal como 2,4-di-*terc*-butil-6-(5-clorobenzotriazol-2-il)fenol o 2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol. En otro ejemplo, el aditivo UV es de la clase de triazina, tal como 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-hexiloxi-fenol. En otro modo de realización ejemplar, el aditivo UV es un aditivo UV de HALS, tal como sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo). Otros aditivos UV ejemplares están disponibles de CIBA Specialty Chemicals, Inc. bajo el nombre comercial Tinuvin® o Chemisorb®, o de Cytec bajo el nombre comercial Cyasorb®. En un ejemplo, se pueden incluir el aditivo UV en la combinación en una cantidad en un intervalo de un 0,1 % en peso a un 1,0 % en peso, tal como un intervalo de un 0,1 % en peso a un 0,3 % en peso. Además, se puede incluir más de un aditivo UV. En particular, el aditivo UV puede incluir una combinación de absorbente UV de benzotriazol y de HALS, cada uno a una concentración en un intervalo de un 0,2 a un 0,3 % en peso. En otro ejemplo, el aditivo UV es un aditivo inorgánico, tal como un aditivo cerámico. Por ejemplo, el aditivo UV puede incluir dióxido de titanio u óxido de cinc.

30 En un ejemplo, la combinación presenta una dureza deseable. Por ejemplo, la combinación presenta una dureza en Shore A en un intervalo de 40 a 90 Shore A, tal como de 50 a 85 Shore A, o incluso de 65 a 80 Shore A.

35 En otro ejemplo, la combinación de polímeros tiene un módulo de Young no mayor de 100 MPa. Por ejemplo, la combinación puede tener un módulo de Young en un intervalo de 1 a 60 MPa, tal como de 3 a 50 MPa. Además, la combinación puede tener un módulo a un 100 % en un intervalo de 0,8 MPa a 15 MPa, tal como un intervalo de 1,0 MPa a 10 MPa, o incluso dentro de un intervalo de 2 MPa a 8 MPa. Además, la combinación puede tener un módulo a un 300 % en un intervalo de 0,4 a 6 MPa, tal como un intervalo de 1 a 5 MPa o incluso un intervalo de 1 a 3 MPa. El módulo a un 300% se determina de acuerdo con la ASTM D638. En otro ejemplo, la combinación puede tener un alargamiento en un intervalo de un 300 % a un 1500 %, tal como un intervalo de un 500 % a un 1100 %, o incluso un intervalo de un 600 % a un 1000 %. Además, la combinación puede presentar un máximo esfuerzo en un intervalo de 5 MPa a 25 MPa, tal como un intervalo de 6 MPa a 20 MPa, o incluso un intervalo de 9 a 17 MPa.

40 En otro modo de realización ejemplar, el tubo de goma puede tener más de una capa. Por ejemplo, la FIG. 2 incluye una ilustración de un tubo flexible 200 que incluye una capa externa 202 y un revestimiento 204. La capa interior o revestimiento 204 forma una superficie interior 206 que define una luz 208. En un ejemplo, la capa externa 202 forma una superficie exterior 210 del tubo 200. En un modo de realización particular, la capa 202 y la capa 204 están en contacto directo y unidas directamente entre sí en una superficie 212, en ausencia de capas intermedias. La superficie 212 puede estar libre de adhesivo u otro tratamiento.

45 La capa 202 está formada de la combinación descrita anteriormente con respecto a la capa 102 de la FIG. 1. La combinación incluye un polímero propilénico, tal como un copolímero aleatorio o polipropileno sindiotáctico. Además, la combinación incluye un copolímero de bloque estirénico. Por ejemplo, el copolímero de bloque estirénico puede incluir al menos dos polímeros de bloque estirénicos y al menos un bloque de polímero de dieno conjugado hidrogenado. En otro ejemplo, el copolímero de bloque estirénico puede incluir SEBS, SEPS, SEEBS, SEEPS o

ES 2 774 917 T3

cualquier combinación de los mismos. En particular, la combinación puede tener un módulo de Young no mayor de 100 MPa o puede tener un valor de la tangente de pérdida ($\tan\delta$) a 25 °C de al menos 0,1.

5 El revestimiento 204 está formado de un material de poliolefina, tal como un elastómero o plastómero basado en polipropileno o basado en polietileno. Por ejemplo, el elastómero o plastómero puede estar formado de un producto de polimerización con metaloceno. En particular, el elastómero o plastómero tiene bajo contenido de compuestos extraíbles y tiene buenas propiedades organolépticas. De forma alternativa, el material de poliolefina puede estar formado a través de una técnica distinta de catalización con metaloceno.

10 En particular, la capa 204 tiene un módulo de flexión no mayor de 150 MPa. Por ejemplo, el módulo de flexión puede no ser mayor de 120 MPa, tal como un intervalo de 5 MPa a 110 MPa, o incluso de 10 MPa a 110 MPa. El módulo de flexión se determina de acuerdo con la ASTM D 790.

15 El material de poliolefina puede tener una dureza en un intervalo de 40 Shore A a 50 Shore D. Por ejemplo, la dureza puede estar dentro de un intervalo de 60 Shore A a 95 Shore A, tal como un intervalo de 80 Shore A a 95 Shore A. Además, el material de poliolefina puede tener un índice de fluidez en un intervalo de 1 dg/min a 30 dg/min, tal como un intervalo de 5 dg/min a 25 dg/min, o incluso un intervalo de 5 dg/min a 10 dg/min. El índice de fluidez se mide de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. Los materiales de poliolefina ejemplares están disponibles bajo los nombres comerciales Affinity™, Infuse™, Versify™, Flexomer™, Nordel™ y Engage™, suministrados por Dow Chemicals; Exact™ y Vistamaxx™, disponibles de Exxon Mobil Chemicals; y Notio™, disponible de Mitsui Chemicals.

20 En un ejemplo adicional, el revestimiento 204 puede incluir un aditivo antimicrobiano. Por ejemplo, el aditivo antimicrobiano puede ser un aditivo antimicrobiano basado en plata, tal como un aditivo antimicrobiano disponible de Milliken bajo el nombre comercial AlphaSan®. Se puede incluir el aditivo antimicrobiano en una cantidad en un intervalo de un 0,1 % en peso a un 5 % en peso, tal como un intervalo de un 0,5 % en peso a un 3 % en peso, o incluso un intervalo de un 0,5 % en peso a un 2 % en peso. De forma alternativa, en particular, en modos de realización en ausencia de un revestimiento 204 en el que la combinación de polímero propilénico y copolímero de bloque estirénico está en contacto con líquido, se puede incluir el aditivo antimicrobiano en la combinación en las cantidades descritas anteriormente.

25 En un ejemplo, el revestimiento 204 forma de aproximadamente un 5 % a aproximadamente un 20 % del grosor global del tubo y la capa exterior forma entre un 80 % y un 90 % del grosor del tubo. Por ejemplo, el revestimiento 204 puede formar entre un 5 % y un 15 % del grosor, tal como entre un 5 % y un 10 % del grosor, o incluso entre un 6 % y un 10 % del grosor. La capa exterior 202 puede formar entre un 85 % y un 95 % del grosor, tal como entre un 90 % y un 95 % del grosor. En un ejemplo, el grosor total del tubo de goma no es mayor de 6,35 mm (250 mil), tal como no mayor de 5,08 mm (200 mil), o incluso no mayor de 3,81 mm (150 mil). Además, el grosor total del tubo de goma puede ser de al menos 0,508 mm (20 mil), como de al menos 1,27 mm (50 mil), o incluso de al menos 2,54 mm (100 mil). El grosor del revestimiento 204 puede estar entre 0,0254 mm (1 mil) y 0,508 mm (20 mil), tal como entre 0,0762 mm (3 mil) y 0,381 mm (15 mil), o incluso entre 0,127 mm (5 mil) y 0,254 mm (10 mil). El grosor exterior puede estar en un intervalo de 0,508 mm (20 mil) a 6,35 mm (250 mil), tal como un intervalo de 1,27 mm (50 mil) a 5,08 mm (200 mil), un intervalo de 2,54 mm (100 mil) a 5,08 mm (200 mil), o incluso un intervalo de 2,54 mm (100 mil) a 3,81 mm (150 mil).

30 Los modos de realización particulares del tubo multicapa presentan retención de accesorios, resistencia al retorcimiento, claridad, amortiguación mecánica, temperatura de transición vítrea y módulo de almacenamiento deseables. Para determinar la retención de accesorios, se forman construcciones de tubo usando muestras de tubos y uno de cuatro tipos de conectores con estrías o cónicos, incluyendo un conector con 2 estrías, un conector con 3 estrías, un conector con 4 estrías de tipo 1 y un conector con 4 estrías de tipo 2 de construcción plástica para tubos con DI de 0,64 cm (1/4"). El tubo se introduce manualmente en los accesorios y se somete a prueba en un aparato de pruebas de tracción de Instron para determinar la fuerza que separa el tubo del conector a una de dos temperaturas, a temperatura ambiente o a 65 °C. La fuerza que da como resultado la desconexión del tubo del accesorio representa la fuerza de retención de accesorios. En un ejemplo, la fuerza de retención de accesorios a 25 °C es de al menos 66,6 N (15 lb_f), tal como de al menos 89 N (20 lb_f), o incluso de al menos 113,2 N (25 lb_f). En otro ejemplo, la fuerza de retención de accesorios a 65 °C es de al menos 22,3 N (5 lb_f), tal como de al menos 44,5 N (10 lb_f), o incluso de al menos 66,6 N (15 lb_f).

35 Se determina la resistencia al retorcimiento midiendo el mínimo radio de curvatura (MBR) del tubo antes de su retorcimiento. Se sostiene un tubo por sus dos extremos y se ata en bucles. El radio del bucle más pequeño que se puede atar en el tubo sin retorcimiento es el MBR del tubo. Un MBR más pequeño implica una mayor resistencia al retorcimiento. En un ejemplo, el tubo presenta un MBR no mayor de 2,54 cm (1 pulgada), tal como no mayor de 2,29 cm (0,9 pulgadas) o incluso no mayor de 2,16 cm (0,85 pulgadas).

40 La claridad de los tubos se comprueba visualmente y se clasifica en cuatro niveles en términos de transparencia: claros, translúcidos, turbios y opacos. En modos de realización particulares, los tubos no son opacos y pueden ser claros o translúcidos. Preferentemente, los tubos son transparentes.

65

Se realiza un análisis mecánico dinámico (DMA) para determinar la temperatura de transición vítrea, la amortiguación mecánica y el módulo de almacenamiento (elástico) de las combinaciones usadas en la formación de los tubos. La amortiguación mecánica está representada por el valor de la tangente de pérdida ($\tan\delta$) a 1 Hz dado durante la prueba de DMA. Los modos de realización de la combinación de polímeros usada en el tubo presentan un único pico de transición vítrea, lo que indica miscibilidad y compatibilidad de los componentes de la combinación. En particular, la combinación de polímeros tiene una temperatura de transición vítrea en un intervalo de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. El valor de la tangente de pérdida ($\tan\delta$) a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la combinación usada en el tubo, representativo de la amortiguación mecánica, es de al menos aproximadamente 0,1. Por ejemplo, $\tan\delta$ puede ser de al menos aproximadamente 0,30, o incluso de al menos 0,4. En otro ejemplo, la combinación puede presentar un módulo de almacenamiento a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ de al menos 5 MPa, tal como de al menos 7 MPa, de al menos 8 MPa, o incluso de al menos 9 MPa. La combinación puede presentar dureza en un intervalo de 40 Shore A a 90 Shore A, tal como un intervalo de 50 Shore A a 85 Shore A, un intervalo de 60 Shore A a 80 Shore A, o incluso un intervalo de 65 Shore A a 75 Shore A.

En un procedimiento ejemplar, se forma un tubo multicapa extruyendo más de una capa, una de las cuales comprende un material de poliolefina que tiene un módulo de flexión no mayor de 150 MPa, determinado de acuerdo con ASTM D790, y una de las cuales incluye la combinación de polímero propilénico y copolímero de bloque estirénico.

De acuerdo con un procedimiento comparativo, para formar un tubo monocapa, se pueden componer las granzas de polímero propilénico y las granzas de copolímero de bloque estirénico a través de una extrusora de doble husillo entrecruzado corrotacional, enfriar con un baño de agua y cortar en granzas de compuesto. Las granzas resultantes de la combinación se alimentan a una extrusora con boquilla de tubo, tal como una extrusora de único husillo. En un ejemplo particular, se usa un husillo de 3 zonas. De forma alternativa, con combinaciones miscibles, se pueden evitar las etapas de composición y las granzas de los componentes individuales mezclar en seco para su extrusión en el tubo.

Para un tubo multicapa, se pueden coextruir las capas. Las extrusoras están conectadas a una boquilla de tubo multicapa. La combinación se alimenta a una primera extrusora y el material de poliolefina se alimenta a una segunda extrusora. La combinación incluye un polímero propilénico y un copolímero de bloque estirénico. El polímero propilénico tiene un índice de fluidez en un intervalo de 0,1 dg/min a 35 dg/min. El copolímero de bloque estirénico tiene un índice de fluidez de al menos 0,5 dg/min. En un ejemplo particular, la combinación está libre de aditivos y, en particular, está libre de coadyuvantes tecnológicos y plastificantes.

El material de poliolefina tiene un módulo de flexión no mayor de 150 MPa. El material de poliolefina puede tener un índice de fluidez en un intervalo de 1 dg/min a 30 dg/min. En un ejemplo, el material de poliolefina puede estar libre de aditivos, tales como plastificantes o coadyuvantes tecnológicos. De forma alternativa, la poliolefina puede incluir no más de 1500 ppm de un coadyuvante tecnológico, tal como un coadyuvante tecnológico de fluorocarbono. En un ejemplo, se puede añadir un coadyuvante tecnológico de fluorocarbono en una cantidad en un intervalo de 500 ppm a 1000 ppm.

Los modos de realización particulares de los tubos flexibles proporcionan ventajas técnicas sobre las estructuras de tubos anteriores. Por ejemplo, los modos de realización de los presentes tubos flexibles proporcionan una combinación de rasgos característicos deseables, tales como amortiguación mecánica, dureza, única temperatura de transición vítrea, claridad o mínimo radio de curvatura, mientras que están libres de aditivos que se puedan eluir en los flujos de procedimiento y, opcionalmente, que están libres de especies que puedan producir subproductos peligrosos durante su incineración.

En modos de realización ejemplares, se puede usar el material flexible divulgado anteriormente en relación con un tubo en una variedad de aplicaciones. Por ejemplo, se puede usar el material flexible en aplicaciones tales como tubos de hidratación para equipos deportivos y de entretenimiento, tubos de transferencia de líquidos en equipos de procesamiento de alimentos y bebidas, tubos de transferencia de líquidos en atención médica y sanitaria, equipos de fabricación biofarmacéutica y tubos de bomba peristáltica para aplicaciones médicas, de laboratorio y biofarmacéuticas. En un modo de realización particular, una fuente de líquido, tal como un recipiente, reactor, depósito, tanque o bolsa, se acopla a un tubo flexible, tal como el tubo flexible ilustrado en la FIG. 1 o la FIG. 2. El tubo flexible se puede conectar a una bomba, accesorio, válvula, distribuidor u otro recipiente, reactor, depósito, tanque o bolsa. En un ejemplo, el tubo se puede acoplar a un recipiente con agua y puede tener un accesorio distribuidor en el extremo distal. En otro ejemplo, el tubo se puede acoplar a una bolsa de líquido y acoplar a una válvula en el extremo distal. En otro ejemplo, el tubo se puede acoplar a un recipiente, acoplar a una bomba y acoplar a un segundo recipiente en un extremo distal. Además, se pueden usar tubos monocapa o multicapa fabricados a partir de combinaciones de rPP/copolímeros de bloque estirénico como tubo de bombeo peristáltico.

EJEMPLOS

EJEMPLO comparativo 1.

Las muestras de combinaciones de polímeros se preparan a partir de un polímero propilénico y un copolímero de bloque estirénico. El polímero propilénico se selecciona de un copolímero aleatorio de propileno o un polipropileno

ES 2 774 917 T3

5 sindiotáctico. El copolímero aleatorio de propileno tiene un índice de fluidez de 25 dg/min y un módulo de flexión de 900 MPa. El copolímero aleatorio de propileno está disponible de Huntsman. El polipropileno sindiotáctico, disponible de Total Petrochemical, tiene un índice de fluidez de 12 dg/min y un módulo de flexión de 377 MPa. El copolímero de bloque estirénico es un copolímero de SEBS disponible de Kraton Polymer, Houston, EE. UU. y tiene un índice de fluidez de 18 dg/min, una dureza de 50 Shore A y un módulo a un 100 % de 1,5 MPa.

TABLA 1. Combinaciones de polímeros propilénicos con copolímero SEBS

	PP, %	Dureza en Shore A	Módulo de Young, MPa	E-100 %, MPa	E-300 %, MPa	ϵ , %	Máx. esfuerzo, MPa	Claridad
Copolímero aleatorio de propileno	0	58	3,7	1,5	1,0	640	6,30	Claro
	20	60	6,5	2,0	1,3	947	13,1	Claro
	30	66	9,3	2,6	1,9	805	12,8	Claro
	40	71	14,2	3,6	2,5	607	11,2	Claro
	50	81	35,5	6,1	3,3	479	11,0	Claro
	60	90	115,9	8,9	4,2	424	13,9	Transp.
	80	95	247,5	13,2	5,1	342	16,9	Transp.
Polipropileno sindiotáctico	0	58	3,7	1,5	1,0	640	6,3	Claro
	10	57	4,6	1,6	1,0	1100	14,5	Claro
	20	61	7,6	2,2	1,4	1052	14,2	Claro
	30	71	11,5	3,1	2,1	906	15,4	Claro
	40	77	17,4	4,2	2,5	900	18,6	Claro
	50	85	83,0	6,9	3,5	750	20,0	Claro
	60	92	109,0	8,2	4,1	620	19,0	Claro
	80	94	207,0	11,3	5,0	450	20,0	Claro

10 Cada una de las muestras presenta una claridad deseable, en particular, las combinaciones que tienen menos de un 60 % en peso de polímero propilénico. Además, las combinaciones que tienen polímero propilénico en un intervalo de un 20 % en peso a un 65 % en peso presentan propiedades deseables, tales como dureza y módulo de Young.

EJEMPLO comparativo 2

15 Las muestras de combinaciones de polímeros se preparan a partir de un polímero propilénico y un copolímero de bloque estirénico. El polímero propilénico se selecciona de un copolímero aleatorio de propileno o un polipropileno sindiotáctico. El copolímero aleatorio de propileno, disponible de Huntsman, tiene un índice de fluidez de 25 dg/min y un módulo de flexión de 900 MPa. El polipropileno sindiotáctico, disponible de Total Petrochemical, tiene un índice de fluidez de 12 dg/min y un módulo de flexión de 377 MPa. El copolímero de bloque estirénico es un copolímero de SEPS disponible de Kuraray Co. Ltd, Kurashiki, JP, bajo el nombre comercial Hybrar y tiene un índice de fluidez de 4 dg/min, una dureza de 64 Shore A y un módulo a un 100 % de 1,7 MPa.

TABLA 2. Combinaciones de polímero propilénico y copolímero de SEPS

25

	PP, %	Dureza en Shore A	Módulo de Young, MPa	E-100 %, MPa	E- MPa	ϵ , %	Máx. esfuerzo, MPa	Claridad
Copolímero aleatorio de propileno	0	52	5,5	1,6	1,0	1033	9,9	Claro
	20	68	10,4	2,4	1,4	1186	17,3	Claro
	40	85	27,9	4,7	2,5	1085	21,7	Claro
	50	89	63,6	7,0	3,7	700	21,0	Claro
	60	93	127,3	8,9	4,4	650	23,0	Transp.
	80	94	191,7	12,2	4,9	500	22,0	Transp.
Polipropileno sindiotáctico	0	52	5,5	1,6	1,0	1033	9,9	Claro
	20	65	8,3	2,1	1,2	1257	18,8	Claro
	40	80	27,6	4,6	2,5	1000	20,0	Claro
	50	89	60,8	6,1	3,2	850	20,5	Claro
	60	90	95,5	7,6	3,9	650	22,0	Claro

	80	93	182,1	10,1	4,5	500	20,6	Claro
--	----	----	-------	------	-----	-----	------	-------

Cada una de las muestras presenta una claridad deseable, en particular, las combinaciones que tienen menos de un 60 % en peso de polímero propilénico. Además, las combinaciones que tienen polímero propilénico en un intervalo de un 20 % en peso a un 65 % en peso presentan propiedades deseables, tales como dureza y módulo de Young.

5

EJEMPLO comparativo 3.

Las muestras de combinaciones de polímeros se preparan a partir de un polímero propilénico y un copolímero de bloque estirénico. El polímero propilénico se selecciona de un copolímero aleatorio de propileno o un polipropileno sindiotáctico. El copolímero aleatorio de propileno, disponible de Huntsman, tiene un índice de fluidez de 25 dg/min y un módulo de flexión de 900 MPa. El polipropileno sindiotáctico, disponible de Total Petrochemical, tiene un índice de fluidez de 12 dg/min y un módulo de flexión de 377 MPa. El copolímero de bloque estirénico es un copolímero de SEEPS disponible de Kuraray Co. Ltd, Kurashiki, JP, bajo el nombre comercial Hybrar y tiene un índice de fluidez de 2 dg/min, una dureza de 41 Shore A y un módulo a un 100 % de 0,6 MPa.

10

15

TABLA 3. Combinaciones de polímero propilénico y copolímero de SEEPS.

	PP, %	Dureza en Shore A	Módulo de Young, MPa	E-100 %, MPa	E-300 %, MPa	ε, %	Máx. esfuerzo, MPa	Claridad
Copolímero aleatorio de propileno	0	42	1,5	0,8	0,4	1408	9,0	Claro
	20	62	7,1	1,9	1,0	1256	11,7	Claro
	40	73	24,5	3,8	2,1	1079	17,1	Claro
	50	89	51,9	6,5	3,1	747	17,4	Claro
	60	92	96,4	8,5	4,0	610	19,3	Claro
	80	93	221,0	11,9	4,7	489	19,6	Transp.
Polipropileno sindiotáctico	0	42	1,5	0,8	0,4	1408	9,0	Claro
	20	61	7,6	2,1	1,1	1250	11,6	Claro
	40	80	20,9	3,9	2,0	1204	17,7	Claro
	50	85	42,0	5,6	2,8	840	18,0	Claro
	60	90	76,0	7,0	3,5	720	22,0	Claro
	80	93	191,5	10,7	4,7	550	21,0	Claro

Cada una de las muestras presenta una claridad deseable, en particular, las combinaciones que tienen menos de un 60 % en peso de polímero propilénico. Además, las combinaciones que tienen polímero propilénico en un intervalo de un 20 % en peso a un 65 % en peso presentan propiedades deseables, tales como dureza y módulo de Young.

20

EJEMPLO comparativo 4.

Las muestras de tubo monocapa se preparan a partir de una combinación de polímero propilénico y copolímero de bloque estirénico. Las combinaciones incluyen polímero propilénico y copolímero de bloque estirénico en una proporción de 70/30 a 50/50 de PP/copolímeros de bloque estirénico y tienen una dureza de aproximadamente 70 Shore A. Por ejemplo, el polímero propilénico tiene un índice de fluidez de 25 dg/min y un módulo de flexión de 900 MPa y está disponible de Huntsman. El copolímero de bloque estirénico tiene un índice de fluidez de 18 dg/min, una dureza de 52 Shore A y un módulo a un 100 % de 1,5 MPa. El copolímero de bloque estirénico está disponible de Kraton de Houston, Texas. La combinación se compone a través de una extrusora de doble husillo entrecruzado corrotacional, se enfría con un baño de agua y se corta en granzas. Las granzas resultantes se alimentan a una extrusora de único husillo, equipada con una boquilla de tubo. Se usa un husillo normal de 3 zonas. El perfil de temperatura se fija en 135 °C (275 °F), 182,2 °C (360 °F) y 198,9 °C (390 °F) para los tres segmentos de la extrusora. Las temperaturas del adaptador y boquilla se fijan en 193,3 °C (380 °F) y 176,7 °C (350 °F), respectivamente. La masa fundida polimérica que fluye fuera de la boquilla se descarga en un tanque con agua sumergido para su enfriamiento, donde el extrudido se congela en forma de tubo. Se combinan la presión de aire interna, la velocidad de husillo y la tasa de estiramiento para controlar las dimensiones del tubo y el grosor de la pared. Se obtienen tubos transparentes y flexibles con dimensiones de 0,64 cm (¼") para DI y 0,97 cm (3/8") para DE a través de los procedimientos de composición y extrusión anteriores.

25

30

35

40

Debido a la alta miscibilidad química entre el polímero propilénico y los copolímeros de bloque estirénico, se puede omitir el procedimiento de composición por doble husillo, lo que puede dar lugar a un ahorro de costes significativo en la fabricación de productos de tubos a partir de las combinaciones. Una combinación similar está formada usando un procedimiento sin composición por doble husillo. Las resinas se mezclan en un tambor giratorio durante 20 minutos.

45

Las mezclas se alimentan a una extrusora de único husillo para la extrusión de tubos. Se usa un husillo de único fileteado de paso cuadrado con un elemento de mezclado de flujo inverso en el extremo para potenciar los efectos de mezclado en la masa fundida de la combinación. Los tubos resultantes por medio de este procedimiento de combinación en seco y extrusión muestran el mismo nivel de transparencia que la combinación compuesta. Además, como se ilustra en la tabla 4, las propiedades mecánicas de tracción de los tubos fabricados a partir de estos dos procedimientos diferentes no son significativamente diferentes. La resistencia a la rotura, el módulo a un 100, 200, 300 y 400 % de alargamiento y alargamiento a la rotura son similares.

TABLA 4. Propiedades de las muestras compuestas y combinadas en seco.

	Módulo a un 100 %, kPa (psi)	Módulo a un 200%, kPa (psi)	Módulo a un 300%, kPa (psi)	Módulo a un 400%, kPa (psi)	Resistencia a la tracción, kPa (psi)	Alargamiento a la tracción, %
Compuestas	2284 ± 290 (331 ± 42)	1801 ± 262 (261 ± 38)	1753 ± 283 (254 ± 41)	1656 ± 283 (240 ± 41)	12668 ± 828 (1836 ± 120)	723 ± 90
Combinadas en seco	2919 ± 690 (423 ± 100)	1863 ± 331 (270 ± 48)	1566 ± 255 (227 ± 37)	1484 ± 269 (215 ± 39)	13883 ± 1677 (2012 ± 243)	798 ± 180

EJEMPLO 1.

El tubo de dos capas está formado coextruyendo dos capas. Una capa incluye una combinación de polímero propilénico y copolímero de bloque estirénico y una segunda capa incluye material de poliolefina.

Para fabricar el tubo de dos capas, se conectaron dos extrusoras de único husillo a una boquilla de tubo de 2 capas de Genca. Una combinación compuesta por doble husillo de polímero propilénico y copolímeros de bloque estirénico se alimenta a una extrusora y la resina de poliolefina se alimenta a otra extrusora. Se controla el grosor de las capas de revestimiento y recubrimiento ajustando las velocidades de husillo y tasa de estiramiento. Se extruye el tubo de dos capas con la formulación del EJEMPLO comparativo 4, que es el material de recubrimiento. Un material de poliolefina se coextruye como material de revestimiento. Los perfiles de temperatura típicos y las condiciones de funcionamiento se dan en la tabla 5. Se preparan tubos de dos capas lisos y transparentes de 0,64 cm x 0,97 cm (¼" x 3/8") con un revestimiento de 0,2032 mm (8 mil) a una velocidad de línea menor de 6,1 m/min (20 pies/min). Se observa una grave fractura de fusión cuando se extruyen materiales de revestimiento particulares a velocidades mayores de 6,1 m/min (20 pies/min), dando como resultado una apariencia similar a piel de tiburón en la superficie del revestimiento. Se ha descubierto que añadir 500-1000 ppm de coadyuvante tecnológico basado en fluorocarbono a la resina del revestimiento resuelve completamente el problema de la piel de tiburón, incluso si la coextrusión se hace funcionar a velocidades mayores de 6,1 m/min (20 pies/min).

TABLA 5. Temperaturas de la extrusora

Extrusora	Velocidad de husillo, rpm	Temp. de la boquilla, °C (°F)	Temp. del adaptador, °C (°F)	Temp. de la abrazadera, °C (°F)	Temp. de zona 3, °C (°F)	Temp. de zona 2, °C (°F)	Temp. de zona 1, °C (°F)
Capa interior	20	176,7 (350)	173,9 (345)	196,1 (385)	198,9 (390)	182,2 (360)	135 (275)
Capa de recubrimiento	60	--	--	196,1 (385)	198,9 (390)	182,2 (360)	135 (275)

EJEMPLO comparativo 5.

De acuerdo con el ejemplo comparativo 4, el tubo monocapa está formado a partir de varias combinaciones. De acuerdo con el ejemplo 5, el tubo de dos capas está formado a partir de varias combinaciones y materiales de poliolefina. Estas muestras se comparan con muestras de tubos flexibles de PVC con un revestimiento de poliuretano termoplástico (PVC/TPU), Tygon 2001, Tygon 2075, Tygonprene XL-60, un tubo de TPU-2 % azul (Estane 58070), SEBS 2645 (un tubo formado de Evoprene G 291-75) y C-Flex R70-374. Los tubos de PVC/TPU, Tygon 2001, Tygon 2075, Tygonprene XL-60 y C-Flex R70-374 son productos de tubos disponibles comercialmente de Saint-Gobain Performance Plastics. Los tubos de TPU-2 % azul y SEBS 2645 están fabricados de resinas o compuestos disponibles comercialmente.

La muestra comparativa 1 es un tubo monocapa formado de una combinación de un polímero propilénico y un material de poliolefina. El polímero propilénico incluye un polipropileno sindiotáctico disponible de Total Petrochemical, que tiene un índice de fluidez de 12 dg/min y un módulo de flexión de 377 MPa. Además, la combinación incluye un material de poliolefina disponible de Exxon Mobil Chemicals que tiene un índice de fluidez de 3 dg/min y un módulo de flexión de 11,4 MPa. La combinación incluye un 90 % en peso de la resina de poliolefina y un 10 % en peso del polipropileno sindiotáctico.

ES 2 774 917 T3

- 5 La muestra comparativa 2 es un tubo monocapa formado de una combinación de un polímero propilénico y un material de poliolefina. El polímero propilénico incluye un copolímero aleatorio de propileno disponible de Huntsman, que tiene un índice de fluidez de 25 dg/min y un módulo de flexión de 900 MPa. Además, la combinación incluye un material de poliolefina disponible de Exxon Mobil Chemicals que tiene un índice de fluidez de 3 dg/min y un módulo de flexión de 11,4 MPa. La combinación incluye un 90 % en peso de la resina de poliolefina y un 10 % en peso del copolímero aleatorio de propileno.
- 10 La muestra comparativa 3 es un tubo monocapa formado de una combinación de polímero propilénico y copolímero de bloque estirénico. El polímero propilénico incluye un copolímero aleatorio de propileno disponible de Huntsman, que tiene un índice de fluidez de 25 dg/min y un módulo de flexión de 900 MPa. Además, la combinación incluye un copolímero de bloque estirénico de SEBS disponible de Kraton que tiene un índice de fluidez de 18 dg/min, una dureza de 52 Shore A y un módulo de flexión de 1,5 MPa. La combinación incluye un 70 % en peso del copolímero de bloque estirénico y un 30 % en peso del polímero propilénico y está libre de coadyuvantes tecnológicos y plastificantes.
- 15 La muestra comparativa 4 es un tubo monocapa formado de una combinación de polímero propilénico y copolímero de bloque estirénico. El polímero propilénico incluye un copolímero aleatorio de propileno disponible de Huntsman, que tiene un índice de fluidez de 25 dg/min y un módulo de flexión de 900 MPa. Además, la combinación incluye un copolímero de bloque estirénico de SEBS disponible de Kraton que tiene un índice de fluidez de 18 dg/min, una dureza de 52 Shore A y un módulo de flexión de 1,5 MPa. La combinación incluye un 60 % en peso del copolímero de bloque estirénico y un 40 % en peso del polímero propilénico y está libre de coadyuvantes tecnológicos y plastificantes.
- 20 La muestra comparativa 5 es un tubo monocapa formado de una combinación de polímero propilénico y copolímero de bloque estirénico. El polímero propilénico incluye un copolímero aleatorio de propileno disponible de Huntsman, que tiene un índice de fluidez de 25 dg/min y un módulo de flexión de 900 MPa. Además, la combinación incluye un copolímero de bloque estirénico de SEPS disponible de Kraton que tiene un índice de fluidez de 4 dg/min, una dureza de 64 Shore A y un módulo de flexión de 1,7 MPa. La combinación incluye un 70 % en peso del copolímero de bloque estirénico y un 30 % en peso del polímero propilénico y está libre de coadyuvantes tecnológicos y plastificantes.
- 25 La muestra comparativa 6 es un tubo monocapa formado de una combinación de polímero propilénico y copolímero de bloque estirénico. El polímero propilénico incluye un copolímero aleatorio de propileno disponible de Huntsman, que tiene un índice de fluidez de 25 dg/min y un módulo de flexión de 900 MPa. Además, la combinación incluye un copolímero de bloque estirénico de SEEPS disponible de Kraton que tiene un índice de fluidez de 2 dg/min, una dureza de 41 Shore A y un módulo de flexión de 0,6 MPa. La combinación incluye un 70 % en peso del copolímero de bloque estirénico y un 30 % en peso del polímero propilénico y está libre de coadyuvantes tecnológicos y plastificantes.
- 30 La muestra 1 es un tubo de dos capas que incluye la combinación de la muestra comparativa 3 como una capa de recubrimiento y un material de poliolefina como revestimiento interior. El material de poliolefina es un material de polipropileno disponible de Basell, que tiene un índice de fluidez de 6 dg/min y un módulo de flexión de 130 MPa.
- 35 La muestra 2 es un tubo de dos capas que incluye la combinación de la muestra comparativa 3 como una capa de recubrimiento y un material de poliolefina como revestimiento interior. El material de poliolefina está disponible de DOW Chemical bajo el nombre comercial Affinity™ y tiene un índice de fluidez de 3 dg/min y un módulo de flexión de 108 MPa.
- 40 La muestra 3 es un tubo de dos capas que incluye la combinación de la muestra comparativa 5 como una capa de recubrimiento y un material de poliolefina como revestimiento interior. El material de poliolefina es un material metalocénico basado en polipropileno que tiene un índice de fluidez de 25 dg/min y un módulo de flexión de 110 MPa.
- 45 La muestra 4 es un tubo de dos capas que incluye la combinación de la muestra comparativa 6 como una capa de recubrimiento y un material de poliolefina como revestimiento interior. El material de poliolefina es un material metalocénico basado en polipropileno que tiene un índice de fluidez de 25 dg/min y un módulo de flexión de 110 MPa.
- 50 Las muestras 1, 2, 3 y 4 están formadas de acuerdo con el procedimiento divulgado en el ejemplo 1. Las muestras comparativas 1-6 están formadas usando el procedimiento divulgado en relación con el ejemplo comparativo 4.
- 55 Para evaluar el rendimiento del tubo monocapa y de dos capas, se realizan las siguientes pruebas en las muestras de tubos: retención de accesorios a temperatura ambiente y a 65 °C, resistencia al retorcimiento, claridad, amortiguación mecánica a temperatura ambiente, temperatura de transición vítrea y módulo de almacenamiento a temperaturas elevadas. En la prueba de retención de accesorios, se somete a prueba la fuerza de retención para cada tubo en cuatro tipos de conectores con estrías y cónicos, incluyendo un conector con 2 estrías, un conector con 3 estrías, un conector con 4 estrías de tipo 1 y un conector con 4 estrías de tipo 2 de construcción plástica para tubos con DI de 0,64 cm (1/4"). En particular, el accesorio con 2 estrías tiene una longitud de la porción con estrías de 1,64 cm (0,645"), diámetro interior de 0,44 cm (0,175") y diámetro exterior (el diámetro más grande de la pieza con estrías) de 0,85 cm (0,335"). El accesorio con 3 estrías tiene una longitud de la porción con estrías de 1,96 cm (0,770"), un diámetro interior de 0,44 cm (0,175") y un diámetro exterior (el diámetro más grande de la pieza con estrías) de 0,79 cm (0,310"). El accesorio de tipo 1 con 4 estrías tiene una longitud de la pieza con estrías de 3,43 cm (1,350"), un diámetro interior de
- 60
- 65

0,48 cm (0,190") y un diámetro exterior (el diámetro más grande de la pieza con estrías) de 0,85 cm (0,355"). El accesorio de tipo 2 con 4 estrías tiene una longitud de la pieza con estrías de 2,41 cm (0,950"), un diámetro interior de 0,44 cm (0,175") y un diámetro exterior (el diámetro más grande de la pieza con estrías) de 0,85 cm (0,355"). Las muestras de tubos se introducen manualmente en los accesorios y se someten a prueba en un aparato de pruebas de tracción de Instron para determinar la máxima fuerza de retención de accesorios antes de separar el tubo del conector. La fuerza se registra en Newton (libra de fuerza (lb_f)) y se usa como un indicador de la capacidad de retención de accesorios del tubo flexible. Se somete a prueba la fuerza de retención de accesorios para tubos tanto a temperatura ambiente como a 65 °C. Como se ilustra en la tabla 6, la mayoría de las muestras 1-10 presentan una fuerza de retención de accesorios de al menos 113,2 N (25 lb_f) a temperatura ambiente y las muestras particulares presentan una fuerza de retención de accesorios de al menos 66,6 N (15 lb_f) a 65 °C.

Tabla 6. Fuerza de retención para muestras

Información sobre la muestra		Fuerza de retención de accesorios a 25 °C con diferentes conectores				Fuerza de retención de accesorios a 65 °C con diferentes conectores			
Categoría	Tubo	con 3 estrías	con 2 estrías	con 4 estrías, de tipo 1	con 4 estrías, de tipo 2	con 3 estrías	con 2 estrías	con 4 estrías, de tipo 1	con 4 estrías, de tipo 2
Tubo monocapa	PVC/TPU	24,0	33,4	82,1	65,8	11,6	17,3	47,6	28,6
	Tygon 2001	11,4	15,0	49,4	30,4	-	-	-	-
	Tygon 2075	12,9	8,8	20,3	16,9	2,2	1,7	5,7	6,6
	Tygonprene XL-60	14,6	19,2	35,3	27,2	-	-	-	-
	TPU-2 % azul	23,5	35,2	61,2	51,5	11,5	15,3	37,4	25,6
	SEBS 2645	25,9	25,7	42,7	38,3	11,2	13,7	24,1	29,6
	C-Flex R70-374	17,4	16,0	29,0	23,5	-	-	-	-
	Muestra comparativa 1	28,7	28,1	50,6	32,2	-	-	-	-
	Muestra comparativa 2	23,6	31,0	48,1	36,6	4,5	4,2	6,5	5,1
	Muestra comparativa 3	42,1	43,8	55,7	48,7	20,9	14,7	20,7	18,2
	Muestra comparativa 4	40,5	38,0	68,9	60,3	27,1	18,7	25,8	24,6
	Muestra comparativa 5	33,9	42,1	52,1	44,0	17,2	15,6	16,8	16,4
Muestra comparativa 6	32,1	40,5	47,8	39,5	15,5	13,0	15,7	16,0	
Tubo de dos capas	Muestra 1	27,5	31,6	45,5	40,4	19,4	21,7	24,7	17,1
	Muestra 2	29,2	30,8	45,2	33,6	20,6	18,5	20,5	19,5
	Muestra 3	27,8	38,6	48,4	44,1	16,9	12,2	18,4	15,2
	Muestra 4	17,4	30,3	47,7	45,2	16,1	13,7	15,3	16,7

Se evalúa la resistencia al retorcimiento midiendo el mínimo radio de curvatura (MBR) del tubo antes de su retorcimiento. Se sostiene un tubo por sus dos extremos y se ata en bucles. El radio del bucle más pequeño que se puede atar en el tubo sin retorcimiento es el MBR del tubo. Un MBR más pequeño implica una mayor resistencia al retorcimiento. La claridad de los tubos se comprueba visualmente y se clasifica en cuatro niveles de claridad: claros, translúcido, turbios y opacos. Se usa una prueba de análisis mecánico dinámico (DMA) para determinar la temperatura de transición vítrea, la amortiguación mecánica y el módulo de almacenamiento (elástico) del tubo. Específicamente, la capacidad de amortiguación mecánica de un tubo se relaciona con el valor de la tangente de pérdida dado por la prueba de DMA. El módulo de almacenamiento del material de tubo sugiere cuán rígido y elástico es el tubo a una temperatura de medición dada.

La tabla 7 ilustra los valores de otras propiedades, incluyendo dureza, claridad, resistencia al retorcimiento, capacidad de amortiguación y temperatura de transición vítrea. La dureza de cada muestra y de las muestras comparativas está en un intervalo de 60 Shore A a 80 Shore A, teniendo muchas muestras una dureza de aproximadamente 70 Shore A. Los tubos son claros y transparentes, excepto por el tubo de SEBS 2645 y las muestras 1 y 2. La mayoría de los tubos tienen una resistencia al retorcimiento similar a la de los tubos de PVC flexible/TPU. En particular, el MBR es de menos de 2,54 cm (1,0 pulgadas).

Con respecto a la capacidad de amortiguación a temperatura ambiente, el tubo de PVC flexible tiene un valor de la tangente de pérdida de 0,41. Cada una de las muestras 1-10 presenta un valor de la tangente de pérdida ($\tan\delta$) mayor de 0,1. En particular, las muestras 5 y 9 presentan un valor de la tangente de pérdida no menor de 0,4. Otras muestras tienen un valor de la tangente de pérdida en el intervalo de 0,15-0,2, que no es tan bueno como PVC flexible en la amortiguación, pero mejor que otros tubos flexibles disponibles comercialmente.

Las temperaturas de transición vítrea de las muestras 1-10 están en el intervalo de -20 °C a 15 °C. Las temperaturas de transición vítrea de las muestras 1-10 no son tan bajas como las de los materiales basados en poliolefina, pero son menores que el PVC flexible, lo que indica suficiente resistencia al impacto y rendimiento mecánico a baja temperatura de los tubos.

TABLA 7. Propiedades de las muestras.

Categoría	Tubo	Dureza en Shore A	Claridad	MBR, cm (pulgadas)	Tan δ - 25 °C	Módulo de almacenamiento a 90 °C, MPa	Tg, °C
Tubo monocapa	PVC/TPU	68,0	Claro	2,06 (0,81)	0,41	3,9	18,9
	Tygon 2001	70,0	Claro	2,90 (1,14)	0,091	5,9	-21
	Tygon 2075	72,0	Claro	1,85 0,73	0,05	1,7	-29
	Tygonprene XL-60	60,0	Claro	2,34 (0,92)	0,094	5,5	-50
	TPU-2 % azul	72,0	Claro	2,26 (0,89)	0,072	9,3	-34
	SEBS 2645	80,0	Opaco	2,49 (0,98)	0,088	16,8	-50
	C-Flex R70-374	60,0	Claro	2,03 (0,8)	0,11	5,1	<-50
	Muestra comparativa 1	75,0	Turbio	2,11 (0,83)	0,1	7,3	-14,7
	Muestra comparativa 2	76,0	Turbio	2,26 (0,89)	0,098	9,4	-12,8
	Muestra comparativa 3	70,0	Claro	2,24 (0,88)	0,18	9,7	-16,6
	Muestra comparativa 4	75,0	Claro	3,35 (1,32)	0,144	29,4	-17,8
	Muestra comparativa 5	70,0	Claro	1,96 (0,77)	0,44	8,9	13,98
Muestra comparativa 6	70,0	Claro	2,16 (0,85)	0,18	8,6	-7,15	
Tubo de dos capas	Muestra 1	70,0	Claro	2,03 (0,80)	0,13	9,8	-20,54
	Muestra 2	70,0	Claro	2,13 (0,84)	0,135	9,7	-20,45
	Muestra 3	70,0	Claro	2,01 (0,79)	0,4	9,0	12,1
	Muestra 4	70,0	Claro	2,11 (0,83)	0,18	8,7	-10

15 EJEMPLO comparativo 6.

Para someter a prueba la estabilidad frente a UV de los materiales poliméricos para usos al aire libre, se disponen placas moldeadas en un aparato de pruebas QUV equipado con lámparas UVA-340 y exposición a radiación UV a una irradiación intensificada de 1,14 w/m²/nm a 340 nm durante hasta 1000 h. Se somete a prueba y comparan las propiedades mecánicas y el índice de amarilleamiento del material antes y después de la exposición a UV. Para los materiales que sean adecuados para usos al aire libre, las propiedades mecánicas, que incluyen resistencia a la tracción, alargamiento, módulo a un 100 % de distensión y módulo a un 300 % de distensión, no deben cambiar en más de un 25 %, mientras que los cambios en el índice de amarilleamiento del material no deben sobrepasar un 20 %.

20

TABLA 8. Resultados de las pruebas de combinaciones de PP/copolímero de bloque estirénico estabilizadas frente a UV

Materias primas	Formulaciones de combinaciones estabilizadas frente a UV					
	341-36-4	341-38-2	341-38-3	341-38-4	341-52-1	314-52-2
SEPS	70	70	70	70	70	70
r-PP	30	30	30	30	30	30
Tinuvin 326		0,2			0,2	0,3
Tinuvin 783					0,2	0,3
Tinuvin 791		0,2				
Cyasorb THT 4801			0,3			
Cyasorb THT 4611				0,3		
GICS-8948 azul	3	3	3	3	3	3
Propiedades físicas	Cambio porcentual después de 1000 h de exposición a QUV					
Resistencia a la tracción	-59,1 %	-21,7 %	-70,4 %	-49,7 %	-6,7 %	-17,8 %
Alarg. %	-28,2 %	-5,7 %	-50,2 %	-27,7 %	-0,5 %	-5,5 %
Módulo a un 100 %	-14,0 %	6,7 %	-2,7 %	-1,1 %	6,1 %	2,8 %
Módulo a un 300 %	-21,3 %	-2,1 %	-15,5 %	-10,1 %	0,4 %	-3,7 %
Índice de amarilleamiento	-53,1 %	-4,3 %	-16,7 %	-16,1 %	-15,8 %	-2,3 %

5 La tabla 8 ilustra diversos aditivos UV en una combinación de rPP y copolímero de bloque estirénico, que también está pigmentada en un color azul. Sin añadir aditivos UV, la combinación rPP/SEPS pierde más de un 25 % en resistencia y alargamiento a la tracción. El índice de amarilleamiento de la combinación también cambia en más de un 50 %. Por lo tanto, la combinación libre de aditivos UV no es adecuada para su uso en aplicaciones al aire libre a largo plazo.

10 Otras muestras incluyen dos tipos de aditivos UV, un absorbente UV y un estabilizante de luz de amina impedida estéricamente (HALS). Como se enumera en la tabla 8, Tinuvin 326 es un absorbente UV basado en benzotriazol producido por Ciba; Tinuvin 783 es una mezcla patentada de estabilizantes oligoméricos de amina impedida estéricamente producida por Ciba; y Tinuvin 791 es otra mezcla patentada de estabilizantes oligoméricos de amina impedida estéricamente producida por Ciba. Los aditivos UV Cyasorb son envases de aditivos formulados de forma patentada proporcionados por Cytec Industries. La tabla 8 ilustra que la adición de absorbente de UV de benzotriazol y de HALS simultáneamente, cada uno a una concentración de un 0,2 a un 0,3 % en peso, puede proteger eficazmente a la combinación de rPP/SEPS de la degradación UV y hacerla adecuada para aplicaciones al aire libre.

EJEMPLO comparativo 7

20 Se añaden aditivos antimicrobianos basados en plata a una concentración de un 0,5 a un 2 % en peso en una capa de revestimiento basado en poliolefina, que es la trayectoria del líquido del tubo multicapa, para proteger a la trayectoria del líquido del tubo de los efectos de ensuciamiento con bacterias, hongos, moho, etc. y otros microbios. Por ejemplo, se añade antimicrobiano AlphaSan® basado en un 1 % de plata de Milliken a una resina de poliolefina. Las pruebas de eficacia antimicrobiana en la muestra realizadas en los laboratorios de pruebas antimicrobianas de acuerdo con el procedimiento prescrito en ASTM E 2149 muestran una tasa de mortalidad mayor de > 99,9 % frente al microorganismo de *S. aureus* 6538.

Ejemplo comparativo 8/EJEMPLO 2

30 También se pueden usar tubos monocapa o multicapa fabricados a partir de combinaciones de rPP/copolímeros de bloque estirénico como tubo de bombeo peristáltico. Se usa una bomba peristáltica rotacional Masterflex® proporcionada por Cole Palmer para realizar pruebas sobre la vida útil de bombeo. Las muestras de tubos de ¼" para DE y 3/8" para DI se someten a prueba a 600 rpm usando una altura de bomba estándar hasta que se detecte una fuga. Se comparan la vida útil de bombeo de un tubo monocapa (muestra comparativa 3) y un tubo multicapa (muestra 1) con respecto a un tubo de bombeo de f-PVC comercial vendido por Saint-Gobain con el nombre comercial Tygon® R3603. Como se ilustra en la siguiente tabla, tanto el tubo monocapa como multicapa muestran una vida útil de bombeo similar o más larga que el tubo de f-PVC.

TABLA 9. Vida útil de bomba

DI del tubo	Vida útil de bomba, h	DE, h
Muestra comparativa 3	51,8	3,9
Muestra 1	90,5	57,3

ES 2 774 917 T3

DI del tubo	Vida útil de bomba, h	DE, h
Tygon R3603	46,1	2,9

La vida útil de bomba se define como la vida útil de bomba promedio para un tubo sometida a prueba como se describe anteriormente en el ejemplo COMPARATIVO 8/ejemplo 2. El presente tubo tiene una vida útil de bomba de al menos 50 horas, tal como de al menos 60 horas, de al menos 70 horas, o incluso de al menos 80 horas. Como se ilustra anteriormente, la vida útil de bomba puede ser de al menos 90 horas.

5

REIVINDICACIONES

1. Un tubo flexible que comprende:
 - 5 una primera capa que comprende un material de poliolefina que tiene un módulo de flexión no mayor de 150 MPa, determinado de acuerdo con ASTM D 790; y
 - una segunda capa unida directamente a y en contacto directo con la primera capa, comprendiendo la segunda capa una combinación de polímero propilénico y copolímero de bloque estirénico.
- 10 2. El tubo flexible de la reivindicación 1, en el que el módulo de flexión no es mayor de 120 MPa, determinado de acuerdo con ASTM D 790.
- 15 3. El tubo flexible de la reivindicación 1, en el que la combinación comprende de un 10 % en peso a un 80 % en peso del polímero propilénico.
4. El tubo flexible de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la combinación incluye además un aditivo UV en un intervalo de un 0,1 % en peso a un 1 % en peso.
- 20 5. El tubo flexible de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la combinación presenta un valor de la tangente de pérdida ($\tan\delta$) a 25 °C de al menos 0,1, determinado a 1 Hz con la prueba de análisis mecánico dinámico (DMA).
- 25 6. El tubo flexible de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la primera capa forma de un 5 % a un 20 % del grosor del tubo flexible.
7. El tubo flexible de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el tubo flexible tiene un grosor promedio no mayor de 6,35 mm (250 mil).
- 30 8. El tubo flexible de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el tubo flexible tiene un grosor promedio de al menos 0,508 mm (20 mil).
9. El tubo flexible de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la combinación tiene una dureza en un intervalo de 40 shore A a 90 Shore A.
- 35 10. El tubo flexible de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la combinación tiene un módulo de almacenamiento a 90 °C de al menos 5 MPa, determinado por análisis mecánico dinámico (DMA) a 1 Hz.
- 40 11. Un procedimiento de formación de un tubo flexible, comprendiendo el procedimiento:
 - extruir una primera capa que comprende poliolefina, teniendo la primera capa un módulo de flexión no mayor de 150 MPa, determinado de acuerdo con ASTM D 790; y
 - 45 coextruir con la primera capa una segunda capa que está en contacto directamente con y unida directamente a la primera capa, comprendiendo la segunda capa una combinación de polímero propilénico y copolímero de bloque estirénico.
- 50 12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que la poliolefina tiene un índice de fluidez de 1 a 30 dg/min, determinado de acuerdo con ASTM D1238 a una temperatura de 230 °C y una carga de 2,16 kg.
13. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12, en el que el polímero propilénico tiene un índice de fluidez en el intervalo de 0,1 dg/min a 35 dg/min, determinado de acuerdo con ASTM D1238 a una temperatura de 230°C y un carga de 2,16 kg.
- 55 14. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que el copolímero de bloque estirénico tiene un índice de fluidez de al menos 0,5 dg/min, determinado de acuerdo con ASTM D1238 a una temperatura de 230 °C y una carga de 2,16 kg.

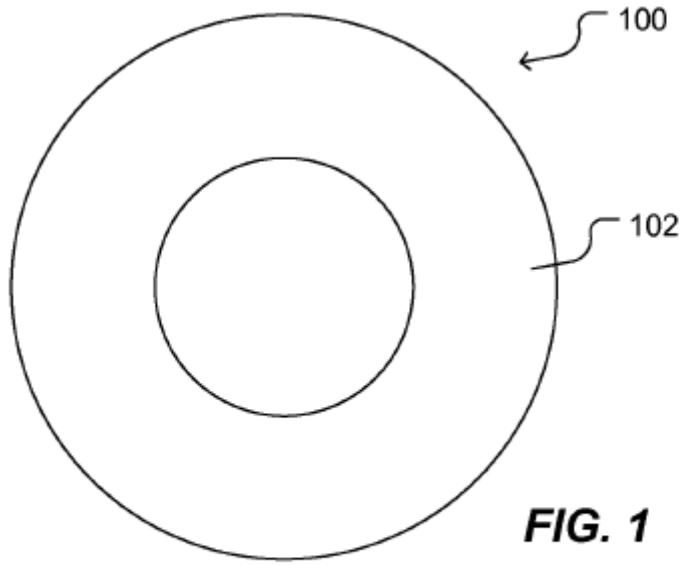


FIG. 1

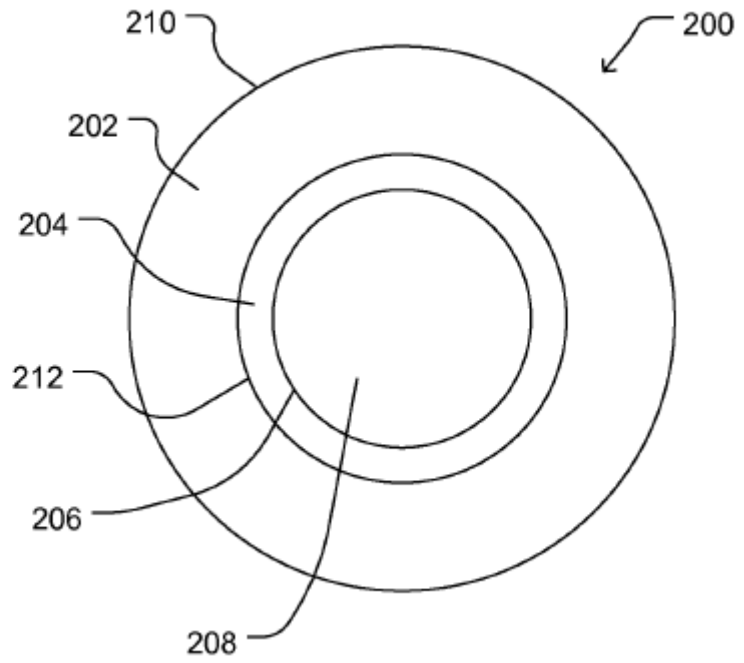


FIG. 2