



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 283 842**

51 Int. Cl.:  
**C08L 23/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03778107 .7**

86 Fecha de presentación : **31.10.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1563007**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **17.08.2005**

54 Título: **Tuberías y revestimientos que comprenden una mezcla de poliolefinas y poliamidas.**

30 Prioridad: **31.10.2002 US 422815 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.11.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.11.2007**

73 Titular/es:  
**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY**  
**1007 Market Street**  
**Wilmington, Delaware 19898, US**

72 Inventor/es: **Mestemacher, Steven, A.**

74 Agente: **Torner Lasalle, Elisabet**

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

Tuberías y revestimientos que comprenden una mezcla de poliolefinas y poliamidas.

### Campo de la invención

Esta invención trata de tuberías y de revestimientos de tuberías para usarse en la industria del petróleo y gas. Más particularmente, esta invención trata de dichas tuberías y revestimientos de tuberías que comprenden una mezcla de fases fundidas combinadas de poliolefinas, poliamidas, y agentes compatibilizantes que proporcionan una barrera mejorada a la permeación de hidrocarburos.

### Antecedentes de la invención

La naturaleza de la industria del petróleo y gas es tal que una amplia variedad de materiales, incluyendo los sólidos, los líquidos y los gases necesitan ser transportados a través de diferentes tipos de tuberías bajo una amplia variedad de condiciones. Una característica de todas estas formas de tuberías es que deben ser hechas a partir de materiales que sean impermeables y resistentes a las sustancias a ser transportadas. Dichas sustancias pueden incluir no únicamente hidrocarburos, sino también agua y sales acuosas.

Por ejemplo, los pozos de petróleo perforados son típicamente revestidos con carcassas de acero. El acero es susceptible a la erosión y a la corrosión, sin embargo, y, como resultado, estas tuberías se han revestido con revestimiento de tuberías de plástico en ambos oleoductos hacia la tierra y costa afuera. La cubierta del revestimiento de tubería debe ser capaz de resistir temperaturas y presiones encontradas típicamente en los pozos de petróleo y gas, y debe tener propiedades de compresión y memoria que permitan a éste ser disminuido para insertarse en la cubierta y después permitirle a éste expandirse para formar un fluido sellado herméticamente contra la cubierta. Se considera la tubería de polietileno el material preferido para la fabricación de la cubierta. Además de sus buenas propiedades de compresión y memoria, la tubería de polietileno es resistente a la abrasión, lo que lo capacita a resistir el paso de herramientas para pozos profundos, y resistir a sales acuosas y alguna corrosión química. Además, las tuberías de polietileno se pueden formar en un tubo largo, continuo que no contiene conexiones unidas. Esto es importante debido que muchos escapes de la carcasa suceden dentro o cerca de la conexión entre uno y otro segmento de la carcasa. Sin embargo, para elevadas temperaturas y ambientes químicos agresivos, se utiliza a menudo el nylon 11. Se mejora mucho el desarrollo, pero el costo es tal que el nylon 11 se considera solo para aplicaciones altamente demandantes.

Un método para revestir carcassas de acero usado en operaciones de perforación de pozos, de preferencia con polietileno, para propósitos de protección de corrosión se ha dado a conocer en Vloedman, US Patent 5.454.419. Se describe un proceso para reducir una serie continua de tuberías de polietileno en diámetro y entonces correr esto dentro de una perforación de pozo con carcasa revestida de tal forma que las tuberías de polietileno permanezcan en un estado reducido hasta que las tuberías de polietileno alcancen una profundidad preseleccionada. Después de que la tubería de polietileno se corre a la profundidad deseada, se permite a la tubería reducida rebotar, formando por eso un precinto hermético con la carcasa y sellan-

do efectivamente cualquier ruptura en la carcasa.

Mientras el método dado a conocer en la patente US 5.454.419 ha afortunadamente conocido la necesidad de reparar rupturas en las carcassas de forma efectiva y eficiente en tiempo, se han encontrado sin embargo varias ineficiencias, particularmente en circunstancias cuando solo un segmento elegido de la carcasa se necesita reparar. Si solo una sección relativamente corta de aproximadamente 100 a 2000 pies de carcasa se necesita reparar y esta sección se localiza varios miles de pies por debajo de la superficie, por ejemplo, es más efectivo en costo si la carcasa no tiene que ser revestida completamente desde la superficie a la sección pertinente, y la patente US 6.283.211, también de Vloedman, da a conocer un método de reparar porciones de una tubería.

En otros sistemas de revestimiento de tubería conocidos, el revestimiento de tubería reside en tolerancia-cercana con la tubería primaria a todo su largo, formando un sistema mixto estable. El revestimiento de tubería instalado puede ser ya sea de ajuste libre o comprimido. Pero en todas las aplicaciones a baja presión, las fuerzas inducidas por la presión del fluido desde dentro del revestimiento de tubería se transmite a los alrededores de la tubería principal y la tubería principal resiste estas fuerzas transmitidas. Como los fluidos hidrocarbonados penetran a través del revestimiento de tubería, hay un aumento resultante de presión en la corona interior (el espacio entre el revestimiento de tubería y la superficie interior del conducto anfitrión) que puede resultar directamente en corrosión, fugas y/o colapso del revestimiento de tubería si la presión interna del conducto cae por debajo de la corona interior. Todas son deficiencias principales. Donde la superficie externa del revestimiento de tubería mantiene un grado significativo de contacto con la pared anfitriona interior hay un grado significativo de sellado. Se reduce así el área de la sección transversal de la corona interior al alcance de forma que existe solo una vía extremadamente tortuosa para la migración del fluido hacia cualquier mecanismo de descarga a lo largo del sistema.

Taylor, en la patente US 6.220.079, se refiere a este problema al dar a conocer un método de disminución de los efectos negativos de la presión en la corona interior al modificar la configuración del revestimiento de tubería a partir de su usual forma cilíndrica uniforme para incluir la incorporación de múltiples conductos entre el revestimiento de tubería y la tubería principal. Estos conductos proporcionan un medio relativamente barato para liberar la presión, que puede ayudar a evitar el colapso revestimiento de tubería, y también permite la introducción de instrumentos para hacer mediciones.

Otros contribuyentes al comienzo del colapso del revestimiento de tubería incluyen a las propiedades mecánicas del revestimiento de tubería, la naturaleza del fluido transportado, la presión, la temperatura, y la velocidad efectiva de permeación del fluido. La presente invención da a conocer un método de llevar a cabo el colapso revestimiento de tubería al disminuir significativamente la velocidad de permeación del fluido a través del revestimiento de tubería.

La Patente US 4.444.817 da a conocer artículos laminares de poliolefina y un polímero de condensación. A pesar de que un amplio rango de artículos específicos son reivindicados, no hubo absolutamente consideración, mención, o sugerencia de utilizar este

material para su aplicación en el campo de la exploración y/o producción del petróleo o gas.

La patente US 4.444.817 da a conocer un artículo que comprende una poliolefina, una poliamida y una poliolefina modificada de anhídrido maleico. La poliamida se caracteriza por una temperatura de fusión de 215°C presente en la composición como la fase discontinua y como capas con un espesor de 0,5-50 micrómetros. La WP 9105008 da a conocer una composición que comprende una poliolefina, una poliamida y una poliolefina modificada de anhídrido maleico.

Este es un objetivo de la presente invención proporcionar conductos y revestimiento de tuberías con buena resistencia a la permeación de hidrocarburos. Una característica de la presente invención es fundir mezclas de al menos una poliolefina, al menos una poliamida, y al menos un agente compatibilizante en el proceso de formación de los conductos y los revestimientos de tubería. Es una ventaja de la presente invención proporcionar conductos y revestimientos de tuberías que contienen un material polimérico de bajo costo que tiene propiedades de barrera mejoradas en relación al polietileno. Estos y otros objetivos, características, y ventajas serán mejor entendidas teniendo como referencia la descripción detallada aquí.

#### Resumen de la invención

Aquí se da a conocer y reivindica conductos y revestimientos de tuberías apropiados para usarse en el transporte de sustancias en aplicaciones de petróleo y gas, conteniendo una mezcla de fusiones combinadas de:

- (a) al menos una poliolefina;
- (b) al menos una poliamida incompatible con dicha poliolefina (a); y
- (c) al menos un compatibilizador poliolefínico alquilcarbonil sustituido;

donde dichas poliolefinas (a) están en una fase matriz continua y dichas poliamidas (b) están presentes en una fase distribuida en discontinuo en la forma de una multitud de capas finas, sustancialmente paralelas, y traslapadas de material incrustado en la fase continua, y además donde al menos una porción de dicho compatibilizador (c) está presente entre dichas fases y promueve la adhesión entre ellas.

#### Descripción detallada de la invención

Como se usa aquí, el término "conducto" se refiere a una concavidad, alargada, a menudo conducto cilíndrico que se usa típicamente para contener sustancias que pueden incluir fluidos, efluentes de hidrocarburos, sólidos finamente divididos, o gases durante el transporte.

Por "aplicaciones de petróleo y gas" se entiende los usos en la industria del petróleo y gas que involucran la eliminación de combustibles fósiles como son el petróleo crudo y el gas natural de la tierra y su posterior transporte y refinamiento. Dichas aplicaciones incluyen, pero no se limitan a, el entubado, el revestimiento, los tubos de sifones, tubería de revestimientos, y tubería de la instalación. El término "revestimiento de tubería" se usa aquí para identificar una segunda capa que se usa dentro de una tubería de acero u otro material, para su protección, creando así un "tubería revestida" que es típicamente una construcción de múltiples piezas de tubería. El término "tubería de revestimiento" es distinto de una "tubería revestida", y es la línea que fluye entre la boca del pozo, el material de vidrio, las bombas, las instalaciones de almacenamiento, y/o las facilidades de procesamiento. El

término "tubular" se usa en la industria del petróleo y del gas para referirse a tuberías redondas usadas en una variedad de aplicaciones, que incluyen, pero no se limitan a, el entubado, el revestimiento, los tubos de sifones, tubería de revestimientos, y tubería de la instalación.

Como se usó aquí, cuando se refiere a un polímero, el término "partícula" se refiere a la forma física del polímero voluminoso y puede ser un gránulo, un cubo, una hojuela, un polvo, u otra forma conocida por aquellos expertos en la técnica.

Para fines de esta invención, "polímeros incompatibles" significan materiales poliméricos que no tienen sustancialmente miscibilidad mutua en la fase fundida.

Como se usó aquí, donde la palabra "cerca de" introduce un rango numérico, que intenta aplicarse a ambos el límite superior y el inferior.

La tubería o revestimiento de tubería de esta invención comprende una composición polimérica que comprende una mezcla de fusiones combinadas de al menos una poliolefina, al menos una poliamida que es incompatible con la poliolefina o mas poliolefinas, y al menos un agente compatibilizante polimérico que sirve para mantener juntos dominios de los polímeros incompatibles, de tal forma que la porción poliamida existe en una fase discontinua que se distribuye en la fase continua de la poliolefina. La fase poliamida discontinua existe en una configuración laminar, significando que comprende una multitud de dominios en forma de unas capas finas, sustancialmente paralelas, y traslapadas de material que está incrustado en la fase continua de poliolefina. La presencia de estos dominios mejoran las propiedades de barrera de la poliolefina no modificada al crear un laberinto extendido a través del cual los hidrocarburos u otras sustancias deben pasar si están para propagar o difundir a través de la pared de la tubería o el revestimiento de tubería. La composición se hace al mezclar partículas de los polímeros, calentando la mezcla para producir una fase fundida heterogénea de material, y formando la fase fundida en una manera que da como resultado la extensión de la fase fundida para producir una fase discontinua alargada.

La presencia de la configuración laminar de la fase poliamida discontinua significa que pequeñas cantidades de poliamida son requeridas para llevar a cabo un grado dado de resistencia a la permeación que se obtendría a partir de una mezcla homogénea. Las mezclas homogéneas bien combinadas son solo parcialmente efectivas hasta que grandes cantidades (p.ej. > 50%) de poliamida están presentes, las cuales se convierten en un costo prohibitivo para estas aplicaciones. La coextrusión construcción de revestimiento de tuberías, etc, requerirá inversión adicional para extrusores adicionales para cada tipo de polímero tan bien como alguna clase de "capa adhesiva" para unir los materiales incompatibles. La actual invención evita estas tradicionales y más costosas aproximaciones al usar una extrusión de paso sencillo de forma que tenga en cuenta cantidades reducidas significativamente de poliamida.

Las tuberías y los revestimientos de tuberías de la presente invención han reducido la permeabilidad a hidrocarburos en relación a tuberías y revestimiento de tuberías de poliolefinas. Una ventaja de usar los revestimientos de tuberías de la presente invención para forrar las tuberías metálicas usadas en la indus-

tria del gas y del petróleo es que se reduce la probabilidad de falla del sistema debido al colapso del revestimiento de tubería. Este colapso es a menudo desencadenado por la acumulación de fluidos en la corona interior que han penetrado o se han difundido a través del revestimiento de tubería a partir de los materiales que son transportados o almacenados en la tubería. Tales fluidos pueden existir ya sea en fase de gas o de líquido dependiendo de las condiciones en la corona interior. Para la mayor parte, un equilibrio es en realidad; la presión del fluido dentro de la tubería es generalmente mayor o igual a la presión de la corona interior. Sin embargo, en el curso de las operaciones normales, se puede reducir la presión dentro de la tubería a bastante menos que la presión del fluido de la corona interior, tal como en un cierre no planeado. La presión diferencial resultante puede permitir que ocurra una expansión del fluido de la corona interior como las presiones traten de igualarse. Si el revestimiento de tubería no es capaz de mantener la fuerza externa solo, puede resultar una deformación radial.

En una realización, las partículas del polímero, en forma de fase no fundida, se mezclan a fondo a fin de proporcionar una distribución estadísticamente homogénea y se debe tener cuidado para evitar un mezclado adicional importante después de que los polímeros se hayan calentado a una fase fundida. En otra realización, las partículas de polímero se pueden combinar en forma ablandada o fundida tanto como la combinación de los polímeros mantenga un carácter heterogéneo. Combinando los polímeros a una temperatura tal que una de las poliolefinas o de las poliamidas no es suavizada o fundida y entonces calentando la combinación se puede establecer también la mezcla. Es preferible que una mezcla heterogénea fundida de polímeros incompatibles sea establecida para que, cuando la fase fundida sea extendida por, tal como las fuerzas de extrusión, la poliolefina está en la forma de una fase matriz continua y la poliamida está en la forma de una fase distribuida discontinua. La fase discontinua está presente como una multitud de capas delgadas, sustancialmente paralelas y traslapadas que están incrustadas en la fase continua.

La poliamida y el agente compatibilizador pueden ser también fases fundidas combinadas (usando cualquier método conocido por aquellos expertos en la técnica, como es el *compounding*) previo a mezclar con el componente poliolefina. Así, por ejemplo, las partículas de fases fundidas mezcladas comprenden la poliamida y el compatibilizador se pueden mezclar con partículas poliolefinas como se describió.

Se cree que al menos alguno de los compatibilizadores poliméricos está concentrado entre las capas adyacentes de los polímeros incompatibles y está unida parcialmente con una capa y parcialmente con una capa adyacente, adhiriendo así las capas a la vez. Sin el compatibilizador, las tuberías y los revestimiento de tubería formados a partir de las fases fundidas heterogéneas de polímeros incompatibles tienen pobres propiedades mecánicas y, generalmente, no pueden siquiera ser fácilmente formados por extrusión o moldeo como artículos unitarios.

Aunque esto no se requiere, se prefiere que la poliamida usada en la práctica de esta invención sea, como se afirmó, en forma particulada; y se desea que ambos la poliolefina y la poliamida deban mezclarse como partículas. Las partículas deben ser, como regla general, de un tamaño tal que la mezcla fundida

de los polímeros incompatibles, cuando se introducen a algún medio de extender la fase fundida, tal como la extrusión labios de la boquilla, exhibe la heterogeneidad preferida para la práctica de la invención. Cuando las partículas, especialmente las partículas de la poliamida, son de un tamaño demasiado pequeño, la mezcla en fase fundida, aunque no excesivamente mezcladas, tienden a funcionar como una composición homogénea debido que los dominios del material que forman la fase polímero discontinua son demasiado pequeños. Cuando las partículas, especialmente las partículas de la poliamida, son de un tamaño demasiado grande, la mezcla en fase fundida tiene tendencia a formarse dentro de las tuberías y los revestimiento de tuberías teniendo una estructura marmórea en lugar de una estructura laminar, el dominio mayor de los materiales que forma la fase discontinua extendiéndose a los límites opuestos de la tubería o los revestimiento de tuberías y causando desbaratamiento del material que forma la fase continua. Las partículas son de preferencia generalmente regulares en forma, como es cúbica o esférica o similares. Las partículas pueden, sin embargo, ser irregulares; y pueden tener una dimensión sustancialmente mayor que otra dimensión como sería el caso, por ejemplo, cuando se usan copos de material.

Cuando cada uno de los polímeros incompatibles está presente como partículas individuales, las partículas son generalmente de aproximadamente el mismo tamaño aunque esto no se requiere. Se puede proporcionar el compatibilizador por si mismo como partículas individuales o puede mezclarse, revestirse o también combinarse con uno o con ambos de los polímeros incompatibles.

El grosor de las capas de material en la fase discontinua es función del tamaño de la partícula combinado con el grado de estiramiento en la etapa de formación. El tamaño de partícula de la poliamida se elige generalmente con vistas a resultar, después del estiramiento, en capas traslapadas que pueden tener un grosor desde 0,5 a 50 micrómetros y, tal vez, algunas veces ligeramente más gruesa.

Se puede llevar acabo el mezclado de las partículas de polímeros por cualquiera de los métodos conocidos por aquellos expertos en la técnica, como es por medio de una licuadora o un mezclador de tambor o, en una escala mayor, por medio de una mezcladora de doble cono. Se puede llevar acabo el mezclado continuo de las partículas por cualquiera de los métodos bien conocidos. Por supuesto, se pueden mezclar también las partículas a mano con el único requisito del mezclado siendo que cualquiera de las dos tomas estadísticas de la muestra en una masa dada de material debería dar sustancialmente la misma composición. Se puede llevar acabo el mezclado de los polímeros incompatibles al agregar partículas del polímero de fusión más alto a una fase fundida del polímero de fusión más bajo mantenido a una temperatura por debajo del punto de fusión más elevado. En ese caso, la fase fundida se agita para obtener una mezcla adecuada; y la mezcla está así lista para el paso de calentamiento.

Una vez mezclados, se calientan los polímeros incompatibles a una temperatura mayor que el punto de fusión del componente polímero de punto de fusión más alto. Se observa que el calentamiento se lleva acabo con el propósito de estirar la mezcla ablandada o en fase de fusión. En el caso de un polímero incom-

patible que exhibe temperaturas de fusión no bien definidas, "la temperatura de fusión", como se usa aquí, se refiere a una temperatura al menos tan elevada que los polímeros que han sido ablandados al grado requerido para estirar cada uno de los polímeros en la mezcla. Ese calentamiento tiene por resultado una mezcla heterogénea ablandada o en fase de fusión de los materiales y el calentamiento se debe llevar a cabo de forma que evite sustancial mezclado adicional de los polímeros incompatibles debido que dicha mezcla podría causar una homogenización y combinación de las partículas en fase de fusión y podría tener como resultado una fase de fusión y una tubería o revestimiento de tubería de composición, sin capas, homogénea. El calentamiento se puede llevar a cabo por cualquiera de los muchos medios bien conocidos por aquellos expertos en la técnica y usualmente este se lleva a cabo en un extrusor. Se ha aprendido que se puede usar un extrusor de hélice sencilla del tipo que se ha diseñado para transporte de material y no mezclado de material entre el calentamiento y los pasos de formación de esta invención sin causar homogenización de las dos fases de la composición del polímero incompatible. Se puede usar esquireo bajo y extrusores de mezclado bajo del tipo que se utiliza normalmente para el cloruro de polivinilo, el acrilonitrilo, o el cloruro de polivinilideno para practicar esta invención si ellos son usados de forma que funda y transporte los materiales y minimice el mezclado de los componentes. Son menos deseables los esquireos elevados y los extrusores de elevado mezclado del tipo usado normalmente para el nylon y el polietileno para practicar esta invención. Se pueden usar otros numerosos aparatos de mezclado de fase fundida de bajo esquireo, como son conocidos por aquellos expertos en la técnica, sin apartarse del objetivo de la invención. Hasta el punto que la composición conserve un aspecto de la heterogeneidad, se puede realizar el proceso y el producto de esta invención.

El proceso de formación de las tuberías y los revestimientos de tuberías de la invención requiere el estiramiento de la mezcla en fase fundida seguido por enfriamiento. El estiramiento es una prolongación de la fase fundida en dos fases para causar un cambio sustancial en las dimensiones de los dominios en la fase discontinua. El estiramiento se puede llevar a cabo mediante cualquiera de los varios medios, o por una combinación de más de uno de tales medios. Por ejemplo, la fase fundida puede ser extrudida o coextrudida entre los labios de la boquilla. Se puede llevar a cabo el estiramiento por un pequeño dibujo siguiendo la extrusión o coextrusión de la mezcla de la fase fundida heterogénea.

El estiramiento puede estar en una dirección o en direcciones perpendiculares. Si el estiramiento se dirige en una dirección o dos, habría una prolongación de cerca de 100 al 500 por ciento en al menos una dirección; y se prefiere una prolongación de cerca de 100 al 300 por ciento. Mientras el límite superior dispuesto aquí no es crítico, el límite inferior es crítico en tanto que el estiramiento inadecuado no da las barreras mejoradas para la permeación del fluido la cual caracteriza esta invención. La evasión del estiramiento excesivo es importante solo en tanto que la prolongación excesiva de la fase fundida pueda conducir al debilitamiento o la ruptura del artículo.

El estiramiento va seguido de enfriamiento para bajar la temperatura del punto de fusión del compo-

nente de fusión más bajo para solidificar la parte de la mezcla extrudida. El enfriamiento se puede llevar a cabo por cualquiera de los medios deseados y a cualquier velocidad conveniente.

Las unas o más poliamidas de la composición usadas en esta invención están presentes en cerca del 2 al 40 o de preferencia de cerca del 3 al 20 o más preferentemente de cerca del 5 al 15 por ciento en peso basado en la cantidad total de la poliamida, el compatibilizador, y la poliolefina en la composición. Los unos o más agentes compatibilizadores de la composición usados en esta invención están presentes en cerca del 0,25 al 12 o de preferencia de cerca del 0,25 al 6 o más preferentemente de cerca del 0,5 al 4 por ciento en peso basado en la cantidad total de la poliamida, el compatibilizador, y la poliolefina en la composición. Las unas o más poliolefinas de la composición usadas en esta invención están presentes en cerca del 60 al 97 o de preferencia de cerca del 80 al 97 o más preferentemente de cerca del 85 al 95 por ciento en peso basado en la cantidad total de la poliamida, el compatibilizador, y la poliolefina en la composición.

Se pueden usar cualquiera de los componentes para introducir rellenos inertes dentro de la composición solo a condición de que los rellenos no sean de un tipo o no estén en una cantidad que interfiera con la formación de la construcción en capas o con las propiedades requeridas o deseadas de la composición. La cantidad de plastificantes, opacadores, colorantes, agentes lubricantes, estabilizadores de calor, estabilizadores de oxidación, y sus semejantes que se usan en materiales poliméricos estructurales se pueden usar aquí. La cantidad de tales rellenos no se incluye en el cálculo de la cantidad de los polímeros incompatibles y los compatibilizadores.

Las poliolefinas usadas en la composición de la invención incluyen al polietileno, el polipropileno, el polibutileno, los copolímeros de aquellos materiales, y sus semejantes. Se prefiere el polietileno y puede ser de alta, media, o de baja densidad.

Se puede reticular también la poliolefina durante o después de la formación de las tuberías de la presente invención usando cualquier método conocido por aquellos expertos en la técnica. Por ejemplo, si la reticulación ocurre durante la formación de las tuberías y los revestimientos de tuberías, se debe agregar un agente de reticulación tal como el peróxido a la mezcla de partículas del polímero que se usan para formar las tuberías y los revestimientos de tuberías. Se puede agregar el peróxido en forma de un lote maestro en la poliamida y/o la poliolefina. Se puede incorporar también el peróxido dentro de la poliamida y/o las partículas de poliolefina en un paso previo, tal como un melt-compounding u otro paso de mezcla de fase fundida. Después de la formación de las tuberías y los revestimientos de tuberías, el componente poliolefina puede ser también reticulado al irradiar las tuberías y los revestimientos de tuberías. Alternativamente el componente poliolefina puede ser reticulado usando un agente de reticulación de silano tal como es el viniltrimetoxisilano como se entenderá por aquellos expertos en la técnica. Cuando se usan los agentes reticuladores de silano, se pueden agregar ellos y cualquier catalizador e iniciador necesario a la mezcla fundida durante la formación de las tuberías y los revestimientos de tuberías. En tal caso, se prefiere que la poliamida y el compatibilizador sean mezclados en fase fundida previa mezcla con la poliolefina. Los

agentes de reticulación de silano también pueden ser injertados a la poliolefina previo al uso de la poliolefina en la formación de las tuberías y los revestimientos de tuberías de la presente invención. Las poliolefinas en las tuberías y los revestimientos de tuberías que contienen agentes de reticulación pueden ser reticulados usando métodos conocidos por aquellos expertos en la técnica, tal como el tratado de las tuberías y los revestimientos de tuberías con agua o vapor que está al menos a 80°C. Se prefieren las tuberías y los revestimientos de tuberías que contienen polietileno reticulado.

Cuando se usa aquí, el término "poliamidas" se refiere a ambos a los homopolímeros y los copolímeros. Las poliamidas son bien conocidas y se hacen al reducir ácidos carboxílicos o sus equivalentes reactivos con aminas primarias y/o lactamas bajo condiciones bien conocidas. Las lactamas y los aminoácidos pueden también reaccionar para producir poliamidas. Los ejemplos de ácidos carboxílicos usados en la preparación de las poliamidas son el ácido atípico, el ácido subérico, el ácido sebácico, el ácido azelaico, el ácido malónico, el ácido glutárico, el ácido pimélico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, y sus semejantes. Los ejemplos de diaminas primarias son la tetrametilendiamina, la pentametilendiamina, la hexametilendiamina, la octametilendiamina, y sus semejantes. Los ejemplos de poliamidas incluyen la poli(pentameten adipamida), la poli(hexameten adipamida), la poli(hexameten sebacamida); las poliamidas obtenidas a partir de lactamas tal como las caprolactamas y a partir de aminoácidos como es el ácido 11-aminoundecanoico, y sus semejantes. Son también apropiadas la copoliamidas. Las poliamidas preferidas y las copoliamidas tienen cada una puntos de fusión en el rango de 150°C a 250°C y se prefieren aún más en el rango de 180°C a 225°C, e incluyen tales polímeros como es la policaproamida, la poli(11-aminoundecanoamida), la polidodecanoamida, la poli(hexameten sebacamida), la poli(hexameten dodecanoamida), y los copolímeros de la poli(hexameten adipamida) con policaproamida. También se prefieren los copolímeros de poliamidas amorfas que no tienen puntos de fusión claramente definidos, pero los cuales derivan en parte de los monómeros aromáticos tales como el ácido isoftálico.

Las poliamidas usadas en la composición usada en la presente invención deben ser de fase fundida extrudable, y de preferencia tener un peso molecular promedio de número de al menos 5000. Los ejemplos de poliamidas incluyen aquellos hechos por condensación de cantidades equimolares de al menos un ácido dicarboxílico saturado que contiene de 4 a 14 átomos de carbono con al menos una diamina que contiene de 4 a 14 átomos de carbono. El exceso de diamina, se puede usar sin embargo para proporcionar un exceso de grupos terminales amino sobre grupos terminales carboxilo en la poliamida. Ejemplos específicos incluyen la polihexameten adipamida (nylon 66), la polihexameten azelaamida (nylon 69), la polihexameten sebacamida (nylon 610), la polihexameten dodecanoamida (nylon 612), la policaprolactama (nylon 6), y sus copolímeros. Las poliamidas semi aromáticas que son de fase fundida extrudable se pueden usar también en las mezclas de fases fundidas combinadas de la presente invención.

Se prefiere que la poliamida tenga una viscosidad de la fase fundida mayor que la poliolefina a la tem-

peratura a la cual se forman las tuberías y los revestimientos de tuberías de la presente invención.

El compatibilizador usado en la composición usada en esta invención es una poliolefina alquilcarboxilo sustituida, la cual es una poliolefina que tiene motivos estructurales carboxílicos unidos a esta, ya sea sobre el esqueleto mismo de poliolefina o sobre las cadenas laterales. Por "motivo estructural carboxílico" se entiende los grupos carboxílicos del grupo consistente de los ácidos, los ésteres, los anhídridos, y las sales. Las sales carboxílicas son ácidos carboxílicos neutralizados y un compatibilizador, que incluye también las sales carboxílicas como una motivo estructural carboxílica, incluye el ácido carboxílico de la sal. Tales compatibilizadores son llamados polímeros ionoméricos.

Se pueden preparar los compatibilizadores por síntesis directa o por injerto. Un ejemplo de síntesis directa es la polimerización de una  $\alpha$ -olefina con un monómero olefínico que tiene una motivo estructural carboxílico; y un ejemplo de injerto es la adición de un monómero que tiene una motivo estructural carboxílico a un esqueleto de poliolefina. En el compatibilizador hecho por injerto, la poliolefina es polietileno o un copolímero de etileno y al menos una  $\alpha$ -olefina de 3-8 átomos de carbono tales como el propileno, y sus semejantes, o un copolímero que incluye al menos una  $\alpha$ -olefina de 3-8 átomos de carbono y una diolefina, tal como el 1,4-hexadieno, y sus semejantes. La poliolefina reacciona con un ácido carboxílico insaturado, un anhídrido, o un monómero éster para obtener el polímero injertado. Los ácidos, anhídridos, y ésteres representativos elegibles incluyen: el ácido metacrílico; el ácido acrílico; el ácido etacrílico; el metacrilato de glicidilo; el acrilato de 2-hidroxietilo; el metacrilato de 2-hidroxietilo; el maleato de dietilo; el maleato de monoetilo; el maleato de di-*n*-butilo; el anhídrido maleico; el ácido maleico; el ácido fumárico; el ácido itaconico; los monoésteres de dichos ácidos dicarboxílicos; el anhídrido dodecenil succínico; el 2,3-anhídrido-5-norborneno; el anhídrido nádicico (el anhídrido 3,6-endometilen-1,2,3,6-tetrahidrotálico); y sus semejantes. Generalmente, el polímero injerto tendrá cerca de 0,01 a 20, de preferencia cerca de 0,1 a 10, y más preferente de cerca de 0,2 a 5, por ciento en peso del monómero injertado. Se describen en mayor detalle los polímeros injertados en la Pat. U. S. Nos. 4.026.967 y 3.953.655.

En el compatibilizador hecho por síntesis directa, el material polimérico es un copolímero de una  $\alpha$ -olefina de 2-10 átomos de carbono y un ácido carboxílico insaturado  $\alpha$ -etilenicamente, un éster, un anhídrido, o una sal que tiene una o dos motivos estructurales carboxílicos. El compatibilizador sintetizado directamente está integrado de al menos el 75 por ciento molar del componente olefina y de cerca del 0,2 al 25 por ciento molar del componente carboxílico.

El compatibilizador ionomérico se hace de preferencia a partir del compatibilizador sintetizado directamente y de preferencia está integrado de cerca del 90 al 99 por ciento molar de olefina y cerca del 1 al 10 por ciento molar de un monómero insaturado  $\alpha$ -etilenicamente que tiene motivos estructurales carboxílicos en donde las motivos estructurales se consideran como equivalentes de ácido y son neutralizadas con iones metálicos que tienen valencias de 1 a 3, inclusive, donde el equivalente del ácido carboxílico es monocarboxílico y son neutralizados con iones metáli-

cos que tienen una valencia de 1 donde el equivalente de ácido carboxílico es dicarboxílico. Para controlar el grado de neutralización, los iones metálicos están presentes en una cantidad suficiente para neutralizar al menos el 10 por ciento de los motivos estructurales carboxílicos. Las  $\alpha$ -olefinas elegibles representativas y los ácidos carboxílicos insaturados, los anhídridos, y los monómeros éster son aquellos descritos previamente aquí. Los polímeros ionoméricos se describen en mayor detalle en la Pat. U. S. No. 3.264.272.

Los compatibilizadores que se prefieren son poliolefinas injertadas con un ácido dicarboxílico o un

derivado de ácido dicarboxílico como es un anhídrido o un éster o un diéster.

Las tuberías y los revestimiento de tuberías de la presente invención tienen usos que incluyen, pero no se limitan a, las tuberías en línea, las tuberías flexibles, carcasa del fondo del pozo, revestimiento de la carcasa del fondo del pozo, tubería de distribución, vástago de bomba, tubos de sifón, tubería horizontal, revestimiento de la tubería horizontal, mangueras hidráulicas, tuberías flexibles, y mangueras presurizadas.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. El uso para transportar petróleo o gas de tuberías y revestimiento de tuberías que comprenden una mezcla de fases fundidas combinadas de:

(a) al menos una poliolefina;

(b) al menos una poliamida incompatible con dicha poliolefina (a); y

(c) al menos un compatibilizador poliolefínico alquilcarboxil-sustituido; donde tales poliolefinas (a) están en una fase matriz continua y tales poliamidas (b) están presentes en una fase distribuida discontinua en la forma de una multitud de capas traslapadas, sustancialmente paralelas, y delgadas de material incrustado en la fase continua, y además donde al menos una porción de tal agente compatibilizador (c) está presente entre dichas capas y promueve la adhesión entre ellas.

2. El uso como se reivindicó en la reivindicación 1 en donde la poliolefina se elige del grupo que consiste del polietileno, el polipropileno, el polibutileno, y los copolímeros de esos materiales.

3. El uso como se reivindicó en la reivindicación 1 en donde el compatibilizador poliolefínico alquilcarboxilo sustituido se elige del grupo que consiste de las poliolefinas que tienen motivos estructurales carboxílicos unidas a éstas, ya sea sobre el esqueleto mismo de la poliolefina o sobre las cadenas laterales.

4. El uso como se reivindicó en la reivindicación 1 en donde la poliamida se elige del grupo consistente de la policaproamida, la poli(11-aminoundecanoamida), la polidodecanoamida, la poli(hexametilen sebacamida), la poli(hexametilen dodecanoamida), y los copolímeros de la poli(hexametilen adipamida) con policaproamida.

5. El uso como se reivindicó en la reivindicación 1 en donde la poliamida comprende además copolímeros poliamida amorfos derivados en parte de monómeros aromáticos.

6. El uso como se reivindicó en la reivindicación 1 en donde la fase distribuida discontinua está presente en capas de material mayor que 0,5 micrómetros y

menor que 50 micrómetros de espesor.

7. El uso como se reivindicó en la reivindicación 1 en donde la mezcla de fase fundida combinada además comprende al menos un plastificante.

8. El uso como se reivindicó en la reivindicación 1 en donde la mezcla de fase fundida combinada además comprende al menos un agente lubricante.

9. El uso como se reivindicó en la reivindicación 1 en donde la mezcla de fase fundida combinada además comprende al menos un estabilizador.

10. El uso como se reivindicó en la reivindicación 1 en donde cada poliamida tiene un punto de fusión en el rango de 150°C a 250°C.

11. El uso como se reivindicó en la reivindicación 1 en donde cada poliamida tiene un punto de fusión en el rango de 180°C a 225°C.

12. El uso como se reivindicó en la reivindicación 1 en donde la poliamida está presente en 2 al 40 por ciento en peso, la poliolefina está presente en el 60 al 97 por ciento en peso, y el agente compatibilizante poliolefínico alquilcarboxilo sustituido está presente en 0,25 al 12 por ciento en peso, en donde todos los porcentajes de peso se basan en la cantidad total de la poliamida, la poliolefina, y el agente compatibilizante poliolefínico alquilcarboxilo sustituido.

13. El uso como se reivindicó en la reivindicación 1 en donde se prepara cada uno del compatibilizador poliolefínico alquilcarboxilo sustituido al injertar un ácido dicarboxílico o un derivado de ácido dicarboxílico como es un anhídrido, un éster, o un diéster a una poliolefina.

14. El uso como se reivindicó en la reivindicación 1 **caracterizado** en que la tubería o el revestimiento de tubería es una tubería flexible.

15. El uso como se reivindicó en la reivindicación 1 **caracterizado** en que la tubería o el revestimiento de tubería es una tubería revestida.

16. El uso como se reivindicó en la reivindicación 1 **caracterizado** en que la tubería o el revestimiento de tubería es un revestimiento de carcasa de fondo de pozo.