



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 349 716**

⑤1 Int. Cl.:
B05D 7/14 (2006.01)
F16L 9/147 (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨6 Número de solicitud europea: **06763627 .4**
⑨6 Fecha de presentación : **09.06.2006**
⑨7 Número de publicación de la solicitud: **1879703**
⑨7 Fecha de publicación de la solicitud: **23.01.2008**

⑤4 Título: **Revestimiento anticorrosivo de material plástico de múltiples capas con propiedades mejoradas.**

③0 Prioridad: **14.06.2005 DE 10 2005 027 600**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.01.2011

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.01.2011

⑦3 Titular/es: **BASELL POLYOLEFINE GmbH**
Brühler Strasse 60
50389 Wesseling, DE
MÜLHEIM PIPECOATINGS GmbH

⑦2 Inventor/es: **Gronsfeld, Peter Josef;**
Schmidt, Klaus y
Vogt, Heinz

⑦4 Agente: **Carpintero López, Mario**

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

La invención se refiere a un revestimiento y a un procedimiento para revestir superficies externas. La invención se refiere en especial a un procedimiento para revestir superficies externas de conductos tubulares con un polímero que puede reticularse bajo la acción del agua.

En el sentido de esta invención, por “conducto tubular” se entienden cuerpos huecos que son adecuados para el transporte de medios corporales tales como gases, fluidos o materiales sólidos.

Los conductos tubulares de acero se usan a nivel mundial para el transporte económico de petróleo y de productos derivados del petróleo, gas, agua, vapor de agua, sólidos y otros medios, desde el lugar donde se los encuentra o produce hasta el consumidor. Los conductos tubulares de acero deben estar protegidos contra la corrosión a efectos de conservar la seguridad operativa o de servicio de los conductos tubulares a lo largo de un intervalo de un tiempo prolongado. A tal efecto, lo usual es proveer los conductos tubulares con una protección anticorrosiva aplicada en el lugar donde se los fabrica. Las técnicas de revestimiento más usuales hoy en día son:

- revestimientos de una o dos capas con FBE (Fusion bonded Epoxi, epoxi adherido por fusión);

- revestimiento de tres capas de epoxi, agente promotor de la adherencia y una capa de revestimiento de PE (polietileno) o de PP (polipropileno) no reticulados. Este revestimiento también se designa revestimiento MAPEC.

Sin embargo, sólo se da la protección anticorrosiva de larga duración si el revestimiento no se daña durante el transporte, tendido y operación de los conductos tubulares. A efectos de evitar que se dañen los revestimientos de FBE durante el transporte y durante los trabajos de tendido, es necesario manipularlos con sumo cuidado. Sin embargo, a pesar de las laboriosas medidas de precaución, los trabajos de reparación son considerables.

A efectos de evitar daños posteriores tanto de los conductos tubulares tendidos revestidos con FBE como de aquellos revestidos con 3 capas durante el servicio, lo usual es enterrarlos en un lecho consistente en una zanja para el conducto tubular, con material de relleno de grano fino, preferentemente arena u otro material molido. En este caso la desventaja es que, para que evitar que se dañen los conductos tubulares, se requiere imperiosamente un material de relleno de grano fino y, por lo tanto, costoso. El enterramiento en la zanja debe efectuarse parcialmente con arena.

La solicitud de patente europea EP 619 343 A1 propone un revestimiento exterior para conductos tubulares, cuya capa externa comprende una composición polimérica reticulada

transversalmente con silano, que consiste en polipropileno y copolímeros de propileno, etileno y otros monómeros. Para la reticulación transversal se coextruye dicho material con un peróxido o con un silano insaturado. En un paso ulterior, el material así obtenido se coextruye otra vez con un catalizador de reticulación transversal. Finalmente, se almacena el material durante varios días bajo agua a efectos de terminar la reticulación. Seguidamente, con el material así tratado se reviste un conducto tubular de acero.

La desventaja de esto es que, para la producción del revestimiento exterior anteriormente mencionado, son necesarios pasos de procedimiento adicionales, laboriosos y, por lo tanto, costosos. No solamente es necesario almacenar la poliolefina reticulada con silano durante varios días bajo agua, lo que compromete las capacidades. Se limitan otras capacidades productivas por el hecho de que es necesario almacenar los conductos tubulares después de la aplicación de las capas intermedias, antes de aplicarse la capa externa de poliolefina reticulada.

El objeto de la invención es el de superar por lo menos una de las desventajas arriba mencionadas del estado de la técnica. En especial, el objeto de la invención es el de poner a disposición un procedimiento simplificado para revestir conductos tubulares con un polímero que puede reticularse bajo la acción del agua.

El objeto se resuelve de acuerdo con la invención mediante un procedimiento para el revestimiento de superficies externas de los conductos tubulares con un polímero que puede reticularse bajo la acción del agua, procedimiento éste que abarca los pasos siguientes:

a) revestimiento de la superficie externa del conducto tubular con por lo menos un polímero que puede reticularse bajo la acción del agua, presentando el polímero reticulable un HDPE que tiene un alcoxisilano injertado;

b) reticulación del polímero reticulable mediante acción del agua bajo temperatura elevada, formándose una capa polimérica reticulada hasta que se llegue a un grado de reticulación de $\geq 30\%$ a $\leq 80\%$.

El grado de reticulación puede representar por ejemplo de $\geq 40\%$ a $\leq 70\%$, preferentemente de $\geq 45\%$ a $\leq 65\%$, y, con preferencia, aproximadamente 50% . El grado de reticulación puede determinarse por ejemplo de acuerdo con la norma ISO 10147.

El polímero utilizado reticulable bajo la acción del agua puede abarcar HDPE (high density polyethylene; polietileno de alta densidad) en el que se ha injertado alcoxisilano, en un intervalo de $\geq 50\%$ en peso a $\leq 100\%$ en peso referido al peso total del polímero reticulable usado. Sin embargo, es también posible que la proporción de HDPE se encuentre en un intervalo de $\geq 75\%$ en peso al 100% en peso, o en un intervalo de $\geq 98\%$ en peso a $\leq 100\%$ en peso.

En el sentido de la invención, el término HDPE como tal se refiere a un polietileno, que antes de la reticulación presenta una densidad de $\geq 0,940 \text{ g/cm}^3$ a $\leq 0,965 \text{ g/cm}^3$, preferentemente de $\geq 0,945 \text{ g/cm}^3$ a $\leq 0,960 \text{ g/cm}^3$, con mayor preferencia de $\geq 0,950 \text{ g/cm}^3$ a $\leq 0,960 \text{ g/cm}^3$, y de manera más preferible aún, de $\geq 0,952 \text{ g/cm}^3$ a $\leq 0,955 \text{ g/cm}^3$, y/o una velocidad de flujo en fusión, expresada como MFR (190/2,16), de $\geq 0,3 \text{ g/10 min}$ a $\leq 10,0 \text{ g/10 min}$, preferentemente de $\geq 1,0 \text{ g/10 min}$ a $\leq 8,0 \text{ g/10 min}$, con mayor preferencia aún de $\geq 3,5 \text{ g/10 min}$ a $\leq 6,5 \text{ g/10 min}$.

La densidad del HDPE puede determinarse por ejemplo de acuerdo con la norma ISO 1183. La velocidad del flujo en estado de fusión, expresado como MFR (190/2.16), puede determinarse por ejemplo de acuerdo con la norma ISO 1133.

El HDPE puede estar preparado en presencia de un sistema catalítico consistente en un catalizador de Ziegler, Phillips o metalloceno, o de combinaciones de ellos, y de un cocatalizador, por intermedio de una secuencia de reacciones de una etapa o de varias etapas, consistente en pasos de polimerización consecutivos, y puede presentar de manera correspondiente divisiones de masa molares unimodales o multimodales.

El HDPE puede contener aditivos. Tales aditivos abarcan por ejemplo estabilizadores térmicos y de elaboración, antioxidantes, agentes para la absorción de la radiación UV, agentes de protección contra la luz, desactivadores de metales, compuestos destructores de peróxidos, peróxidos orgánicos, coestabilizadores básicos en cantidades de ≥ 0 a $\leq 10 \%$ en peso, preferentemente de ≥ 0 a $\leq 5 \%$ en peso, consistentes en hollín o negro de humo, pigmentos o combinaciones de los mismos en cantidades totales de ≥ 0 a $\leq 30 \%$, referido al peso total de la mezcla.

De acuerdo con la invención, los alcoxisilanos injertados sobre la cadena polimérica pueden injertarse por ejemplo mediante la adición de radicales, cicloadición, adición electrofílica o reacciones en sobre la cadena polimérica. Es ventajoso que en calidad de eductos se seleccionen alcoxisilanos sustituidos con alqueno tales como ésteres de vinilsilano elegidos del grupo que comprende viniltrimetoxisilano, vinildimetoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltriacetoxisilano y/o viniltris(3-metoxietoxi)silano. En este caso, es irrelevante si el proceso del injertado tiene lugar en un proceso de extrusión por separado, conectado por delante, o durante la extrusión de la masa de revestimiento. En este último caso, es posible aplicar simultáneamente con el silano que hay que injertar un ácido de Lewis en calidad de acelerador de la reticulación seleccionado del grupo de los carboxilatos de metales que abarcan compuestos orgánicos de estaño, entre los mismos preferentemente dilaurato de dibutilestaño, dicapronato de dibutilestaño, acetato de estaño y capronato de estaño.

De acuerdo con la presente invención el polímero que puede reticularse bajo la acción del agua, preferentemente HDPE, puede presentar un contenido de éster de vinilsilano que ha recibido injertos mediante extrusión reactiva, de ≥ 1 % en peso a ≤ 5 % en peso, preferentemente de 1,4 % en peso a $\leq 2,5$ % en peso, con mayor preferencia, de 1,8 % en peso.

La reticulación del GDPE injertado con silano tiene lugar por acción del agua a temperatura elevada. Si bien no deseamos quedar comprometidos con ninguna teoría, se considera que en primera instancia los alcoxisilanos se hidrolizan parcialmente o totalmente junto un desdoblamiento de alcohol de manera de obtener los correspondientes silanoles. En un paso ulterior, se condensan los centros de silanol bajo desdoblamiento de agua y bajo formación de puentes siloxano. Dentro de los alcances de la presente invención, por “temperatura elevada” se entiende una temperatura superior a la temperatura ambiente. A título de ejemplo, la temperatura puede ser de ≥ 50 °C a ≤ 350 °C, preferentemente de ≥ 150 °C a ≤ 300 °C, con mayor preferencia de ≥ 220 °C a ≤ 260 °C.

Gracias al grado de reticulación controlado de acuerdo con la invención es posible mejorar considerablemente la capacidad de resistencia de la capa polimérica. En el caso de la capa polimérica preparada de acuerdo con la invención, este grado de reticulación conduce por ejemplo a una mayor resistencia a los impactos y a una mayor a los impactos bajo entalladura. Esto es ventajoso, por ejemplo, cuando el objeto revestido está expuesto a un entorno con una elevada sollicitación mecánica, por ejemplo durante el tendido del conducto tubular en un terreno pétreo o frente a fuertes oscilaciones de la temperatura.

En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención, para la reticulación se permite que actúe agua sobre la capa polimérica reticulable, hasta lograr un grado de reticulación de ≥ 30 % a ≤ 80 %. Sin embargo, también es posible lograr un grado de reticulación más reducido o más elevado mediante una acción más corta o más prolongada del agua. Por ejemplo, el grado de reticulación puede ser de ≥ 20 % a ≤ 80 %. Los grados de reticulación inferiores al 20 % no resultan en ventajosas propiedades del material, y conducen a que sea necesario someter el producto revestido a un tratamiento de terminación. Los grados de reticulación superiores al 80 % mediante acción del agua sólo pueden lograrse con dificultad. En este caso, la concentración de los centros silano sobre la cadena polimérica desempeña un papel, por cuanto no cada centro silano dispone en su vecindad inmediata de otros centros silano con los cuales pueda reticularse. Por otra parte, los revestimientos reticulados de esta manera presentan propiedades mecánicas considerablemente empeoradas.

El grado de reticulación puede determinarse mediante los métodos usuales conocidos de la persona con pericia en la especialidad, tales como espectroscopía de IR (infrarrojo) o de

RMN (resonancia nuclear). Es ventajoso que dentro de los alcances de la presente invención sea posible determinar el grado de reticulación mediante la determinación del contenido de gel de acuerdo con la norma ISO 10147.

Los conductos tubulares de acuerdo con la invención pueden elegirse del grupo que abarca los conductos tubulares metálicos, los conductos tubulares de acero y/o los conductos tubulares de material sintético. Los conductos tubulares de acero revestidos de acuerdo con la invención son adecuados para el transporte del petróleo y de los productos derivados del petróleo, gas, agua, vapor de agua, materiales sólidos y otros medios, desde el lugar donde se los halla o extrae o produce, hacia el consumidor.

De acuerdo con la invención es ventajoso que es posible llevar a cabo la reticulación del polímero que puede reticularse bajo la acción del agua, directamente después de la aplicación de la capa reticulable sobre el conducto tubular de por sí a ser revestido, y en un paso de trabajo durante el revestimiento del conducto tubular.

En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención se ha descubierto ahora de manera sorprendente que es posible una reticulación en la línea de producción si los pasos del procedimiento –enfriamiento del revestimiento y del conducto tubular– están especialmente adaptados o sincronizados entre sí y son consecutivos entre sí.

Con ello el procedimiento de acuerdo con la invención permite un uso en gran escala, económicamente atractiva, de polímero transversalmente reticulable como capa funcional externa de un revestimiento anticorrosivo de múltiples capas, para conductos tubulares.

De acuerdo con la invención puede preverse de manera preferible que el conducto tubular esté previsto de acuerdo con la invención con por lo menos dos revestimientos externos distintos, preferentemente con por lo menos tres revestimientos externos distintos, de manera especialmente preferida con por lo menos cuatro revestimientos externos distintos.

En calidad de revestimiento superior más externo del conducto tubular es ventajoso que la capa de acuerdo con la invención esté prevista como polímero reticulado, en especial como HDPE reticulado mediante silano. Las capas adicionalmente aplicadas pueden elegirse del grupo que abarca un imprimador de resina epoxi, agente promotor de la adherencia y/o HDPE.

A título de ejemplo, como primera capa sobre el conducto tubular puede aplicarse un revestimiento a base de resina epoxi, como segunda capa un revestimiento a base de agente promotor de la adherencia, y sobre ello una capa basada en HDPE. Como capa más externa se aplica sobre las capas antes mencionadas la capa polimérica reticulable de acuerdo con la invención, con preferencia, HDPE silano–reticulable.

El uso de una resina epoxi como primera capa sobre el conducto tubular es ventajosa, por cuanto los materiales del conducto tubular y de las capas posteriormente aplicadas pueden

ser incompatibles entre sí. De esta manera, la resina epoxi provee una buena imprimación y una buena adherencia de las capas posteriores. Por otra parte es ventajoso que es posible aplicar la resina epoxi de manera uniforme mediante el procedimiento del rociado en forma de polvo. Dicho procedimiento está exento de solventes, por lo que es atractivo desde el punto de vista de protección ambiental y financiero. El espesor de la capa aplicada puede controlarse de manera tal que se garantiza un recubrimiento completo del conducto tubular junto con un consumo lo más reducido posible de la resina epoxi. Por ejemplo, es posible aplicar la resina epoxi en forma de capa con un espesor de $\geq 0,08$ mm a $\leq 0,16$ mm, preferentemente de $\geq 0,10$ mm a $\leq 0,13$ mm, con mayor preferencia aún, de $0,125$ mm.

El siguiente paso del revestimiento puede ser la aplicación de un agente polímero promotor de la adherencia. Dichos agentes promotores de la adherencia tienen la función de establecer una unión permanente y apta para soportar sollicitaciones entre la imprimación (y con ello el sustrato) y otra capa más externa. El espesor de la capa del agente promotor de la adherencia se elige de manera ventajosa de manera tal que por una parte se logra una aplicación uniforme sin fisuras, de la capa del agente promotor de la adherencia y por otra parte una buena efectividad del agente promotor de la adherencia. En el caso de capas demasiado delgadas existe el riesgo de que el agente promotor de la adherencia no recubra por completo el sustrato debido a la formación de grietas durante su aplicación. En el caso de capas demasiado gruesas, las propiedades del agente promotor de la adherencia ya no serán las que determinan las adherencias en las correspondientes superficies límites del sustrato, sino las fuerzas de cohesión dentro del agente promotor de la adherencia. Con ello decaen las propiedades del pegado o adhesión. Por lo demás, es posible aplicar el agente promotor de la adherencia en una capa con un espesor por ejemplo de $\geq 0,15$ mm a $\leq 0,30$ mm, preferentemente de $\geq 0,22$ mm a $\leq 0,27$ mm, con mayor preferencia de $0,25$ mm.

Seguidamente, puede aplicarse una capa de cubierta de HDPE. Tales capas, provistas de un espesor adecuado, pueden representar una barrera entre otros contra oscilaciones de la temperatura, corrientes eléctricas, y posible falta de hermeticidad del conducto tubular. A efecto de lograr este objetivo es posible aplicar la capa de cubierta de HDPE con un espesor de $\geq 2,8$ mm a $\leq 3,2$ mm, preferentemente de $\geq 2,9$ mm a $\leq 3,1$ mm, con mayor preferencia de 3 mm.

Entonces, la capa más externa puede ser una capa polimérica reticulable de acuerdo con la invención, por ejemplo una capa de HDPE silano-reticulable. De esta manera se logra, como se mencionó en lo que precede, una elevada resistencia del revestimiento contra los impactos y contra los impactos bajo entalladura, por lo que el conducto tubular revestido de acuerdo con la invención puede usarse en entornos que presentan una elevada carga mecánica. El espesor de la capa de HDPE reticulable con silano está regido por los requisitos

del uso económico del material y de su funcionalidad, por ejemplo para lograr una suficiente capacidad de resistencia contra el material de aristas vivas utilizado para enterrar los conductos tubulares. Por ejemplo, es posible aplicar la capa de HDPE reticulable con silano en forma de una capa con un espesor de $\geq 0,8$ mm a $\leq 1,2$ mm, preferentemente de $\geq 0,9$ mm a $\leq 1,1$ mm, con mayor preferencia de 1 mm.

La aplicación de la capa de HDPE reticulable con silano puede tener lugar de acuerdo con las técnicas de revestimiento usuales para conductos tubulares, tales como el procedimiento de extrusión de rollo o bobina, o mediante la extrusión de manguera (cross head). En este caso, la aplicación de la capa reticulable más externa puede tener lugar en coextrusión por medio de una boquilla junto con un polímero usual que en el caso de los revestimientos de conductos tubulares se aplica usualmente como capa más externa, o como masa de revestimiento extruida por separado y aplicada sobre la capa de recubrimiento polimérica que ha sido extruida y aplicada inmediatamente antes. Directamente después de la aplicación del polímero transversalmente reticulable bajo la acción de agua, se riega con agua el conducto tubular revestido y con ello también la capa polimérica reticulable.

Debido entre otros a su reticulación, la capa reticulada con silano contribuye de manera ventajosa a las propiedades del conducto tubular. En otra forma de realización de la presente invención el contenido de silicio de la capa polimérica reticulado es de $\geq 0,10$ % en peso a $\leq 1,0$ % en peso, preferentemente de 0,30 % en peso a $\leq 0,40$ % en peso, con mayor preferencia de 0,33 % en peso a $\geq 0,35$ % en peso. Con estos contenidos de silicio se logran las propiedades deseadas en cuanto a alargamiento, alargamiento la rotura, resistencia a los impactos o resistencia a los impactos bajo entalladura, sin que éste implique un material con un contenido excesivo de silicio. La determinación del contenido de silicio puede tener lugar mediante métodos usuales conocidos de la persona experta, tales como análisis elemental o espectroscopía de absorción de átomos.

Para mejorar la reticulación puede preverse que haya agua que fluya sobre el conducto tubular en forma de una corriente laminar. En este caso, por el hecho de evitarse una corriente turbulenta, se logran varias ventajas. Por otra parte se asegura que el agua llegue también a la totalidad de la superficie que tiene que ser barrida por la corriente y que debido a torbellinos o desprendimientos ocasionados por el flujo se originen regiones de la superficie del conducto tubular que no son recorridos por el agua o que no son suficientemente recorridos por la misma. En este contexto, de esta manera se logra también que el conducto tubular revestido se enfríe uniformemente y que la capa polimérica reticulable por agua se reticule uniformemente.

En otra forma de realización preferida de la presente invención, la duración del paso del tratamiento con agua para la reticulación de la capa primera representa de $\geq 0,5$ minutos a $\leq$

5,0 minutos, preferentemente de $\geq 1,0$ minuto a $\leq 3,0$ minutos, con mayor preferencia de $\geq 1,9$ minuto a $\leq 2,1$ minutos por metro de longitud del conducto tubular que se mueve en dirección longitudinal. A título de ejemplo, de esta manera se trata un conducto tubular de 8 metros de longitud con agua a lo largo de un intervalo de tiempo de aproximadamente 16 minutos. Con esta duración se asegura que se logra el grado de reticulación deseado, sin comprometer innecesariamente las capacidades productivas (de la instalación).

En otra forma de realización preferida de la presente invención la reticulación del polímero reticulable bajo la acción del agua tiene lugar a una temperatura de ≥ 150 °C a ≤ 300 °C, con mayor preferencia de ≥ 220 °C a ≤ 260 °C. Esto se refiere a la temperatura de la capa polimérica reticulable antes de su tratamiento con agua. En el caso de temperaturas más bajas la reacción de reticulación no tiene lugar con suficiente rapidez y no tiene lugar de manera completa la evaporación de los alcoholes formados por la hidrólisis del silano. Por otra parte, en casos de temperaturas más elevadas la capa polimérica reticulable aplicada no es suficientemente estable y no tiene una viscosidad suficiente para lograr un revestimiento uniforme.

En otra forma de realización preferida de la presente invención, el procedimiento de acuerdo con la invención abarca los pasos siguientes:

- calentamiento de un conducto tubular a una temperatura de ≥ 170 °C a ≤ 230 °C, preferentemente de ≥ 180 °C a ≤ 220 °C, con mayor preferencia de ≥ 190 °C a ≤ 210 °C;

- aplicación de una resina epoxi mediante un procedimiento electroestático de rociado de polvo, en forma de capa con una espesor de $\geq 0,08$ mm a $\leq 0,16$ mm, preferentemente de $\geq 0,10$ mm a $\leq 0,13$ mm, con mayor preferencia aún, de 0,125 mm;

- aplicación de un agente promotor de la adherencia mediante un procedimiento de extrusión por rollo, teniendo la capa una espesor de $\geq 0,15$ mm a $\leq 0,30$ mm, preferentemente de $\geq 0,22$ mm a $\leq 0,27$ mm, con mayor preferencia 0,25 mm;

- aplicación de una capa de cubierta de HDPE mediante extrusión en forma de una capa con espesor de $\geq 2,8$ mm a $\leq 3,2$ mm, preferentemente de $\geq 2,9$ mm a $\leq 3,1$ mm, con mayor preferencia 3 mm;

- aplicación de una capa de polímero que abarca HDPE en la cual se ha injertado alcoxisilano, mediante extrusión en forma de una capa con una espesor de $\geq 0,8$ mm a $\leq 1,2$ mm, preferentemente de $\geq 0,9$ mm a $\leq 1,1$ mm, con mayor preferencia de 1 mm;

- tratamiento del conducto tubular con agua, teniendo el agua una temperatura de ≥ 10 °C a ≤ 40 °C, preferentemente de ≥ 20 °C a 30 °C, con mayor preferencia de 25 °C.

La temperatura de la extrusión durante la aplicación del agente promotor de la adherencia es importante, ya que en el caso de temperaturas más elevadas se asegura una

rápida unión a la capa de imprimación. De esta manera es posible evitar paradas en el procedimiento de producción en curso. La temperatura máxima está delimitada por la estabilidad térmica y viscosidad del agente promotor de la adherencia. Por ello, en otra forma de realización preferida de la presente invención la temperatura de la extrusión durante la aplicación del agente promotor de la adherencia es de $\geq 200^{\circ}\text{C}$ a $\leq 250^{\circ}\text{C}$, preferentemente de $\geq 210^{\circ}\text{C}$ a $\leq 240^{\circ}\text{C}$, con mayor preferencia de $\geq 220^{\circ}\text{C}$ a $\leq 230^{\circ}\text{C}$.

También es importante la temperatura de la extrusión durante la aplicación de la capa de recubrimiento de HDPE, ya que en el caso de temperaturas más elevadas se asegura una unión rápida a la capa del agente promotor de la adherencia. Con ello también es posible evitar paradas en el procedimiento de producción en curso. La temperatura superior está delimitada por la estabilidad térmica y viscosidad de la capa de recubrimiento de HDPE. Por ello, en otra forma de realización preferida de la presente invención la temperatura de la extrusión durante la aplicación de la capa de recubrimiento de HDPE es de $\geq 220^{\circ}\text{C}$ a $\leq 240^{\circ}\text{C}$, preferentemente de $\geq 225^{\circ}\text{C}$ a $\leq 235^{\circ}\text{C}$, con mayor preferencia de 230°C .

Una de las ventajas del procedimiento de acuerdo con la invención es que es posible revestir conductos tubulares dentro de un breve intervalo de tiempo. A título de ejemplo, la velocidad del conducto tubular de acero en la línea de producción industrial durante el revestimiento es de $\geq 0,5\text{ m/min}$ a $\leq 4\text{ m/min}$, preferentemente ≥ 1 a $\leq 3\text{ m/min}$, con mayor preferencia de 2 m/min .

Por varios motivos es ventajoso que el conducto tubular tenga una elevada temperatura antes del inicio del enfriamiento con agua. Por una parte, si el conducto tubular tiene una elevada temperatura se asegura una buena unión por soldadura entre la capa de cubierta de PE y la capa de HDPE reticulado con silano. De esta manera tiene lugar una firma unión recíproca y se evita la formación de resquicios u orificios en el revestimiento. Por otra parte, para lograr una elevada velocidad de reacción en el paso de reticulación subsiguiente es necesaria una elevada temperatura. Por ello, en otra forma de realización preferida de la presente invención la temperatura del conducto tubular antes del enfriamiento con agua es de $\geq 170^{\circ}\text{C}$ a $\leq 210^{\circ}\text{C}$, preferentemente de $\geq 180^{\circ}\text{C}$ a $\leq 200^{\circ}\text{C}$, con mayor preferencia de 190°C .

En virtud de los motivos anteriormente mencionados, pero en especial y de manera mucho más directa es significativa una elevada temperatura de la superficie de revestimiento antes del enfriamiento con agua y, por ello, para el paso de la reticulación transversal. Por ello, en otra forma de realización preferida de la presente invención, la temperatura superficial del revestimiento antes del inicio del enfriamiento con agua es de $\geq 220^{\circ}\text{C}$ a $\leq 260^{\circ}\text{C}$, preferentemente de $\geq 230^{\circ}\text{C}$ a $\leq 250^{\circ}\text{C}$, con mayor preferencia de 240°C .

Sin embargo, después del rociado con agua, la reticulación transversal continúa hasta cierto grado. A efectos de permitir que esta reacción continúe durante el máximo tiempo posible, es ventajoso que la superficie del revestimiento tenga una elevada temperatura. Por ello, en otra forma de realización preferida de la presente invención, después de haber
5 atravesado el enfriamiento por agua, la temperatura de la superficie de revestimiento es de $\geq 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $\leq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente de $\geq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $\leq 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, con mayor preferencia aún de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

De la misma manera, para la continuación de la reacción de reticulación, es ventajoso que el conducto tubular tenga una elevada temperatura, ya que el conducto tubular mantiene a una temperatura favorable el material situado en la profundidad de la capa a ser reticulada. Por
10 ello, en otra forma de realización preferida de la presente invención, la temperatura del conducto tubular después de haber recorrido el enfriamiento de agua, es de $\geq 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $\leq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente de $\geq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $\leq 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, con mayor preferencia aún de ≥ 60 a $\leq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El tiempo de permanencia de la totalidad del conducto tubular en el tramo de refrigeración determina de manera decisiva la amplitud o extensión de la reacción de
15 reticulación por medio del rociado continuo con agua. Por otra parte, después del enfriamiento del conducto tubular es posible manipular el mismo sin peligro, por cuanto ya no hay temperaturas peligrosas para los operarios o máquinas. Por ello, en otra forma de realización preferida de la presente invención el tiempo de permanencia del conducto tubular en el tramo de refrigeración es de $\geq 14\text{ min}$ a $\leq 18\text{ min}$, preferentemente de $\geq 15\text{ min}$ a $\leq 17\text{ min}$, con mayor
20 preferencia aún de 16 minutos.

Para los conductos tubulares de reducido diámetro puede ser ventajoso llevar a cabo un revestimiento mediante extrusión de manguera, es decir por medio de una boquilla anular. En este caso es también posible coextruir una capa polimérica no reticulable con una capa polimérica reticulable. En el caso de conductos de mayor tamaño se presenta como alternativa
25 el revestimiento mediante extrusión de rollo.

Una ventaja esencial de los conductos tubulares revestidos de acuerdo con la invención es su capacidad de resistencia contra daños mecánicos, aún en el caso de condiciones extremadamente adversas. Tanto el alargamiento a la rotura del revestimiento como también su comportamiento en el ensayo de ESCR permite hacer pronósticos acerca cómo un
30 revestimiento sobrevivirá durante un período prolongado bajo condiciones de transporte y de tendido adversas, o bajo condiciones ambientales adversas, tales como frío, radiación ultravioleta, suelos químicamente agresivos o microorganismos.

La capa polimérica reticulada con silano contribuye de manera ventajosa a las propiedades del revestimiento y con ello a las posibilidades de aplicación del conducto tubular.
35 Así, en una forma de realización ventajosa de la presente invención el alargamiento de

revestimiento a la rotura, medido a una temperatura de -45°C , es de $\geq 135\%$ a $\leq 400\%$, preferentemente de $\geq 200\%$ a $\leq 400\%$, con mayor preferencia de $\geq 240\%$ a $\leq 260\%$. De esta manera se hace posible un uso del conducto tubular en entornos fríos, por ejemplo en un suelo de permafrost.

5 Otra propiedad ventajosa del revestimiento que contribuye a la capa polimérica reticulada con silano, es su resistencia a la formación de grietas por tensiones. En otra forma de realización ventajosa de la presente invención, el revestimiento se muestra estable en el ensayo ESCR (*environmental stress crack resistance*, resistencia a la fisuración bajo tensiones ambientales) (FNCT a $4,0\text{ MPa}$, 80°C) a lo largo de un entorno de tiempo de ≥ 100 horas a $\leq$ 10,000 horas, preferentemente de ≥ 500 horas a ≤ 2.000 horas, y con mayor preferencia aún, de preferentemente de ≥ 900 horas a ≤ 1.100 horas. De esta manera se permite una aplicación en entornos con aristas vivas. Por otra parte, con ello se reduce la sensibilidad del conducto tubular revestido durante su transporte.

15 De acuerdo con una forma de realización ventajosa de la presente invención, es posible revestir las superficies externas del conducto tubular con por lo menos dos capas distintas, preferentemente con por lo menos tres capas, y con mayor preferencia aún con al menos cuatro capas distintas.

20 Como capa más externa el conducto tubular muestra preferentemente el revestimiento preparado de acuerdo con la invención consistente en polímero reticulado, en especial HDPE reticulado con silano.

25 Las capas adicionales pueden seleccionarse del grupo que abarca resina epoxi, agente promotor de la adherencia y/o HDPE. Es preferible que el conducto tubular presente como revestimiento interior más externo una primera capa basada en resina epoxi. Sobre esta primera capa puede aplicarse un segundo revestimiento exterior, basada en un agente promotor de la adherencia. Sobre la segunda capa o sobre la primera capa puede aplicarse otra capa externa, tercera, basada en HDPE, habiéndose dispuesto como capa superior más externa una capa consistente en HDPE reticulado con silano.

30 Por otra parte, la invención pone a disposición un conducto tubular que abarca por lo menos un revestimiento superficial exterior, a base de un primer polímero reticulado, abarcando el primer polímero reticulado un HDPE reticulado con silano y presentando el polímero reticulado un grado de reticulación de $\geq 30\%$ a $\leq 80\%$. Gracias al grado de reticulación de acuerdo con la invención es posible mejorar significativamente la resistencia del revestimiento superficial exterior. A título de ejemplo, este grado de reticulación conduce a una mayor resistencia contra los impactos y a mayor una resistencia contra los impactos bajo entalladura, pudiéndose aplicar el conducto tubular en entornos de elevados esfuerzos mecánicos.

35

El conducto tubular de acuerdo con la invención puede presentar un revestimiento superficial de múltiples capas, siendo una primera capa inferior una capa epoxi, una segunda capa intermedia es un revestimiento de agente promotor de la adherencia, una tercera capa superior es una capa de HDPE con una distribución bimodal de pesos moleculares, y una cuarta capa externa, en cuyo caso se trata de una capa de HDPE silano reticulado. Mediante esta construcción es posible satisfacer de manera ventajosa los requerimientos para los conductos tubulares durante su transporte, tendido y operación, bajo condiciones ambientales desfavorables.

Debido entre otras cosas a su reticulación, la capa polimérica reticulada con silano del conducto tubular contribuye de manera ventajosa a las propiedades del mismo. En una forma de realización preferida de la presente invención, la capa de HDPE reticulado con silano del conducto tubular presenta un contenido de silicio de $\geq 0,10$ % en peso a $\leq 1,00$ % en peso, preferentemente de $\geq 0,30$ % en peso a $\leq 0,40$ % en peso, con mayor preferencia de $\geq 0,33$ % en peso a $\leq 0,35$ % en peso. Con tales contenidos de silicio se logran las propiedades deseadas como alargamiento, alargamiento de rotura, resistencia a los impactos o resistencia a los impactos bajo entalladura, sin que esto implique recurrir a un material con excesivo contenido de silicio. La determinación del contenido de silicio puede tener lugar mediante los métodos usuales conocidos de la persona experta tales como análisis elemental o espectroscopía de absorción de átomos.

Como ya se indicó, la capa polimérica reticulada con silano contribuye de manera ventajosa a las propiedades del revestimiento y con ello a la aplicabilidad del conducto tubular. Así, en otra forma de realización preferida de la presente invención, la capa de HDPE reticulado con silano presenta un alargamiento a la rotura, medida a -45 °C, de ≥ 135 % a ≤ 400 %, preferentemente de ≥ 200 % a ≤ 300 %, con mayor preferencia aún de ≥ 240 % a ≤ 260 %. Con ello es posible el uso del conducto tubular por ejemplo en un suelo de permafrost.

En otra forma de realización preferida de la presente invención, el HDPR reticulado con silano del conducto tubular muestra en el ensayo ESCR (*environmental stress crack resistance*, resistencia a la fisuración bajo tensiones ambientales) (FNCT a 4,0 MPa, 80 °C), un tiempo de ≥ 100 horas a ≤ 10.000 horas, preferentemente de ≥ 500 horas a ≤ 2.000 horas, y con mayor preferencia aún, de preferentemente de ≥ 900 horas a ≤ 1.100 horas. De esta manera el conducto tubular puede resistir contra entornos ambientales adversos.

Similarmente, la invención pone a disposición un revestimiento que puede prepararse mediante un procedimiento de acuerdo con la invención. El revestimiento puede abarcar por ejemplo la siguiente composición:

– resina epoxi en forma de una capa con un espesor de $\geq 0,8$ mm a $\leq 0,16$ mm, preferentemente de $\geq 0,10$ mm a $\leq 0,13$ mm, con mayor preferencia 0,125 mm;

– agente promotor de la adherencia en forma de una capa con un espesor de $\geq 0,15$ mm a $\leq 0,30$ mm, preferentemente de $\geq 0,22$ mm a $\leq 0,27$ mm, con mayor preferencia 0,25 mm;

– capa de cubierta de HDPE en forma de una capa con un espesor de $\geq 2,8$ mm a $\leq 3,2$ mm, preferentemente de $\geq 2,9$ mm a $\leq 3,1$ mm, con mayor preferencia 3 mm;

– capa de HDPE reticulable con silano en forma de una capa con un espesor de $\geq 0,8$ mm a $\leq 1,20$ mm, preferentemente de $\geq 0,9$ mm a $\leq 1,1$ mm, con mayor preferencia, 1 mm.

Como ventaja del revestimiento reticulado con silano debe considerarse su reducido alargamiento bajo calor. Así, en el caso de otra forma de realización preferida de la presente invención, el alargamiento a la rotura (hot set) de la capa polimérica reticulada a 200 °C, 15 min, es de ≥ 70 % a ≤ 90 %, preferentemente de ≥ 80 % a ≤ 85 %, con mayor preferencia de 83 %. Con ello se deforma, ablanda o escurre en menor grado también bajo el peso del conducto tubular, cuando el conducto tubular transporta un medio caliente o está expuesto a gran calor.

Otra propiedad ventajosa del revestimiento reticulado con silano es su resistencia contra la lixiviación debida a solventes no polares. Así, después de la lixiviación por tales solventes queda suficiente material reticulado para asegurar una estabilidad funcional. Por ello, en otra forma de realización preferida de la presente invención el contenido de gel de la capa polimérica reticulada es de ≥ 50 % a ≤ 70 %, preferentemente de 60 % a ≤ 65 %, con mayor preferencia de 64 %. De esta manera se reduce el peligro de un funcionamiento defectuoso en el caso de un contacto con solventes como bencina o gasolina.

También es una ventaja del revestimiento de acuerdo con la invención el hecho de que cuando entra en contacto con solventes no polares se hincha lo menos posible, ya que por ello puede originarse un ablandamiento del revestimiento. En otra forma de realización preferida de la presente invención, el valor del hinchado (Xilol) de la capa polimérica reticulada es de ≥ 5 % a ≤ 10 %, con preferencia, de ≥ 9 % a ≤ 10 %, con mayor preferencia de 9,2 %. De esta manera, se reduce el riesgo de un funcionamiento deficiente del revestimiento en caso de que entre en contacto con solventes tales como bencina o gasolina.

Por otra parte, la capa reticulada con silano contribuye de manera ventajosa a la estabilidad frente a influencias ambientales. En otra forma de realización preferida de la presente invención, el valor del ensayo ESCR (valor F_0) de la capa reticulada con silano después de un intervalo de más de 6.000 horas no presenta ninguna rotura. En otra forma de realización, más preferida, de la presente invención, la capa polimérica reticulada no muestra ningún fallo en el ensayo ESCR (FNCT a 4,0 MPa, 80 °C) después de un intervalo de más de

1000 horas. Gracias a la elevada resistencia a la formación de grietas por tensiones, se hace posible un uso de revestimiento para tubos en áreas geográficas de elevada radiación solar tales como áreas desérticas.

5 Otra ventaja del revestimiento reticulado con silano es que presenta una reducida tendencia a la fluencia o retracción lenta, es decir que se alarga lo menos posible bajo tracción. Así, en otra forma de realización preferida de la presente invención el alargamiento de la capa polimérica reticulada en el ensayo de tracción durante un período determinado a 23 °C/96 horas, medido en la capa de cubierta, es de $\geq 0,3\%$ a $\leq 0,9\%$, preferentemente de $\geq 0,5\%$ a $\leq 0,7\%$, con mayor preferencia de 0,6 %. Si se apoya un revestimiento de este tipo sobre un
10 vehículo o portador, cabe temer menos una fluencia lenta o retracción lenta del revestimiento y con ello un debilitamiento del mismo.

A continuación se mencionan otras ventajas del revestimiento reticulado con silano. Así, en otra forma de realización preferida de la presente invención la resistencia de la capa polimérica reticulada a los impactos a -100 °C no presenta ninguna rotura. En otra forma de
15 realización, más preferida, de la presente invención la resistencia a los impactos bajo encalladura de la capa polimérica reticulada no presenta ninguna rotura a -40 °C. Tales resistencias a los impactos y resistencias a los impactos por entalladura permiten transportar el revestimiento conforme a la invención de manera menos complicada, ya que no se requieren tantas medidas precautorias. Por otra parte, los revestimientos de este tipo sobreviven más
20 tiempo en aquellas regiones en las que debe tenerse en cuenta la posibilidad de granizos, ya que se dañan menos.

En otra forma de realización preferida de la presente invención, a una temperatura de 23 °C, la resistencia al desgarramiento de la capa polimérica reticulada es de ≥ 15 MPa a ≤ 20 MPa, preferentemente de ≥ 16 MPa a ≥ 17 MPa, con mayor preferencia de 16,5 MPa. Por
25 ejemplo, una elevada resistencia al desgarramiento es favorable cuando la capa reticulada con silano está expuesta a repentinas cargas de cizallamiento, como las que pueden presentarse en caso de fuertes acciones de viento sobre un conducto tubular no provisto con el revestimiento inventivo y no tendido dentro del suelo.

En otra forma de realización preferida de la presente invención, a una temperatura de -
30 45 °C el alargamiento la rotura de la capa polimérica reticulada es de $\geq 230\%$ a $\geq 270\%$, preferentemente de $\geq 240\%$ a $\leq 260\%$, con mayor preferencia de 250 %. Un elevado alargamiento a la rotura a una temperatura tan baja es favorable, por ejemplo cuando la capa reticulada con silano ha de ser tendida en un suelo de permafrost y debe evitarse una fragilización.

El objeto de la presente invención es objeto de mayor aclaración con ayuda de la Figuras 1 a 3.

La Figura 1 muestra un procedimiento de acuerdo con la invención para revestir objetos.

La Figura 2 muestra otro procedimiento de acuerdo con la invención para revestir
5 objetos.

La Figura 3 muestra una sección transversal a través de un conducto tubular que ha sido revestido de acuerdo con la invención.

La Figura 1 muestra un conducto tubular (1) previamente sometido a irradiación y calentado, que en una primera etapa y en una instalación de rociado electrostático de polvo (2)
10 ha sido recubierto con una capa de imprimación de resina epoxi (3). Seguidamente, y mediante un extrusora de rollo o bobina (4) se aplica una capa de un agente promotor de la adherencia, (5) usual. Más adelante en la dirección del movimiento del conducto tubular y través de una boquilla anular (6) fluyen corrientes de material desde otra extrusora (7) que transporta polietileno (8) y otra extrusora más (9) que transporta un polietileno reticulable con silano (10).
15 Estas dos corrientes de material se coextruyen (11) sobre el conducto tubular. Como último paso, en una instalación de rociado (12) tiene lugar el rociado con agua sobre la capa superior de material sintético para efectuar la reticulación transversal del polímero reticulable, formándose la capa reticulable con silano (13).

La Figura 2 muestra un conducto tubular (1) previamente sometido a irradiación y
20 calentado, que en una primera etapa y en una instalación de rociado electrostático de polvo (2) ha sido recubierto con una capa de imprimación de resina epoxi (3). Seguidamente, y mediante un extrusora de rollo o bobina (4) se aplica una capa de un agente promotor de la adherencia, (5) usual. Más adelante en la dirección del movimiento del conducto tubular y través de otra extrusora de rollo (14) se aplica una capa de polietileno (8). Mediante otra extrusora más (15)
25 se aplica una capa de polietileno reticulable con silano (10). Como último paso, en una instalación de rociado (12) tiene lugar el rociado con agua sobre la capa superior de material sintético para efectuar la reticulación transversal del polímero reticulable, formándose la capa reticulable con silano (13).

De esta manera se logra que los conductos tubulares revestidos presenten ya después
30 de salir del tramo de enfriamiento una capa externa reticulada con un grado de reticulación superior al 50 %, por lo que ya no es necesaria otra reticulación adicional.

La Figura 3 muestra una sección transversal a través de un conducto tubular revestido de acuerdo con la invención. Sobre un conducto tubular (1) previamente sometido a irradiación y calentado, se encuentra inicialmente una capa de imprimación consistente en resina epoxi
35 (3). Sobre esta capa se encuentra una capa de un agente promotor de la adhesión, usual (5).

Sobre esto se encuentra la capa de polietileno (8). Como capa más externa se ha aplicado una capa reticulada con silano (13).

Seguidamente se explica con mayor detenimiento el procedimiento conforme a la invención con ayuda del Ejemplo 1 y del Ejemplo de Comparación.

5 Ejemplo 1

Se precalentó a 200 °C un conducto tubular de acero (de 48 pulgadas de diámetro) que había sido sometido a irradiación. Sobre este conducto tubular de acero se aplicaron sucesivamente las siguientes capas:

10 – como primera capa, se aplicó una resina epoxi habitual mediante un procedimiento electrostático de rociado en polvo, con un espesor de aproximadamente 0,12 mm;

 – inmediatamente sobre esta capa se aplicó un agente promotor de la adhesión, usual, mediante el procedimiento de extrusión por rollo, cuyo espesor era de aproximadamente 0,25 mm;

15 – sobre esta capa se aplicó seguidamente un material de capa de cubierta de DHPE, también usual, con un espesor de aproximadamente 3 mm;

 – mediante una segunda boquilla, dispuesta directamente a continuación, tuvo lugar la aplicación inventiva de la última capa reticulable con silano con un espesor de aproximadamente 1 mm sobre el material de revestimiento de cubierta de PE anteriormente aplicado, que todavía se hallaba en estado de fusión.

20 Este procedimiento asegura una buena unión de soldadura de la capa de PEX con la capa de PE termoplástica anteriormente aplicada. Dado que en el momento de la aplicación la capa de PEX estaba todavía sin reticular, está dada en especial en el procedimiento de rollo una soldadura igualmente buena en la región de solape de los foils arrollados. Los parámetros del procedimiento así como las propiedades de los conductos tubulares así revestidos han sido
25 resumidos en las Tablas 1 y 2.

 Ejemplo de Comparación.

De manera análoga a la modalidad de procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se revistieron conductos tubulares bajo ajustes idénticos, pero sin capa de PEX. A diferencia del ensayo con la capa de PEX, en este caso fue necesario enfriar más rápidamente los conductos
30 tubulares revestidos, a efectos de evitar daños en la capa de recubrimiento de PE termoplástico. Los parámetros del procedimiento así como las propiedades de los conductos tubulares así revestidos se han resumido en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1: Parámetros del procedimiento

	Unidad	Ejemplo	Ejemplo de comparación
Temperatura del conducto tubular	°C	190 a 210	190 a 210
Epoxi		Epoxi unido por fusión	Epoxi unido por fusión
Espesor de la capa de epoxi	mm	0,125	0,125
Agente promotor de la adherencia		Copolímero de HDPE con grupos polares y una densidad de 0,931 g/cm ³ ; una velocidad de flujo en fusión de 3 g/10 min (190 °C, 2,16 kg) y un módulo de tracción de 74 Mpa (23 °C)	Copolímero de HDPE con grupos polares y una densidad de 0,931 g/cm ³ ; una velocidad de flujo en fusión de 3 g/10 min (190 °C, 2,16 kg) y un módulo de tracción de 74 Mpa (23 °C)
Espesor de la capa del promotor de la adherencia	mm	0,25	0,25
Temperatura de extrusión del agente promotor del adherencia	°C	220 a 230	220 a 230
Capa recubrimiento de PE		HDPE bimodal con una densidad de 0,956 g/cm ³ ; una velocidad de flujo en fusión de 3 g/10 min (190 °C, 2,16 kg) y un módulo de tracción de 900	HDPE bimodal con una densidad de 0,956 g/cm ³ ; una velocidad de flujo en fusión de 3 g/10 min (190 °C, 2,16 kg) y un módulo de tracción de 900

		MPa (23 °C)	MPa (23 °C)
Espesor de la capa de recubrimiento de PE	mm	3	3
Temperatura de extrusión de la capa de recubrimiento de PE	°C	Aproximadamente 230	Aproximadamente 230
HDPE reticuable con silano		HDPE con una densidad de 0,952 g/cm ³ ; una velocidad de flujo en fusión de 6,5 g/10 min (190 °C, 2,16 kg) y un módulo de tracción de 1,000 MPa (23 °C); con un injerto de 1,8 % en peso de viniltrimetoxisilano	—
Espesor de la capa externa de PE reticuable con silano(PEXb)	mm	Aproximadamente 1	—
Temperatura de extrusión de la capa de PEX	°C	240	—
Velocidad de la línea	m/min	2	2
Temperatura del conducto tubular antes del inicio del enfriamiento	°C	190	195

Temperatura superficial del revestimiento	°C	Aproximadamente 240	Aproximadamente 235
Temperatura del agua de enfriamiento	°C	25 °C	25 °C
Temperatura superficial del revestimiento después de haber recorrido el tramo de enfriamiento	°C	60	Aproximadamente 30
Temperatura del conducto tubular después de haber recorrido el tramo de enfriamiento	°C	60 a 80	Aproximadamente 40
Tiempo de permanencia del conducto tubular en el tramo de enfriamiento	min	16	16

Tabla 2: propiedades del revestimiento

Indicación: a menos que se indique otra cosa, los valores de las propiedades correspondientes al Ejemplo 1 se refieren a la capa de PEX pura			
Propiedades	Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo de comparación
Alargamiento de calor (HOT SET)	%	83	No determinable
Contenido de gel	%	64	No determinable
Valor de hinchamiento	%	9,2	No determinable
ESCR (valor F ₀)	H	>6.000	3.000
ESCR (FNCT a 4,	H	>1.000	60

MPa; 80 °C)			
Alargamiento en ensayo de tracción durante un período determinado	%	0,6	1,96
Resistencia a los impactos a –100 °C	kJ/m ²	Sin rotura	Rotura
Resistencia a los impactos con entalladura a –40 °C	kJ/m ²	Sin rotura	4,3
Resistencia al arrancamiento a 23 °C	MPa	16,5	15,5
Alargamiento a la rotura a –45 °C	%	250	130

A continuación se describen con detalles los métodos de medición utilizados.

1. Alargamiento por calor

5 El alargamiento por calor (hot set) del revestimiento se determinó mediante una adaptación de la Norma DIN VDE 0472 T 615, como sigue: de la capa transversalmente reticulada se tomó un cuerpo de muestra en forma de un rectángulo (100 x 10 mm) y se introdujo libremente suspendido en un gabinete térmico a 200 °C. Después de 15 minutos se midió el alargamiento del cuerpo de muestra. El alargamiento por calor es la modificación de la longitud del cuerpo de la muestra en %.

10 2. Grado de reticulación

15 El grado de reticulación del revestimiento se determinó en base a una adaptación de la norma ISO 10147, como sigue: de la capa transversalmente reticulada se extrajo una muestra en forma de un rectángulo (20 x 5 mm), se pesó con una exactitud de 1 mg y se introdujo en un recipiente consistente en red de alambre. Se colocó el recipiente con la muestra introducido en un matraz de vidrio de dos litros provisto de enfriador de reflujo. En el matraz de vidrio se introdujeron aproximadamente 500 ml de xilol técnicamente puro y se llevó a ebullición. Después de 8 h de reflujo se retiró el recipiente del matraz de vidrio. La muestra fue extraída cuidadosamente del recipiente y se secó en gabinete de secado al vacío durante por lo menos

tres horas a 150 °C. Después de enfriamiento a temperatura ambiente se pesó la muestra con la exactitud de 1 mg.

3. Valor de hinchamiento

De la capa transversalmente reticulado se extrae una muestra en forma de un rectángulo (20 x 5 mm), se la pesa con una exactitud de 1 mg y se la introduce en un vaso de reactivo. Dicho vaso se llena con xilol técnicamente puro hasta aproximadamente un tercio, y se obtura con un tapón de corcho. El vaso de reactivo se mantiene en un termostato durante dos horas a 140 °C. Seguidamente se vacía el contenido del vaso de reactivo sobre una red de alambre de malla reducida (densidad de la malla: 400/cm²), se retira cuidadosamente la muestra hinchada de la red de alambre, se deposita sobre un vidrio de reloj, y se la pesa. El valor de hinchado se calcula a partir del peso de la muestra hinchada referida al peso de la muestra no hinchada.

4. Resistencia a la formación de grietas por las tensiones según ASTM D 1693

Se determinó la resistencia a la formación de grietas por las tensiones, de la capa transversalmente articulada, para lo cual se siguieron las indicaciones de la norma ASTM 1693. Se consigna el valor F_0 , que indica la duración del ensayo, hasta que ya no pudo observarse ningún fallo del cuerpo de muestra.

5. Resistencia a la formación de grietas por las tensiones ESCR (FNCT)

Se determina la resistencia a la formación de grietas por las tensiones (FNCT), de la capa transversalmente articulada, mediante un método de medición interno, y se indica en h. Este método de laboratorio ha sido descrito por M. Fleissner en Kunststoff 77 (1987), Pág. 45 y siguientes, y corresponde a la Norma ISO/CD 16770 actualmente vigente. Se logró un acortamiento del tiempo hasta fallo mediante el acortamiento del tiempo de iniciación de la grieta debido a la entalladura (1,6 mm/cuchilla de afeitar) en Arkopal como medio promotor de la formación de grietas a una temperatura de 80 °C y bajo una tensión de tracción de 4 MPa. Las muestras se preparan tomando tres cuerpos de muestra con las dimensiones 10 x 10 x 90 mm, de la capa transversalmente reticulada. Los cuerpos de muestra se tallan en su medio en su alrededor con una cuchilla de afeitar en un dispositivo de entalladura preparado a tal efecto (véase la Figura 5 en la publicación). La profundidad de la entalladura es de 1,6 mm.

6. Alargamiento en el ensayo de tracción durante un período determinado

El alargamiento en el ensayo de tracción durante un período predeterminado se determinó bajo una tensión de 5 MPa a 23 °C después de 96 horas de acuerdo con las indicaciones de la norma DIN EN ISO 899.

7. Resistencia a los impactos a -100 °C

La resistencia a los impactos se determinó de acuerdo con la norma ISO 180/U a -100°C .

8. Resistencia a los impactos bajo entalladura a -40°C

5 La resistencia a los impactos bajo entalladura se determinó de acuerdo con la norma ISO 179-1/1eA / DIN 53453 a -40°C . A tal efecto y a partir de la capa de PEXb se preparó un cuerpo de muestra con las dimensiones 10 x 4 x 80 mm, haciéndose una entalladura en forma de "V" con un ángulo de 45° , una profundidad de 2 mm y un radio básico de entalladura de 0,25 mm.

9. Resistencia a los desgarramientos a 23°C

10 La resistencia a los desgarramientos se determinó según la norma ISO 527 Parte 2 en un cuerpo de ensayo de Tipo A1 con un espesor de 1 mm a una temperatura de 23°C . Las muestras fueron traccionadas con una velocidad de 50 mm/min.

10. Alargamiento a la rotura a -40°C

15 El alargamiento a la rotura se determinó según la norma ISO 527 Parte 2 en un cuerpo de ensayo de Tipo A1 con un espesor de 1 mm a una temperatura de -45°C . Las muestras fueron traccionadas con una velocidad de 10 mm/min.

11. Velocidad de flujo en estado de fusión a $190^{\circ}\text{C}/2,16\text{ kg}$

La velocidad de flujo en estado de fusión a $190^{\circ}\text{C}/21,3\text{ kg}$ de los polímeros usados se determinó de acuerdo con la norma ISO 133.

20 12. Módulo de tracción

El módulo de tracción de los polímeros usados se determinó de acuerdo con la norma ISO 527 Parte 2 en un cuerpo de ensayo 1A, de espesor 1 mm.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el revestimiento de superficies exteriores de conductos tubulares con polímero reticulable bajo la acción del agua, que abarca los pasos siguientes:

a) revestimiento de la superficie externa del conducto tubular con por lo menos un polímero que puede reticularse bajo la acción del agua, presentando el polímero reticulable usado un HDPE que tiene un injerto de alcoxisilano;

b) reticulación del polímero reticulable mediante acción de agua bajo temperatura elevada, formándose una capa polimérica reticulada hasta que se llegue a un grado de reticulación de $\geq 30\%$ a $\leq 80\%$.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de silicio de la capa polimérica reticulada es de $\geq 0,10\%$ en peso a $\leq 1,00\%$ en peso, preferentemente de $\geq 0,30\%$ en peso a $\leq 0,40\%$ en peso, con mayor preferencia de $\geq 0,33\%$ en peso a $\geq 0,35\%$ en peso.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el intervalo de tiempo para el tratamiento con agua para la reticulación de la capa polimérica es de $\geq 0,5$ minutos a $\leq 5,0$ minutos, preferentemente de $\geq 1,0$ minuto a $\leq 3,0$ minutos, con mayor preferencia de $\geq 1,90$ minutos a $\leq 2,1$ minutos por metro del conducto tubular que se mueve en dirección longitudinal.

4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la reticulación del polímero reticulable bajo la acción del agua tiene lugar a una temperatura de $\geq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $\leq 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente de $\geq 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $\leq 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, con mayor preferencia de $\geq 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $\leq 260\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, que abarca los pasos siguientes:

- calentamiento de un conducto tubular a una temperatura de $\geq 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $\leq 230\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente de $\geq 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $\leq 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, con mayor preferencia de $\geq 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $\leq 210\text{ }^{\circ}\text{C}$;

- aplicación de una resina epoxi mediante un procedimiento electroestático de rociado de polvo, con un espesor de capa de $\geq 0,08\text{ mm}$ a $\leq 0,16\text{ mm}$, preferentemente de $\geq 0,10\text{ mm}$ a $\leq 0,13\text{ mm}$, con mayor preferencia aún de $0,125\text{ mm}$;

- aplicación de un agente promotor de la adherencia mediante un procedimiento de extrusión por rollo, con un espesor de capa de $\geq 0,15\text{ mm}$ a $\leq 0,30\text{ mm}$, preferentemente de $\geq 0,22\text{ mm}$ a $\leq 0,27\text{ mm}$, con mayor preferencia de $0,25\text{ mm}$;

- aplicación de una capa de cubierta de HDPE mediante extrusión con un espesor de capa de $\geq 2,8\text{ mm}$ a $\leq 3,2\text{ mm}$, preferentemente de $\geq 2,9\text{ mm}$ a $\leq 3,1\text{ mm}$, con mayor preferencia de 3 mm ;

- aplicación de una capa de polímero que abarca HDPE en la cual se ha injertado alcóxido de silano, mediante extrusión con un espesor de capa de $\geq 0,8$ mm a $\leq 1,2$ mm, preferentemente de $\geq 0,9$ mm a $\leq 1,1$ mm, con mayor preferencia de 1 mm;

5 - tratamiento del conducto tubular con agua, teniendo el agua preferentemente una temperatura de ≥ 10 °C a ≤ 40 °C, preferentemente de ≥ 20 °C a 30 °C, con mayor preferencia de 25 °C.

6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el alargamiento por rotura del revestimiento, medido a -45 °C, es de ≥ 135 % a ≤ 400 %, preferentemente de ≥ 200 % a ≤ 300 %, con mayor preferencia de ≥ 240 % a ≤ 260 %.

10 7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el revestimiento se mantiene estable en el ensayo ESCR (environmental stress crack resistance, resistencia a la fisuración bajo tensiones ambientales) (FNCT a $4,0$ MPa, 80 °C) a lo largo de un intervalo de tiempo de ≥ 100 horas a ≤ 10.000 horas, preferentemente de ≥ 500 horas a ≤ 2.000 horas, y con mayor preferencia aún, de ≥ 900 horas a ≤ 1.100 horas.

15 8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se reviste la superficie externa del conducto tubular con por lo menos dos capas distintas, preferentemente con por lo menos tres capas y de manera preferida con al menos cuatro capas distintas.

20 9. Conducto tubular que abarca por lo menos un revestimiento superficial exterior, a base de un primer polímero reticulado, abarcando el primer polímero reticulado un HDPE reticulado con silano, y presentando el polímero reticulado un grado de reticulación de ≥ 30 % a ≤ 80 %.

25 10. Conducto tubular de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque el conducto tubular presenta un revestimiento superficial de múltiples capas, siendo una primera capa inferior una capa epoxi, siendo una segunda capa intermedia una capa de agente promotor de la adherencia, siendo una tercera capa superior una capa de HDPE con una distribución bimodal de pesos moleculares y tratándose una cuarta capa externa de una capa de HDPE reticulado con silano.

30 11. Conducto tubular de acuerdo con la reivindicación 9 ó 10, presentando la capa de HDPE reticulado con silano un contenido de silicio de $\geq 0,10$ % en peso a $\leq 1,00$ % en peso, preferentemente de $0,30$ % en peso a $\leq 0,40$ % en peso, con mayor preferencia de $0,33$ % en peso a $\geq 0,35$ % en peso.

12. Conducto tubular de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11, presentando la capa de HDPE reticulado con silano un alargamiento a la rotura, medido a -45 °C, de ≥ 135 %

a $\leq$ 400 %, preferentemente de $\geq$ 200 % a $\leq$ 300 %, con mayor preferencia aún, de $\geq$ 240 % a $\leq$ 260 %.

- 5 13. Conducto tubular de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 12, manteniéndose la capa de HDPE reticulado con silano estable en el ensayo de ESCR (environmental stress crack resistance, resistencia a la fisuración bajo tensiones ambientales) (FNCT a 4,0 MPa, 80 °C) a lo largo de un intervalo de tiempo de $\geq$ 100 horas a $\leq$ 10.000 horas, preferentemente de $\geq$ 500 horas a $\leq$ 2.000 horas, y con mayor preferencia aún, de $\geq$ 900 horas a $\leq$ 1.100 horas.

Fig. 1

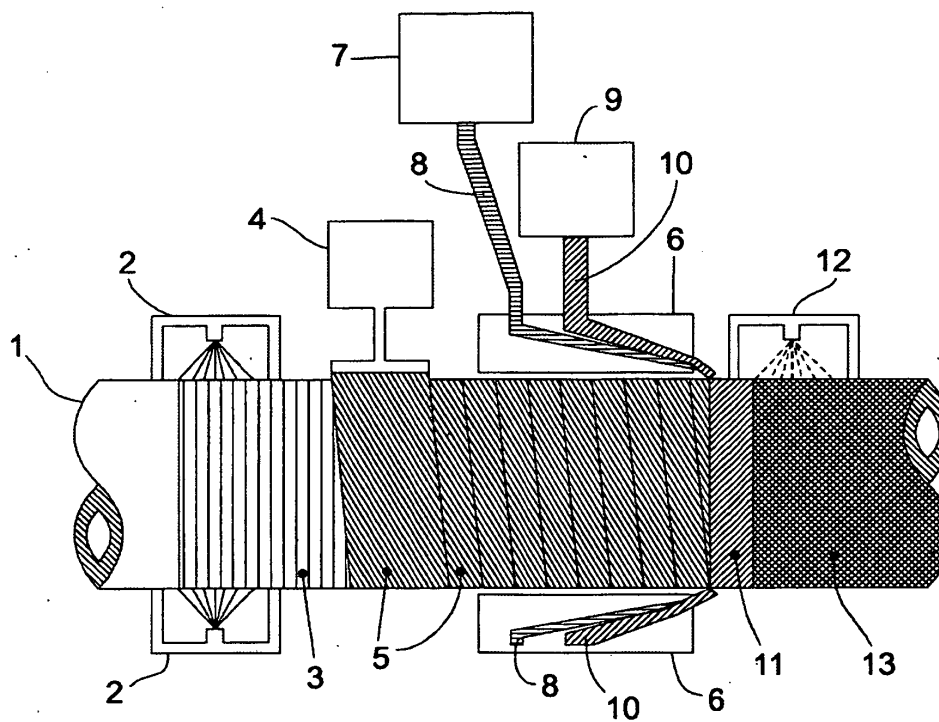


Fig. 2

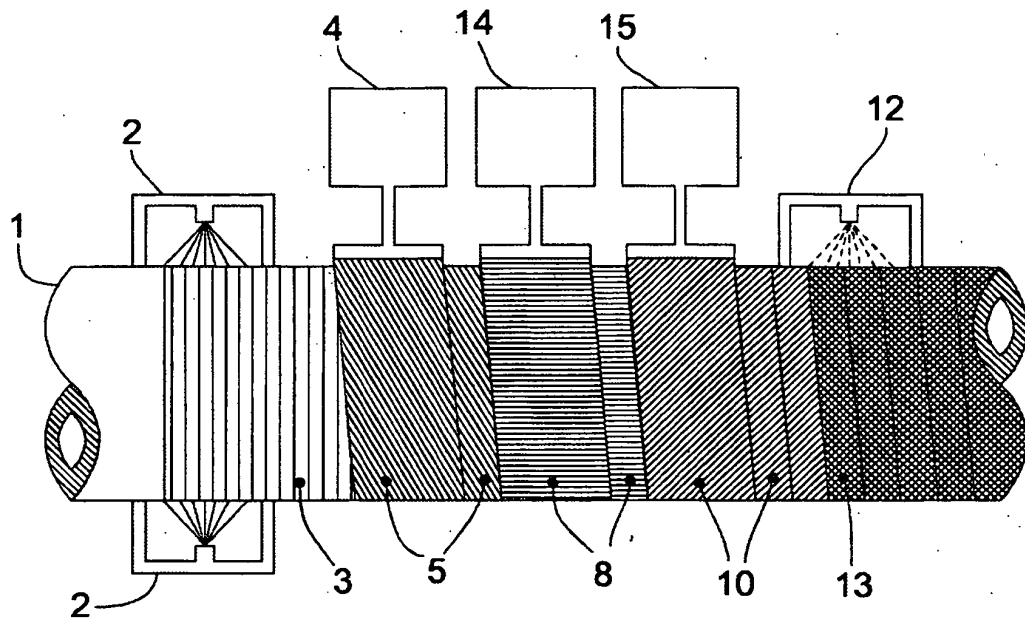


Fig. 3

