



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 338 487**

51 Int. Cl.:  
**C08G 69/00** (2006.01)  
**F16L 58/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07788158 .9**  
96 Fecha de presentación : **02.08.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2052010**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.04.2009**

54 Título: **Utilización de una pieza moldeada, obtenida a partir de una masa de moldeo de poliamida, como revestimiento interno para una conducción tubular.**

30 Prioridad: **14.08.2006 DE 10 2006 038 108**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**07.05.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**07.05.2010**

73 Titular/es: **Evonik Degussa GmbH**  
**Rellinghauser Strasse 1-11**  
**45128 Essen, DE**

72 Inventor/es: **Dowe, Andreas;**  
**Göring, Rainer y**  
**Baron, Christian**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 338 487 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).

# ES 2 338 487 T3

## DESCRIPCIÓN

Utilización de una pieza moldeada, obtenida a partir de una masa de moldeo de poliamida, como revestimiento interno para una conducción tubular.

El invento se refiere a la utilización de un revestimiento interno (en inglés inliner) a base de una masa de moldeo de poliamida que se especifica con más detalle, para tubos o canales (que en lo sucesivo se designan como "conducciones tubulares") sirviendo los tubos o canales para el transporte de calor a distancia, de agua fresca, de aguas residuales, de gases o de medios similares.

Las conducciones para calor a distancia, agua fresca, aguas residuales o gases, o las conducciones o respectivamente los tubos o canales que transportan otros medios, tienen un limitado período de tiempo de servicio. Las conducciones colocadas hace mucho tiempo son por lo tanto con frecuencia defectuosas, de manera tal que p.ej. un agua residual puede salir y penetrar dentro del agua subterránea circundante, o un agua subterránea situada junto a ellas puede entrar en los tubos para aguas residuales. Son motivo de esto, por un lado, los daños progresivos por corrosión y, por otro lado, la creciente carga mecánica, tal como puede aparecer por medio de vibraciones del tráfico, de una carga por compresión o movimientos de la corteza terrestre en el marco de unas medidas técnicas realizadas en obras públicas o en regiones mineras. Los tubos o respectivamente canales, que entran en cuestión, están situados en una profundidad de alrededor de 1 m o más dentro del terreno, de manera tal que un recambio de los tubos o canales a lo largo de toda la longitud sería posible solamente con un considerable gasto. Existe por lo tanto una necesidad de procedimientos de saneamiento, con los cuales se puedan sanear de un modo barato las conducciones defectuosas de las redes de abastecimiento y de evacuación.

En un conocido procedimiento de renovación del revestimiento, un largo tramo de tubería a base de tubos de un material sintético conjuntamente soldados, p.ej. hechos a partir de un polietileno, se introduce en el segmento de canal dañado. Puesto que los tubos son poco flexibles, se necesitan para ello unas zanjas de gran tamaño.

En el caso de la denominada renovación de revestimientos de tubos cortos, unos cortos tubos de material sintético, con una longitud de desde aproximadamente 0,5 m hasta como máximo 1 m, se enchufan en unas cajas de canal normalizadas presentes y desde una de estas cajas de canal se hacen entrar o introducen en el segmento de canal que ha de ser saneado (documento de patente alemana DE-C 34 13 294).

En el documento de solicitud de patente alemana DE-A 27 04 438 se propuso sanear tubos de canales mediante el recurso de que en el interior del tubo de desagüe se introduce una conducción tubular flexible de polietileno, cuyo diámetro exterior es menor que el diámetro interior del tubo de desagüe, siendo dispuesta la conducción tubular flexible a una cierta distancia con respecto del tubo de desagüe, mediando formación de un espacio anular. En el caso de este procedimiento, el espacio anular es rellenado con una masa de relleno endurecible de baja viscosidad, utilizándose como masa de relleno por ejemplo un cemento de magnesio.

A partir de los documentos de solicitudes de patentes internacionales WO 93/21398 y WO 93/21399 se conocen unos sistemas de renovación de revestimientos, en cada caso con dos revestimientos internos que se componen de un polietileno. El revestimiento interno del interior está provisto de unos botones, que sirven como elementos distanciadores.

Además, el documento WO 96/06298 enseña introducir un revestimiento interno que está provisto de unos elementos distanciadores, hecho a base de un polietileno o polipropileno, dentro de las conducciones tubulares, o respectivamente de los tubos, que se han de sanear, y rellenar el espacio intermedio luego con una masa endurecible o respectivamente con un material sintético endurecible. Para el mejoramiento de la adhesión de este material sintético sobre el revestimiento interno, se recomienda una imprimación.

A partir del documento WO 00/40887 se conoce un sistema de conducción tubular con una función de estanqueización controlada, que comprende un tubo estanco a los fluidos, rígido inherentemente, y un revestimiento interno de control flexible, ambos de los cuales se componen de un polietileno y en el cual el revestimiento interno de control contiene adicionalmente una barrera contra la permeación para hidrocarburos, en forma de una lámina de aluminio. Sin embargo, tales sistemas son costosos en su producción.

Los revestimientos internos a base de un polietileno, que predominan en el estado de la técnica, poseen una serie de desventajas. Así, por ejemplo, su comportamiento de hinchamiento y difusión es malo, en particular cuando se transportan líquidos orgánicos, tales como un petróleo crudo, productos petroquímicos o un agua residual que contenga líquidos orgánicos, tales como p.ej. disolventes. El comportamiento de difusión es desventajoso también en el caso de conducciones para gases. Un polietileno es además de ello sensible a la grietas de tensión, p.ej. al entrar en contacto con agentes tensioactivos, así como sensible a la formación de muescas. Además de esto un polietileno sin ningún tratamiento previo costoso no tiene ninguna suficiente capacidad de adhesión frente a los materiales sintéticos endurecibles, que se utilizan para el relleno del espacio anular. Además de esto, al realizarse el endurecimiento del material de relleno, p.ej. en el caso de resinas de PU (poliuretanos), se puede llegar a unas puntas de temperaturas, que dejan al revestimiento interno reblandecerse demasiado grandemente, de manera tal que resultan unos abombamientos hacia el interior. A causa del bajo punto de reblandecimiento y de la defectuosa estabilidad de un polietileno frente a

## ES 2 338 487 T3

los medios, los revestimientos internos a base de este material se pueden emplear solamente a unas temperaturas de funcionamiento hasta de como máximo 65°C.

5 Otra solución técnica distinta se describe por ejemplo en el documento DE-C 23 62 784. Allí se divulga un sistema, en el cual una manguera a base de un velo, que está revestida por una cara con un material sintético, es impregnada de antemano con una resina y con un agente endurecedor, de tal manera que ella, después de la introducción en la conducción tubular que se ha de sanear según el procedimiento de rebatimiento y después del apriete junto a la pared tubular mediante una presión de agua, se endurece por calentamiento del sistema y de esta manera constituye un nuevo sistema de conducciones con una pared tubular rígida. Puesto que el sistema de resina y de agente endurecedor en el velo de soporte tiene solamente un limitado período de tiempo de elaboración (período de tiempo de vida útil), la impregnación, el transporte hasta el sitio de la obra (eventualmente dentro de vagones frigoríficos) y la introducción se deben de efectuar dentro de un intervalo de tiempo relativamente corto. Este procedimiento, además de ello, es aplicable de manera satisfactoria solamente para unos tubos que se han de sanear, que no tienen ni grandes grietas ni agujeros, puesto que a través de éstas/os la resina puede salir antes del endurecimiento total.

15 Hace algún tiempo se emplean a modo de ensayo unos revestimientos internos a base de una poliamida en el sector de mar adentro en tubos de acero, con los cuales se transporta un petróleo crudo o un gas en bruto (J. Mason, Oil & Gas Journal, 18 de Octubre de 1999, páginas 76-82). Este empleo se limita sin embargo solamente a tubos con unos pequeños diámetros interiores. Ciertamente, una poliamida sería aquí un apropiado material de revestimiento interno, pero unos tubos de grandes dimensiones a base de una poliamida con una calidad suficiente no se pueden producir por extrusión. En el caso de la extrusión de tubos de grandes dimensiones, en efecto, entre otras cosas debido a la fuerza de la gravitación, después de la salida desde la herramienta se puede llegar a diversas dificultades. Un pandeo de la manguera saliente a base de una masa fundida es aquí una señal visible de una baja viscosidad de la masa fundida. La fuerza de la gravedad conduce a un desplazamiento de los espesores de pared, de manera tal que puede aparecer una distribución irregular del espesor de pared del tubo. La rigidez de las masas fundidas de las poliamidas habituales no es suficiente como para poder producir la deseada forma geométrica de una manera técnica, rentable, mantenedora de las dimensiones y confiable. Una baja rigidez de la masa fundida conduce, además de esto, a un transcurso inestable e inquieto de la extrusión, que puede exteriorizarse en el hecho de que el cordón de masa fundida entra de un modo inquieto en la unidad de calibración. Esto puede conducir a trastornos de la producción. Si la manguera de masa fundida, después de haber abandonado la boquilla, posee por el contrario una alta rigidez de la masa fundida, ella se mueve de una manera manifiestamente más estable y es más insensible frente a influencias externas sobre la extrusión.

35 La extrusión de una masa de moldeo de poliamida con una alta rigidez de la masa fundida, es sin embargo difícil a causa de la alta viscosidad. Para esto se necesita la constitución de una presión extraordinariamente alta en la máquina; a pesar de ello, tampoco entonces se pueden producir unas formas geométricas de grandes dimensiones con unas velocidades de extrusión convenientes económicamente, puesto que ya en el caso de menores caudales de paso se presenta una muy alta carga del motor.

40 La misión del presente invento consistió en evitar estas desventajas y poner a disposición un revestimiento interno para conducciones tubulares que, por un lado, posea mejores propiedades que los materiales sobre la base de un polietileno o de un GfK (material plástico reforzado con fibras de vidrio) que se utilizan usualmente, y que, por otro lado, se pueda producir también en grandes dimensiones de una manera confiable y con un uniforme espesor de pared.

45 El problema planteado por esta misión se resolvió mediante la utilización de una pieza moldeada como revestimiento interno para una conducción tubular, estando compuesta la pieza moldeada a base de una masa de moldeo de poliamida, que había sido condensada por adición de un compuesto que tiene por lo menos dos unidades de carbonato en una relación cuantitativa de 0,005 a 10% en peso, referida a la poliamida, realizándose que

- 50 a) se ponía a disposición una masa de moldeo de poliamida de partida,
- b) se producía una mezcla preliminar de la masa de moldeo de poliamida de partida y del compuesto que tiene por lo menos dos unidades de carbonato,
- 55 c) la mezcla preliminar eventualmente se almacenaba y/o transportaba y/o
- d) a continuación la mezcla preliminar se elaboraba y transformaba en la pieza moldeada, efectuándose la condensación tan sólo en esta etapa,

60 y siendo la pieza moldeada un tubo o una manguera con un diámetro exterior de por lo menos 25 mm, de manera preferida de por lo menos 60 mm y de manera particularmente preferida de por lo menos 110 mm.

De modo sorprendente, se comprobó que en el caso de este modo de efectuar las adiciones, durante la elaboración se inicia un aumento significativo de la rigidez de la masa fundida, al mismo tiempo que se establece una pequeña carga del motor. Por consiguiente, a pesar de la alta viscosidad de la masa fundida se pueden conseguir durante la elaboración unos altos caudales de paso, a partir de lo cual resulta un mejoramiento de la rentabilidad del procedimiento de producción.

## ES 2 338 487 T3

La conducción tubular dudosa puede ser una conducción de transporte, una conducción de distribución o una conducción de conexión con redes domésticas, y se puede estructurar ya sea como una conducción a presión o como una conducción de nivel libre (por gravitación). Ella sirve por ejemplo para el transporte de calor a distancia, agua fresca, aguas residuales, gases, aceites tales como por ejemplo un petróleo crudo, un aceite ligero o un aceite pesado, combustibles tales como por ejemplo queroseno o un combustible para motores de ciclo Diesel, productos petroquímicos, salmueras, lejías, medios abrasivos o polvos, y puede ser por ejemplo una conducción de abastecimiento o de evacuación. Ella se coloca preferiblemente dentro de la tierra, dentro de túneles o galerías de minas, o dentro del agua, pero en ciertas circunstancias también a flor de tierra.

En el marco del invento, la conducción tubular puede ser provista del revestimiento interno ya en la fabrica o al ser colocada, con el fin de prolongar los períodos de tiempo de servicio en el funcionamiento. En la mayor parte de los casos, el revestimiento interno es incorporado sin embargo posteriormente en la conducción de transporte, con el fin de sanear a esta conducción; se habla en este caso de una renovación del revestimiento.

Las conducciones tubulares que entran en cuestión tienen por regla general un diámetro interior hasta de 4.000 mm, de manera preferida hasta de 2.000 mm y de manera especialmente preferida hasta de 1.000 mm.

Es objeto del invento también una conducción tubular que contiene un tal revestimiento interno.

En una posible forma de realización, la conducción tubular según las reivindicaciones no es ninguna conducción para mar adentro.

El revestimiento interno puede ser autosustentador; en este caso es un tubo. Sin embargo, también puede no ser autosustentador; en este caso es una manguera. El espesor de pared es por lo general de por lo menos 0,5 mm, de manera preferida de por lo menos 1 mm y de manera especialmente preferida de por lo menos 2 mm.

Una poliamida apropiada en el sentido del invento está constituida sobre la base de lactamas, ácidos aminocarboxílicos, diaminas o respectivamente ácidos carboxílicos. Además de esto, ella puede contener unos eslabones que actúan ramificando, que se derivan por ejemplo de ácidos tricarboxílicos, triaminas o de una poli(etilen-imina). Unos tipos apropiados son, en cada caso en forma de un homopolímero o un copolímero, por ejemplo PA6, PA46, PA66, PA610, PA66/6, PA6/6T, PA66/6T así como en particular PA612, PA1010, PA1012, PA1212, PA613, PA1014, PA11, PA12 o una poliamida transparente. Además, son apropiadas unas poliéter-amidas sobre la base de lactamas, ácidos aminocarboxílicos, diaminas, ácidos dicarboxílicos y poliéter-diaminas y/o poliéter-dioles.

De manera preferida, las poliamidas de partida tienen unos pesos moleculares medios numéricos  $M_n$  mayores que 5.000, en particular mayores que 8.000. En este caso se emplean unas poliamidas, cuyos grupos extremos se presentan por lo menos parcialmente en forma de grupos amino. Por ejemplo, por lo menos un 30%, por lo menos un 40%, por lo menos un 50%, por lo menos un 60%, por lo menos un 70%, por lo menos un 80% o por lo menos un 90% de los grupos extremos se presentan como grupos amino extremos. La preparación de poliamidas con un más alto contenido de grupos amino extremos, mediando utilización de diaminas o poliaminas como agente regulador, constituye un estado de la técnica. En el caso presente al realizar la preparación de la poliamida se emplea de manera preferida una diamina alifática, cicloalifática o aralifática con 4 a 44 átomos de C como agente regulador. Unas diaminas apropiadas son, por ejemplo, hexametildiamina, dexametilendiamina, 2,2,4- o respectivamente 2,4,4-trimetil-hexametilendiamina, dodecametilendiamina, 1,4-diamino-ciclohexano, 1,4- o 1,3-dimetilamino-ciclohexano, 4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-diciclohexilmetano, 4,4'-diamino-diciclohexilpropano, isoforonadiazina, meta-xililendiamina o para-xililendiamina.

En otra forma preferida de realización, al realizar la preparación de la poliamida se emplea una poliamina como agente regulador y al mismo tiempo como agente ramificador. Ejemplos de éstas son dietilendiamina, 1,5-diamino-3-( $\beta$ -amino-etil)pentano, tris(2-amino-etil)amina, N,N-bis(2-amino-etil)-N',N'-bis[2[bis(2-amino-etil)-amino]-etil]-1,2-etano-diamina, dendrímeros así como poli(etilen-aminas), en particular poli(etilen-aminas) ramificadas, que son obtenibles mediante una polimerización de aziridinas (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Métodos de la química orgánica], tomo E20, páginas 1482 - 1487, editorial Georg Thieme Stuttgart, 1987), y que por regla general poseen la siguiente distribución de grupos amino:

de 25 a 46% de grupos amino primarios,

de 30 a 45% de grupos amino secundarios y

de 16 a 40% de grupos amino terciarios-

En el procedimiento conforme al invento se emplea por lo menos un compuesto que tiene por lo menos dos unidades de carbonato, en una relación cuantitativa de 0,005 a 10% en peso, calculado en relación con la poliamida empleada. De manera preferida, esta relación está situada en el intervalo de 0,01 a 5,0% en peso, de manera especialmente preferida en el intervalo de 0,05 a 3% en peso. El concepto de "carbonato" significa aquí ésteres del ácido carbónico, en particular con fenoles o alcoholes.

## ES 2 338 487 T3

El compuesto que tiene por lo menos dos unidades de carbonato puede ser de bajo peso molecular, oligómero o polímero. Él se puede componer totalmente a base de unidades de carbonato o puede tener además otras unidades. Estas son, de manera preferida, unidades de oligo- o poliamida, de éster, de éter, de éter-éster-amida o de éter-amida. Tales compuestos pueden ser preparados mediante conocidos procedimientos de oligomerización o polimerización o respectivamente mediante reacciones análogas a una polimerización.

En una forma preferida de realización, en el caso del compuesto que tiene por lo menos dos unidades de carbonato se trata de un policarbonato, por ejemplo sobre la base de bisfenol A, o respectivamente se trata de un copolímero de bloques, que contiene uno de tales bloques de policarbonato.

La incorporación dosificada del compuesto que tiene por lo menos dos unidades de carbonato, que se utiliza como aditivo, en forma de una tanda patrón, hace posible una dosificación más exacta del aditivo, puesto que se utilizan unas cantidades más grandes. Se comprobó además que mediante la utilización de una tanda patrón se consigue una mejorada calidad de los materiales extrudidos. La tanda patrón comprende como material de matriz de manera preferida la poliamida, que se añade y condensa también en el procedimiento conforme al invento, o una poliamida compatible con ella, pero también unas poliamidas incompatibles en las condiciones de reacción pueden experimentar una fijación parcial a la poliamida que se ha de añadir condensar, lo cual da lugar a una compatibilización. La poliamida utilizada en la tanda patrón como material de matriz tiene de manera preferida un peso molecular medio numérico  $M_n$  de más que 5.000 y en particular de más que 8.000. En el presente caso, se prefieren las poliamidas cuyos grupos extremos se presentan predominantemente como grupos de ácidos carboxílicos. Por ejemplo, por lo menos un 80%, por lo menos un 90% o por lo menos un 95% de los grupos extremos se presentan como grupos ácidos.

La concentración del compuesto que tiene por lo menos dos unidades de carbonato en la tanda patrón, es de manera preferida de 0,15 a 50% en peso, de manera especialmente preferida de 0,2 a 25% en peso y de manera particularmente preferida de 0,3 a 15% en peso. La preparación de una tal tanda patrón se efectúa del modo usual conocido para un experto en la especialidad.

Unos apropiados compuestos que tiene por lo menos dos unidades de carbonato, así como unas apropiadas tandas patrón, se describen detalladamente en el documento WO 00/66650, al que se hace aquí referencia expresa.

Un aditivo que se basa en este principio, destinado al ajuste de los pesos moleculares en los casos de las poliamidas, es vendido por la entidad Brüggemann KG bajo la denominación Brüggolen M1251. Unas utilizaciones principales se presentan en el sector del ajuste de las viscosidades para un material reciclado a base de PA6 o PA66, que se recupera en masas de moldeo para extrusión. En el caso del aditivo Brüggolen M1251 se trata de una tanda patrón de un policarbonato de baja viscosidad, por ejemplo Lexan 141, en una PA6 terminada con un ácido. Para la constitución del peso molecular, es determinante causalmente una reacción de los grupos amino extremos, contenidos en el material que se ha de condensar, con el policarbonato.

La eficacia del método se muestra en el documento WO 00/66650 con el ejemplo de la condensación de una PA6 y de una PA66, realizándose que los correspondientes policondensados se emplean en parte en una forma pura, pero en parte también contienen materiales aditivos tales como p.ej. fibras de vidrio y un montanato.

El invento es utilizable en el caso de unas poliamidas que, condicionado por la preparación, contienen por lo menos 5 ppm de fósforo en forma de un compuesto de carácter ácido. En este caso, a la masa de moldeo de poliamida, antes de realizar la composición o durante esta realización de la composición, se le añade de 0,001 a 10% en peso, referida a la poliamida, de una sal de un ácido débil. Unas sales apropiadas se divulgan en el documento DE-A 103 37 707, al cual se hace aquí referencia expresa por la presente.

El invento es sin embargo utilizable exactamente igual de bien en el caso de unas poliamidas, que, condicionado por la preparación, contienen menos de 5 ppm de fósforo o incluso no contienen nada de fósforo, en forma de un compuesto de carácter ácido. En este caso se puede añadir ciertamente, pero no tiene por qué añadirse, una correspondiente sal de un ácido débil.

En el procedimiento conforme al invento se pueden utilizar los usuales materiales aditivos, que encuentran utilización en el caso de la producción de masas de moldeo de poliamidas. Ejemplos ilustrativos de ellos son agentes colorantes, agentes retardadores de la llama e ignifugantes, estabilizadores, materiales de carga, agentes mejoradores de la capacidad de deslizamiento, agentes de desmoldeo o de separación desde los moldes, agentes modificadores de la tenacidad a los golpes, agentes plastificantes, agentes aceleradores de la cristalización, agentes antiestáticos, agentes lubricantes, agentes auxiliares para la elaboración, así como otros polímeros, que usualmente se componen junto con poliamidas.

Ejemplos de estos materiales aditivos son los siguientes:

Agentes colorantes: Dióxido de titanio, blanco de plomo, blanco de zinc, litopones, blanco de antimonio, negro de carbono, negro de óxido de hierro, negro de manganeso, negro de cobalto, negro de antimonio, cromato de plomo, minio, amarillo de zinc, verde de zinc, rojo de cadmio, azul de cobalto, azul de Berlín, azul ultramarino, violeta de manganeso, amarillo de cadmio, verde de Schweinfurt, anaranjado y rojo de molibdeno, anaranjado y rojo de cromo,

## ES 2 338 487 T3

rojo de óxido de hierro, verde de óxido de cromo, amarillo de estroncio, azul de molibdeno, greda, ocre, umbra (tierra de sombra), tierra verde, tierra de Siena calcinada, grafito, o colorantes orgánicos solubles.

Agentes retardadores de la llama e ignífugantes: trióxido de aluminio, hexabromo-ciclododecano, tetracloro- o tetrabromo-bisfenol y fosfatos halogenados, boratos, cloro-parafinas, así como fósforo rojo, además estannatos, cianurato de melamina y sus productos de condensación, tales como melam, melem, melon, compuestos de melamina tales como piro- y polifosfatos de melamina, un polifosfato de amonio, hidróxido de aluminio, hidróxido de calcio, así como compuestos orgánicos de fósforo, que no contienen ningún halógeno, tales como por ejemplo el difenil-fosfato de resorcinol o ésteres de ácidos fosfónicos.

Estabilizadores: sales de metales, en particular sales de cobre y sales de molibdeno así como compuestos complejos con cobre, fosfitos, fenoles impedidos estéricamente, aminas secundarias, agentes absorbedores de rayos UV y estabilizadores del tipo HALS.

Materiales de carga: fibras de vidrio, esferas de vidrio, fibras de vidrio molidas, Kieselgur (tierra de infusorios), talco, caolín, arcillas,  $\text{CaF}_2$ , óxidos de aluminio así como fibras de carbono.

Agentes mejoradores de la capacidad de deslizamiento y agentes lubricantes:  $\text{MoS}_2$ , parafinas, alcoholes grasos así como amidas de ácidos grasos.

Agentes de desmoldeo y sustancias auxiliares de la elaboración: ceras (montanatos), ceras de ácidos montánicos, ceras de ésteres montánicos, polisiloxanos, un poli(alcohol vinílico),  $\text{SiO}_2$ , silicatos de calcio así como perfluoropoliéteres.

Agentes plastificantes: BBSA, POBO.

Agentes modificadores de la tenacidad a los golpes: un polibutadieno, un EPM, un EPDM, un HDPE y un caucho de acrilato.

Agentes antiestáticos: negro de carbono, fibras de carbono, fibrillas de grafito, alcoholes plurivalentes, ésteres de ácidos grasos, aminas, amidas de ácidos y sales cuaternarias de amonio.

Otros polímeros: un ABS, un polipropileno.

Estos materiales aditivos se pueden utilizar en las cantidades usuales, conocidas para un experto en la especialidad.

El compuesto que tiene por lo menos dos unidades de carbonato es añadido como tal o como una tanda patrón, conforme al invento tan sólo después de efectuar la composición, pero como muy tarde durante la elaboración. Preferiblemente, al realizar la elaboración, la poliamida que se ha de condensar o la masa de moldeo de poliamida que se ha de condensar, se mezcla, en forma de un granulado, con el granulado del compuesto que tiene por lo menos dos unidades de carbonato o con la correspondiente tanda patrón. Sin embargo, se puede preparar también una mezcla de granulados de la masa de moldeo de poliamida, terminada de componerse, con el compuesto que tiene por lo menos dos unidades de carbonato o con la tanda patrón, a continuación se puede transportar o almacenar y después de esto elaborar. De modo correspondiente, se puede proceder naturalmente también con mezclas de polvos. Es decisivo que la mezcla sea fundida tan sólo durante la elaboración. Es recomendable una mezcladura a fondo de la masa fundida durante la elaboración. La tanda patrón, sin embargo, puede ser añadida de manera dosificada exactamente igual de bien también como una corriente de masa fundida con ayuda de una extrusora adjunta auxiliar a la masa fundida de la masa de moldeo de poliamida que se ha de elaborar y luego se puede introducir y mezclar a fondo.

El procedimiento para la producción del revestimiento interno se describe en una forma general en los documentos de solicitudes de patentes europeas EP 1.690.889 A1 y EP 1.690.890 A1.

La pared del revestimiento interno puede o bien ser de una sola capa, y en este caso componerse totalmente a base de la masa de moldeo de poliamida, pero también puede ser de múltiples capas, pudiendo la masa de moldeo de poliamida formar la capa exterior, la capa interior y/o la capa central. La otra capa o respectivamente las otras capas se compone(n) de masas de moldeo constituidas sobre la base de otros polímeros, por ejemplo un polietileno, un polipropileno o polímeros fluorados. Tales estructuras de múltiples capas se pueden producir de acuerdo con el estado de la técnica, entre otras maneras, también por coextrusión.

El revestimiento interno, tal como se describe en el documento WO 96/06298, se puede introducir junto con elementos distanciadores en la conducción, después de lo cual el espacio anular entre el revestimiento interno y la pared de la conducción se rellena con una masa endurecible, de manera preferida con un mortero o con otro material sintético endurecible. El revestimiento interno, sin embargo, en el caso de que sea un tubo autosustentador, se puede introducir en la conducción eventualmente también sin elementos distanciadores y sin rellenar el espacio anular.

Mediante una apropiada composición de mortero se llega a una distribución homogénea de los tamaños de granos y a una alta estanqueidad del material de relleno. Se prefieren especialmente unos morteros que reaccionan de modo

## ES 2 338 487 T3

alcalino, puesto que éstos protegen a los tubos de hierro no solo pasivamente, sino también activamente, a causa de la reacción alcalina. Unos morteros apropiados constituyen un estado de la técnica.

5 Unos materiales sintéticos endurecibles, que se adecuan para el procedimiento conforme al invento, son aquellos que tienen una suficiente estabilidad o resistencia frente al medio que se ha de transportar. Esto significa, en particular, que los materiales sintéticos, después del endurecimiento total, deben ser sobre todo estancos frente al agua y a los gases, y no deben de ser atacados por la humedad.

10 Unos materiales sintéticos especialmente apropiados para el procedimiento conforme al invento son sistemas de poliuretanos, resinas de silicatos, sistemas acrílicos, sistemas epoxídicos y sistemas constituidos sobre la base de poliésteres insaturados, todos los cuales están capacitados para realizar el endurecimiento total por una u otra vía. Una ventaja de todos estos sistemas es su pequeña sensibilidad frente a la humedad.

15 Unos apropiados sistemas de poliuretanos se basan en unos prepolímeros de poliuretanos con un radical de grupos isocianatos capaces de reaccionar, que se preparan a partir de isocianatos multifuncionales monómeros o polímeros o partículas multifuncionales en la reacción, por regla general polioles, poliéter-polioles o poliéster-polioles. Los prepolímeros, para realizar el endurecimiento total, se hacen reaccionar con partículas multifuncionales en la reacción, que tienen por lo menos dos grupos OH, SH y/o NH<sub>2</sub> libres, disponibles para la reacción con los grupos isocianatos, y eventualmente con los agentes aditivos que activan la reacción, que son conocidos para un experto en la especialidad a partir de la química de los poliuretanos. Por ejemplo, se han de mencionar aquí agua, polioles, tales como etilenglicol, propilenglicol o sus oligómeros, poliéster-polioles, poliéter-polioles, tioles multifuncionales o poliaminas y sus mezclas. Unos aditivos que aceleran el endurecimiento son, por ejemplo, aminas terciarias o sales de metales. Se trata en este caso de sistemas de dos componentes.

25 Las resinas de silicatos poseen, por una parte, un componente de vidrio soluble y, por otra parte, un componente de isocianato. Ellas pueden ser ajustadas de manera tal que formen espuma o no formen espuma. Su estabilidad supera a la de los poliuretanos y a la de las resinas epoxídicas.

30 Además, se pueden emplear unos sistemas de compuestos acrílicos, es decir unos productos de reacción, que se preparan mediante una polimerización por radicales de derivados mono- o multifuncionales monómeros u oligómeros del ácido acrílico o metacrílico. En particular se han de mencionar aquí los ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico. La polimerización se puede iniciar mediante introducción y mezcla de agentes iniciadores de la reacción en la mezcla de partida, por ejemplo de agentes iniciadores por radicales sobre la base de peróxidos, o similares. Además, el endurecimiento total o respectivamente la reticulación se puede iniciar mediante una radiación rica en energía, por ejemplo una luz UV (ultravioleta) o una radiación de electrones. Se entiende que como sistemas de compuestos acrílicos se entienden también ciertos copolímeros de los ácidos (met)acrílicos y sus derivados.

40 De acuerdo con la experiencia, pueden pasar a emplearse además unos sistemas de resinas epoxídicas, es decir unos productos de reacción a base de compuestos de elevado peso molecular, que tienen por lo menos dos grupos epóxidos capaces de reaccionar, y de poliaminas multifuncionales, poli(aminoamidas) o mezclas de estas sustancias, a las que se les pueden añadir los agentes aceleradores de la reacción que son conocidos a partir de la química de los epóxidos. Las poliaminas toman a su cargo en tal caso la función del componente endurecedor.

45 Además, entran en cuestión unos sistemas sobre la base de poliésteres insaturados, es decir unos productos de reacción de la polimerización por radicales de poliésteres insaturados. Tales poliésteres insaturados se forman a partir de la reacción de alcoholes multifuncionales con ácidos carboxílicos multifuncionales insaturados una vez o múltiples veces. Estos poliésteres insaturados pueden ser disueltos en monómeros capacitados para la polimerización por radicales, por ejemplo estireno o divinil-benceno, pero también en ftalato de dialilo y derivados monómeros de ácido acrílico o de ácido metacrílico, por ejemplo ésteres, tales como el acrilato de metilo o metacrilato de metilo. La polimerización se inicia mediante adición y mezcla de apropiados agentes iniciadores de la reacción a la mezcla de resinas y/o mediante la aportación de energía (calor) o de una radiación rica en energía (luz UV o radiación de electrones).

55 Todos estos sistemas pueden contener usuales materiales aditivos, por ejemplo materiales de carga, fibras, colorantes, agentes estabilizadores, agentes reguladores de la viscosidad y similares. Ellos pueden además ser modificados mediante una adición de agentes de expansión, de tal manera que durante la reacción de fraguado se forme una estructura total o parcialmente celular, con el fin de rellenar los espacios vacíos, que se extienden sobre la cara exterior de la conducción tubular. En particular, la adición de unos materiales que aumentan la durabilidad y la resistencia mecánica del relleno de material sintético, por ejemplo materiales de carga minerales y/o fibras reforzadoras, puede ser manifiestamente conveniente.

60 Como materiales de carga entran en cuestión en particular los que son de naturaleza mineral, por ejemplo arena cuarzosa, cenizas de filtros eléctricos y similares. Los aditivos minerales pueden constituir de un 2 a un 95% en peso del material sintético, en particular de un 50 a un 90% en peso. Se ha manifestado como especialmente apropiada una mezcla de 1 parte de una resina epoxídica y de 5 partes de una arena cuarzosa, habiéndose añadido y mezclado con la resina epoxídica un usual agente de expansión para la formación de una espuma de celdillas cerradas y poros finos, con una densidad situada en el intervalo de 0,8 a 2,0 g/cm<sup>3</sup>, dependiendo del grado de relleno.

## ES 2 338 487 T3

Adicionalmente a los materiales de carga minerales o alternativamente a ellos, pueden estar presentes en el material sintético ciertas fibras en una cantidad necesaria para la elevación de la resistencia mecánica. Ejemplos de fibras apropiadas son fibras cortadas de polipropileno, fibras de acero o fibras minerales, tales como por ejemplo lana de vidrio o de roca. Por lo general son totalmente suficientes unas proporciones de fibras de 0,5 a 5% en peso del material sintético.

Se entiende que los materiales sintéticos y los agentes endurecedores que pasan a emplearse son en y de por sí conocidos.

El material de relleno puede ser introducido por prensado o respectivamente por aspiración en el espacio anular. De manera ventajosa se lleva a cabo una combinación de estas medidas, introduciendo a presión el material junto a un extremo de la conducción mientras que junto al otro extremo se aplica una depresión. El revestimiento interno debería ser cargado con presión, para que no se colapse.

Siempre y cuando que el material sintético aplicado sobre la pared de la conducción sea mezclado directamente con un agente endurecedor, el endurecimiento se efectúa durante el período de tiempo típico para el material, sin ejercerse ninguna otra influencia externa. Si el endurecimiento total del material sintético se efectúa mediante radiación o aportación de calor, a continuación de la aplicación del material sintético es necesario someter a irradiación la capa o cargarla con calor, lo cual puede efectuarse a través del revestimiento interno.

En otra forma posible de realización, el revestimiento de tubo puede tener también un diámetro exterior algo mayor que el del tubo que se ha de revestir. Con el fin de introducir el revestimiento interno, éste se reduce luego en su sección transversal mediante estiramiento, aplastamiento o plegamiento. Después de la introducción del revestimiento interno, éste se coloca mediante retroceso junto a la pared interior del tubo. Este proceso puede ser apoyado mediante una carga con presión y con temperatura. El tubo revestido de esta manera no tiene ningún espacio anular. Como ejemplo de un procedimiento conocido para un experto en la especialidad, se ha de mencionar el de Swagelining®. El revestimiento interno puede ser introducido de este modo también ya en fábrica.

En otra forma posible de realización del invento, en un segmento de tubo o de canal que se ha de sanear se introduce un tubo interno de acuerdo con las reivindicaciones, que para su introducción se pliega y después de ello se coloca, con sus elementos distanciadores asociados con la pared exterior, junto a la pared del tubo o del canal, después de lo cual se rellena el espacio intermedio entre la pared del tubo o del canal y la pared exterior del tubo interno, mediante el recurso de que el tubo interno, que es inherentemente estable en el estado empleado, se pliega proporcionando una especie de cinta transportadora de artesa, antes o después de la introducción en el segmento de tubo o de canal, y se rellena el resultante espacio de transporte o respectivamente la artesa con un material de relleno que se endurece de un modo retardador, siendo apoyada la deformación de retorno del tubo interno, después de haberse alcanzado la posición final, mediante relleno de su espacio interior con un medio.

Con un procedimiento tal ha sido posible por consiguiente por primera vez que el tubo interior, que produce el saneamiento propiamente dicho, sea introducido al mismo tiempo que el necesario material de relleno, es decir el material sintético, en el segmento de tubo que se ha de sanear, y incorporar allí, en el sitio de empleo previsto en cada caso, el material de relleno en el espacio intermedio que se forma y en tal caso al mismo tiempo también rellenar concomitantemente los espacios huecos resultantes en el terreno. En la artesa de la cinta transportadora, que se compone del tubo interno plegado, se puede introducir una cantidad suficiente de este material de relleno, produciéndose entonces, mediante deformación de retorno del tubo interno, una distribución uniforme del material de relleno a lo largo de toda la periferia.

Con ayuda del invento se puede conseguir un saneamiento o respectivamente una selladura muy duradero/ra de una conducción tubular.

A continuación, se debe de explicar a modo de ejemplo la producción de acuerdo con el invento de un revestimiento interno. En los ensayos se emplearon los siguientes materiales:

PA12 regulada con una amina con 50 meq./kg de grupos  $\text{NH}_2$  y 9 meq./kg de grupos  $\text{COOH}$ ,  $\eta_{\text{rel}}$  aproximadamente 2,15. Contiene condicionado por la preparación, 54,5 ppm de fósforo

PA12 regulada con un ácido con 8 meq./kg de grupos  $\text{NH}_2$  y 50 meq./kg de grupos  $\text{COOH}$ ,  $\eta_{\text{rel}}$  aproximadamente 2,15. Contiene condicionado por la preparación, 54,5 ppm de fósforo

Brüggolen® M1251 una mezcla de un policarbonato de baja viscosidad y una PA6 terminada con un ácido,

Ceasit® PC (estearato de calcio)

En una extrusora de dos husillos del tipo Werner & Pfleiderer ZSK 30, se prepararon las composiciones que se indican en la Tabla 1.

## ES 2 338 487 T3

Ejemplos comparativos A y B así como Ejemplo 1

En una extrusora de un solo husillo del tipo Reifenhäuser 50 con un husillo de tres zonas ( $L = 25 D$ ) se elaboraron las sustancias de partida que se indican en la Tabla 2 partiendo de un granulado o respectivamente de una mezcla de granulados y extrudiéndolo/a como revestimiento con un espesor de pared de 2,9 mm y un diámetro exterior de 32 mm. Al efectuar la confrontación del Ejemplo comparativo B y del Ejemplo 1 se reconoce que, conforme al invento, a pesar de una mayor presión sobre la masa, era necesaria una carga del motor manifiestamente más baja, con el fin de producir un tubo a partir de una poliamida de muy alto peso molecular.

Ejemplos comparativos C y D así como Ejemplo 2

En una extrusora de un solo husillo del tipo Reifenhäuser 90 con un husillo de tres zonas ( $L = 30 D$ ) se elaboraron las sustancias de partida que se indican en la Tabla 3 partiendo de un granulado o respectivamente de una mezcla de granulados y extrudiéndolo/a como revestimiento con un espesor de pared de 15,3 mm y un diámetro exterior de 168,3 mm. Al efectuar la confrontación del Ejemplo comparativo D y del Ejemplo 2 se reconoce que, conforme al invento, a pesar de una mayor presión sobre la masa, se necesitaba una carga del motor manifiestamente más baja, con el fin de producir un tubo a partir de una poliamida de muy alto peso molecular.

Ejemplos comparativos E y F así como Ejemplo 3

En una extrusora de un solo husillo del tipo Cincinnati 60 con un husillo de tres zonas ( $L = 30 D$ ) se elaboraron las sustancias de partida que se indican en la Tabla 4 partiendo de un granulado o respectivamente de una mezcla de granulados y extrudiéndolo/a como revestimiento con un espesor de pared de 2,0 mm y un diámetro exterior de 285 mm. Al efectuar la confrontación del Ejemplo comparativo F y del Ejemplo 3 se reconoce que, conforme al invento, a pesar de una mayor presión sobre la masa, se necesitaba una carga del motor manifiestamente más baja, con el fin de producir un tubo a partir de una poliamida de muy alto peso molecular.

En el caso del empleo directo de la composición B se disminuye la  $\eta_{rel}$  (como escala para el peso molecular) desde inicialmente 2,55 a 2,30 hasta 2,34 (Ejemplos comparativos B, D y F) mediante descomposición de las cadenas mediante cizalladura. En el caso del procedimiento conforme al invento (Ejemplos 1 a 3) no se puede comprobar ninguna de tales descomposiciones de las cadenas.

En los casos de los Ejemplos comparativos C y E los revestimientos se pudieron producir solamente en difícilísimas circunstancias. Entre otras cosas, se tuvo que escoger una temperatura de fusión lo más baja que fuese posible y una temperatura de las boquillas situada en la región de la temperatura de fusión de la PA12. Además, la distribución de los espesores de pared era insatisfactoria. Los parámetros de elaboración que se habían escogido ya no admitieron ninguna tolerancia más, al contrario que en los Ejemplos 1 a 3.

TABLA 1

*Preparación de las composiciones*

	Composición A	Composición B	Tanda 1	Tanda 2
PA12 regulada con una amina [% en peso]	60	99,3	99,9	0
PA12 regulada con un ácido [% en peso]	40	0	0	98,4
Brüggolen® M1251 [% en peso]	0	0,6	0	1,5
Ceasit® PC [% en peso]	0	0,1	0,1	0,1
Caudal de paso [kg/h]	10	10	10	10
Número de revoluciones del husillo [l/min]	250	250	250	250
Temperatura de la masa fundida [°C]	251	259	249	251
Presión de la masa fundida [bares]	33	62	35	34
Potencia del motor [%]	73	96	78	72
$\eta_{rel}$ según DIN EN ISO 307	2,11	2,55	2,10	2,12

# ES 2 338 487 T3

TABLA 2

*Elaboración para dar unos revestimientos internos de 32 x 3 mm*

	<b>Ejemplo comparativo A</b>	<b>Ejemplo comparativo B</b>	<b>Ejemplo 1</b>
Composición A [% en peso]	100	0	0
Composición B [% en peso]	0	100	0
Tanda 1 [% en peso]	0	0	60
Tanda 2 [% en peso]	0	0	40
Número de revoluciones del husillo [l/min]	37	37	37
Velocidad de descarga [m/min]	2,3	2,3	2,3
Temperatura de la boquilla [°C]	220	245	245
Temperatura de la masa fundida [°C]	232	255	247
Presión de la masa fundida [bares]	58	97	119
Potencia del motor [%]	64	94	70
$\eta_{rel}$ según DIN EN ISO 307	2,08	2,30	2,51

TABLA 3

*Elaboración para dar unos revestimientos internos de 168,3 x 15,3 mm*

	<b>Ejemplo comparativo C</b>	<b>Ejemplo comparativo D</b>	<b>Ejemplo 2</b>
Composición A [% en peso]	100	0	0
Composición B [% en peso]	0	100	0
Tanda 1 [% en peso]	0	0	60
Tanda 2 [% en peso]	0	0	40
Número de revoluciones del husillo [l/min]	52	66	66
Velocidad de descarga [m/min]	0,5	0,8	0,8
Temperatura de la boquilla [°C]	180	245	245
Temperatura de la masa fundida [°C]	220	260	254
Presión de la masa [bares]	72	130	151
Potencia del motor [%]	37	98	77
$\eta_{rel}$ según DIN EN ISO 307	2,07	2,34	2,54

# ES 2 338 487 T3

TABLA 4

*Elaboración para dar unos revestimientos internos de 285,0 x 2,0 mm*

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

	<b>Ejemplo comparativo E</b>	<b>Ejemplo comparativo F</b>	<b>Ejemplo 3</b>
Composición A [% en peso]	100	0	0
Composición B [% en peso]	0	100	0
Tanda 1 [% en peso]	0	0	60
Tanda 2 [% en peso]	0	0	40
Número de revoluciones del husillo [1/min]	25	44	44
Velocidad de descarga [m/min]	0,8	1,7	1,7
Temperatura de la boquilla [°C]	175	245	245
Temperatura de la masa fundida [°C]	224	256	247
Presión de la masa [bares]	72	87	103
Potencia del motor [%]	66	56	40
$\eta_{rel}$ según DIN EN ISO 307	2,01	2,31	2,53

**REIVINDICACIONES**

5 1. Utilización de una pieza moldeada como revestimiento interno para una conducción tubular, estando compuesta la pieza moldeada a base de una masa de moldeo de poliamida, que había sido condensada por adición de un compuesto que tiene por lo menos dos unidades de carbonato en una relación cuantitativa de 0,005 a 10% en peso, referida a la poliamida, realizándose que

- 10 a) se ponía a disposición una masa de moldeo de poliamida de partida,  
b) se producía una mezcla preliminar de la masa de moldeo de poliamida de partida y del compuesto que tiene por lo menos dos unidades de carbonato,  
15 c) la mezcla preliminar eventualmente se almacenaba y/o transportaba y/o  
d) a continuación la mezcla preliminar se elaboraba y transformaba en la pieza moldeada, efectuándose la condensación tan sólo en esta etapa,

20 y siendo la pieza moldeada un tubo o una manguera con un diámetro exterior de por lo menos 25 mm.

2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1,

25 **caracterizada** porque el diámetro exterior de la pieza moldeada es por lo menos de 60 mm.

3. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1,

30 **caracterizada** porque el diámetro exterior de la pieza moldeada es por lo menos de 110 mm.

35 4. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

40 **caracterizada** porque la poliamida se había preparado mediando utilización de una diamina o poliamina como agente regulador.

5. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

45 **caracterizada** porque el compuesto que tiene por lo menos dos unidades de carbonato se emplea en forma de una tanda patrón.

50 6. Conducción tubular que contiene un revestimiento interno utilizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5.

55 7. Conducción tubular de acuerdo con la reivindicación 6,

**caracterizada** porque ella sirve para el transporte de calor a distancia, agua fresca, aguas residuales, gases, aceites, combustibles, productos petroquímicos, salmueras, lejías, medios abrasivos o polvos.

60

65