

Comparación del rendimiento de los materiales de las cintas poliméricas de aplicación en frío

PVC-BITUMEN *5 = 30sec*
vs.
PE-CAUCHO BUTÍLICO *10 = 60sec*



Contenido

1. Introducción
2. PVC (*cloruro de polivinilo*)
3. PE (*polietileno*)
4. Bitumen: mezcla compleja de hidrocarburos
bitumen modificado con polímeros (PMB)
5. Caucho butílico
6. Conclusiones



1. Introducción

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

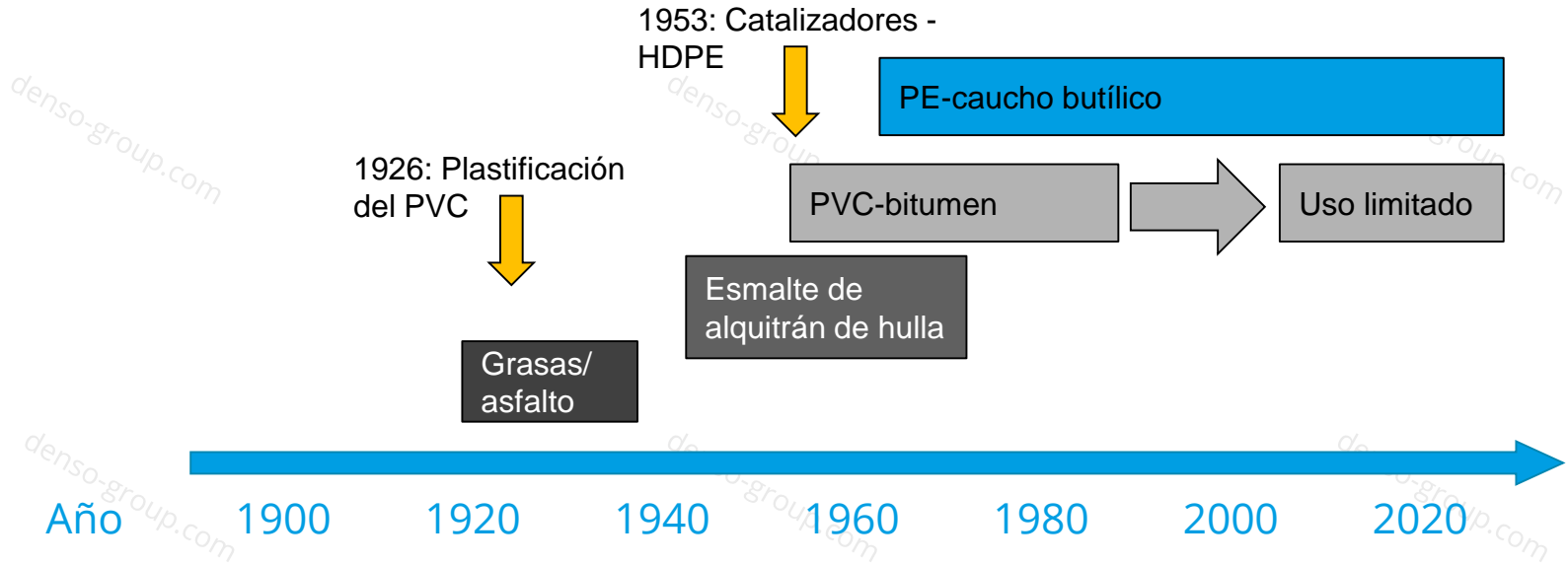
denso-group.com

denso-group.com

Objetivo de esta presentación

- Comprender y comparar la **química y las propiedades básicas** de cada material:
 - PVC (**cl**oruro de **poli**vinilo)
 - PE (**poli**etileno)
 - Bitumen: mezcla compleja de hidrocarburos/**bitumen m**odificado con **pol**ímeros (PMB)
 - Caucho butílico
- Con especial énfasis en:
Idoneidad para el uso en cintas de protección anticorrosiva

Historia



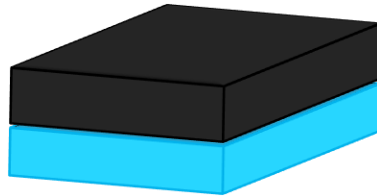
Estructura de las cintas

Cintas poliméricas de aplicación en frío:

→ según ISO 21809-3 – recubrimiento de tipo 12

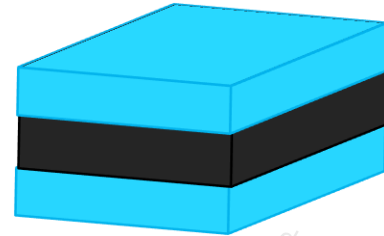
Lámina de soporte + compuesto

- Lámina de soporte: PVC o malla (de fibra de vidrio) o PE
- **Compuesto:** Bitumen o caucho butílico



2 capas

- PVC – bitumen
- Malla – bitumen
- PE – caucho butílico



3 capas

PE – caucho butílico



2. PVC (cloruro de polivinilo)

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

PVC - Historia

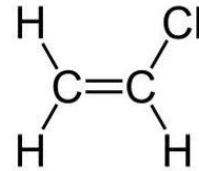
- 1835 (Francia): *Henri Victor Regnault (Francia)* sintetizó accidentalmente el cloruro de vinilo. Tras la exposición a la radiación UV, se formó un sólido (polvo) de color blanco: el cloruro de polivinilo. *(Regnault no era consciente de su descubrimiento).*
- 1912 (Alemania): *Fritz Klatt (Alemania)* sintetizó cloruro de vinilo a partir de acetileno y ácido clorhídrico, estableciendo las bases para la producción del PVC. *(No se comercializaban satisfactoriamente los productos en aquella época).*
- Debido a la falta de materias primas como resultado de la 1ª Guerra Mundial, la producción de PVC se inició en EE.UU. y Alemania.
- 1926 (EE.UU.): Plastificación del PVC mezclándolo con diversos aditivos
¡Esencial para la aplicación de las cintas!

PVC - Estructura química

Monómero del cloruro de vinilo

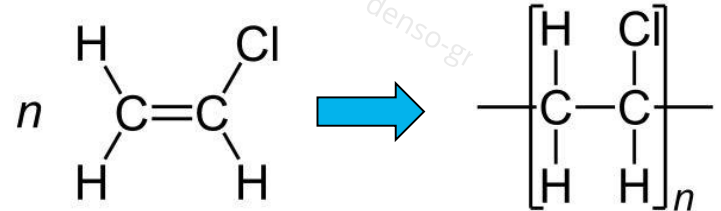
Acetileno + ácido clorhídrico (gas)

Utilizando cloruro de mercurio II como catalizador
(tóxico para los humanos)



Polimerización del monómero del cloruro de vinilo

Reacción química de moléculas de monómero para formar una cadena de polímeros (=PVC)



PVC - Aditivos

Se necesitan diversos elementos auxiliares en el procesamiento:

- Modificadores de impacto - Modificadores térmicos
- Cargas (rellenos)
- Biocidas
- Pigmentos
- **Plastificante**
- **Estabilizantes térmicos** - estabilizantes UV

PVC - Problemas de los plastificantes

Los plastificantes (hasta un **40 %**) hacen flexible el PVC, pero solo a partir de -18 °C

Exudado - "efecto de sudor":

Los plastificantes no son estables y migran hacia:

- El entorno: **Contaminación de aguas subterráneas**
 - El adhesivo (bitumen)
 - Debilitamiento de la rigidez del sustrato: **grietas**
 - El plastificante adhesivo: goma con **baja resistencia al cizallamiento**
- ➔ Se sospecha que los plastificantes causan **cáncer**



PVC - Problema de los estabilizantes (inestabilidad térmica)



PVC + calor (a partir de +70 °C) → Deshidrocloración

Deshidrocloración: Estructura del cloruro de alilo + HCl

- Estructura del cloruro de alilo: inestable térmicamente en el polímero, que es tóxico
- HCl + H₂O (vapor) ácido clorhídrico: **Corrosivo y tóxico**

Estabilizantes: para reducir la pérdida de HCl

Pero: La deshidrocloración es auto-catalítica ("autodegradación"):

→ Los productos de la reacción son catalizadores de la misma reacción - **Efecto "bola de nieve"**





3. PE (polietileno)

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

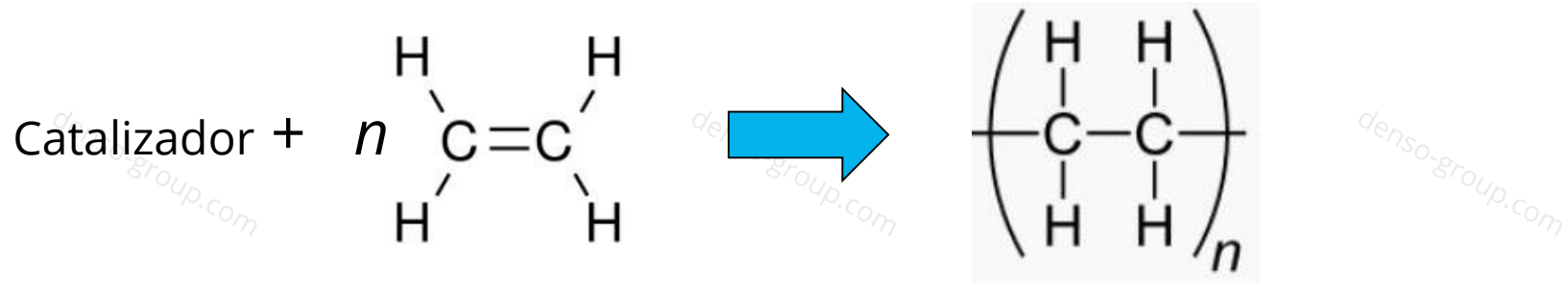
denso-group.com

denso-group.com

PE - Historia

- 1898 (Alemania): Sustancia blanca cerosa que fue sintetizada accidentalmente por *Hans von Pechmann (Alemania)*. (*sin uso práctico en aquel momento*)
- 1933 (Reino Unido): *Eric Fawcett y Reginald Gibson (Reino Unido)* sintetizaron "accidentalmente" de forma industrial un material blanco ceroso. Posteriormente, *Michael Wilcox Perrin (Reino Unido)* produjo polietileno mediante síntesis a alta presión. ➡ LDPE
- 1944 (EE.UU.): Bakelite Corp. y DuPont iniciaron la producción comercial.
- 1951 (EE.UU.) y 1953 (Alemania):
Hito de éxito: catalizadores + temperatura y presión moderadas + etileno
 - LDPE (**PE** de baja densidad) y
 - HDPE (**PE** de alta densidad).

PE - Polimerización del monómero de etileno



Reacción química:

Catalizador + moléculas de monómero para formar cadenas de polietileno

Moléculas de monómero: Etileno (el alqueno más simple)

Composición química similar a la de las **velas o la goma de mascar**

PE - Propiedades mecánicas básicas

Rigidez/flexibilidad



Flexible **a partir de -40 °C**
sin plastificantes

Alta ductilidad



Deformaciones plásticas
antes de la rotura

Alta resistencia a
impactos



Absorbe energía y
se deforma sin fracturarse

PE - Propiedades mecánicas básicas

Sin deshidrocloración

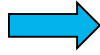


Sin estabilizantes térmicos



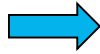
Buena estabilidad térmica

Punto de fusión (HDPE)



120 °C – 180 °C

Punto de fusión (PVC)



77 °C – 88 °C

PE - Resistencia eléctrica y absorción de agua



Resistencia eléctrica (EN 12068)

PE	→	$10^{16} \Omega \text{ cm}$
PVC	→	$10^{11} \Omega \text{ cm}$

Absorción de agua (ASTM D570)

PE	→	0,02 % - 0,06 %
PVC plastificado	→	0,20% - 1,00%

PE - Propiedades básicas (NACE CIP Nivel II)



- Resistencia a la temperatura casi hasta +100 °C.
- Buena flexibilidad a baja temperatura.
- Excelente resistencia a sustancias químicas.
- Resistencia a la fluencia.
- Alta resistencia a impactos.
- Excelente resistencia a la tracción.

PE - Propiedades básicas (NACE CIP Nivel II)



- Alta resistividad eléctrica.
- Insoluble en disolventes orgánicos.
- No se agrieta bajo esfuerzos mecánicos.

➔ **Perfecto para las cintas de protección anticorrosiva**

Nota: *No se mencionan las propiedades del PVC en la NACE**

**NACE (National Association of Corrosion Engineers): Asociación Nacional estadounidense de Ingenieros de Corrosión, líder mundial en protección anticorrosiva, con 37.000 miembros en 140 países.*



4. Bitumen

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

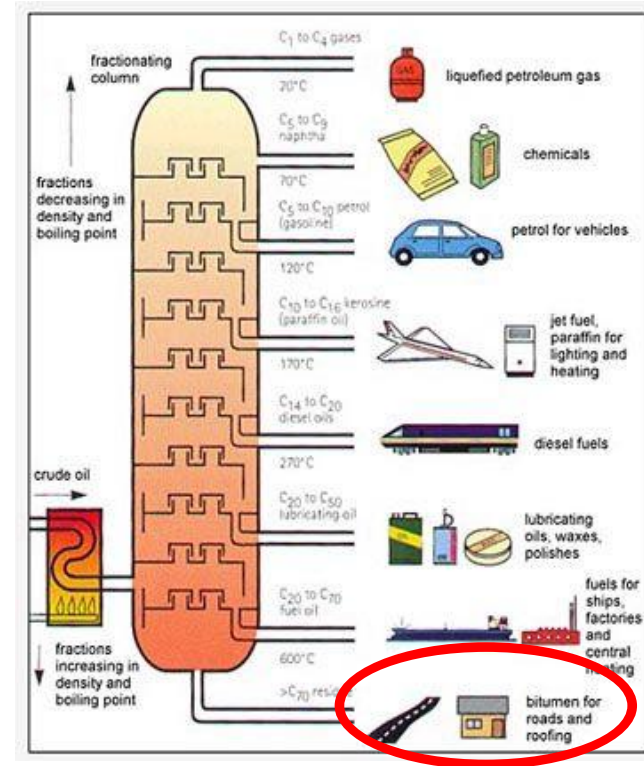
Bitumen - asfalto

- Mezcla compleja de hidrocarburos (C_nH_m)
- Natural:



Natural bitumen from the Dead Sea

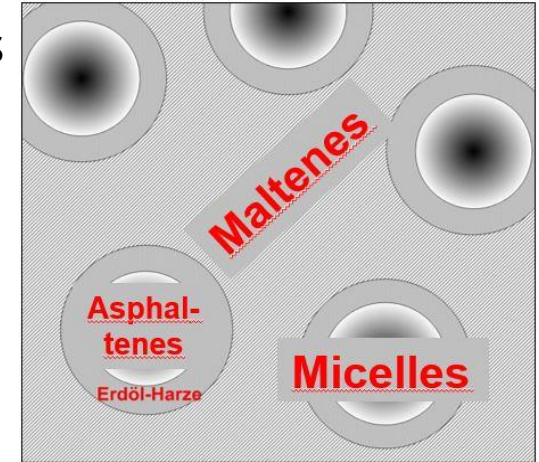
- Refinado: destilación de crudo
 - 1500 tipos de crudo, pero:
 - Solo el 7 % son adecuados para un bitumen de calidad
 - Problema de calidad: sin composición definida



Bitumen - modelo coloidal

Este modelo explica el comportamiento del bitumen ante el envejecimiento

- **Asfaltenos** sólidos insolubles - radio en nm (10^{-9} m)
- Los asfaltenos están recubiertos de resinas solubles
- Asfaltenos + resinas = **micelas** sólidas
- Matriz líquida oleosa:
Maltenos sensibles a la temperatura
- **Bitumen de tipo soluble**
Las micelas de asfaltenos están totalmente dispersas y no interaccionan

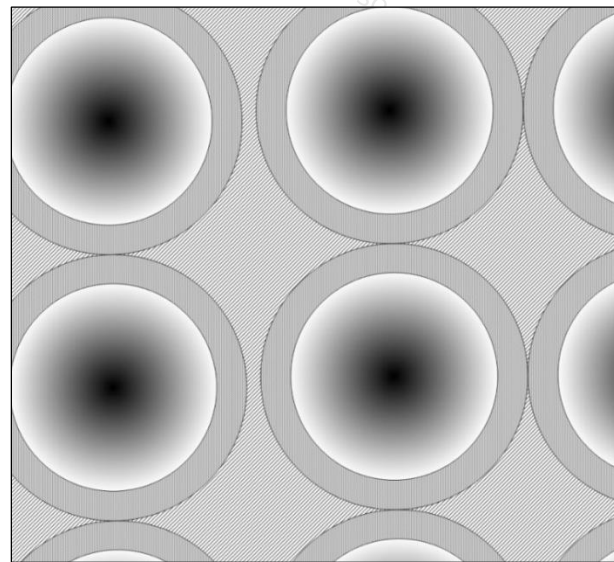


Bitumen - modelo coloidal (envejecimiento estructural)



Cuando el bitumen envejece:

- Los asfaltenos crecen (oxidación) - las micelas crecen
- Los maltenos se evaporan
- Las micelas se aglutinan y forman estructuras encadenadas
- **Bitumen de tipo gel**
La proporción asfaltenos/maltenos aumenta
¡El bitumen se vuelve **duro, frágil y poroso!**

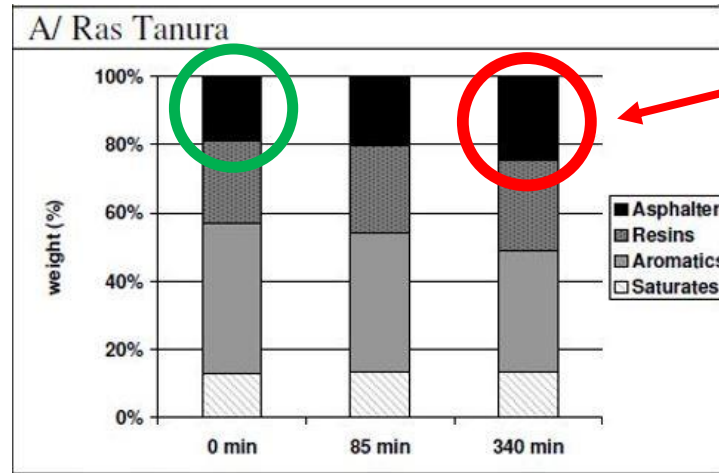


Bitumen - ¿Cómo medir el envejecimiento?

Prueba **Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT)** - ASTM-D1754 y EN 12607

Tasa de expansión de asfaltenos:

- Depende del origen y la temperatura del crudo
- Es lineal en el tiempo



La proporción de asfaltenos aumenta considerablemente tras sólo 340 min.

Bitumen - modelo coloidal (envejecimiento estructural)



¡El envejecimiento estructural es el punto débil del bitumen!

- La oxidación es el factor de mayor influencia.
- El envejecimiento es un proceso que no puede interrumpirse.

La velocidad de envejecimiento depende:

- del origen y la temperatura del crudo
- de la mezcla de bitumen (los **polímeros** solo pueden ralentizar el envejecimiento)

Resultado del envejecimiento:

¡El bitumen se vuelve **duro, frágil y poroso!**



Bitumen - Revestimiento de tuberías (problema de envejecimiento)



El bitumen se vuelve
duro, frágil y poroso



Bitumen - Revestimiento de tuberías

Bitumen modificado con polímeros (PMB)

Se añaden polímeros (ej.: SBS, SBE, EVA, EBA) para:

- ...aportar pegajosidad a la mezcla (adhesión).
- ...aumentar el intervalo de temperaturas de plasticidad (rotura-ablandamiento)

PERO:

- Los polímeros económicos no ralentizan el envejecimiento.
- Mezcla inhomogénea (= cadenas de polímeros no se rompen al mezclar).
- Ej.: ¡problemas con las **condiciones de almacenamiento!**

Bitumen - Revestimiento de tuberías (problemas de almacenamiento)



Almacenamiento a **temperatura ambiente** (+23 °C) durante 5 meses:

PVC-bitumen:



**Ya no se puede
utilizar**

PE-caucho butílico
(3 capas coextruidas):



**Sigue en perfectas
condiciones**

Bitumen - Revestimiento de tuberías (prueba de envejecimiento)



Pruebas de envejecimiento en 100 días ($T_{\text{máx}} + 20 \text{ °C}$) - EN 12068 e ISO 21809-3:

Requisito de resistencia al pelado en superficie de acero: $A_{100}/A_0 \geq 0,75$

- Cinta de malla-bitumen (2 capas laminadas): $A_{100}/A_0 \pm 0,60$
- Cinta de PE-caucho butílico (3 capas coextruidas): $A_{100}/A_0 \geq 0,90$

Bitumen - Revestimiento de tuberías (prueba de envejecimiento)



Pruebas de inmersión en agua caliente (IAC) - ISO 21809-3:

Requisito de resistencia al pelado en superficie de acero: $\geq 1 \text{ N/mm}$

Requisito de resistencia al pelado en superficie de
acero tras 28 días de IAC: $\geq 0,4 \text{ N/mm}$

- | | <u>Inicial</u> | <u>Tras IAC</u> |
|--|----------------------|-----------------------------------|
| ■ Cinta de malla-bitumen (2 capas laminadas): | $> 1,0 \text{ N/mm}$ | - 0,2 - $0,4 \text{ N/mm}$ |
| ■ Cinta de PE-caucho butílico (3 capas coextruidas): | $> 3,0 \text{ N/mm}$ | - $> 3,0 \text{ N/mm}$ |

Bitumen - Revestimiento de tuberías (problema de porosidad)



Alta porosidad = alta demanda de corriente de protección catódica (PC)

ISO 15589-1:2015 – Protección catódica de canalizaciones terrestres.

Apartado 8.4. Demanda de corriente de protec. Catódica

Apartado 8.4.2 - Factores de rotura del revestimiento (f_f)

$$I_{\text{tot}} = \pi D \times L \times k \times j \times f_f$$

I_{tot} : demanda total de corriente

k : factor de contingencia - distribución no uniforme ($\geq 1,25$)

j : densidad de corriente nominal (100 mA/m² - 1 A/m²)

f_f : factor elevado de rotura del revestimiento =
demanda elevada de corriente CP

Bitumen - Revestimiento de tuberías (problema de porosidad)



$$f_f = f_i + (\Delta f \times t_{vn})$$

f_i : f_f inicial

Δf : aumento anual promedio de f_f

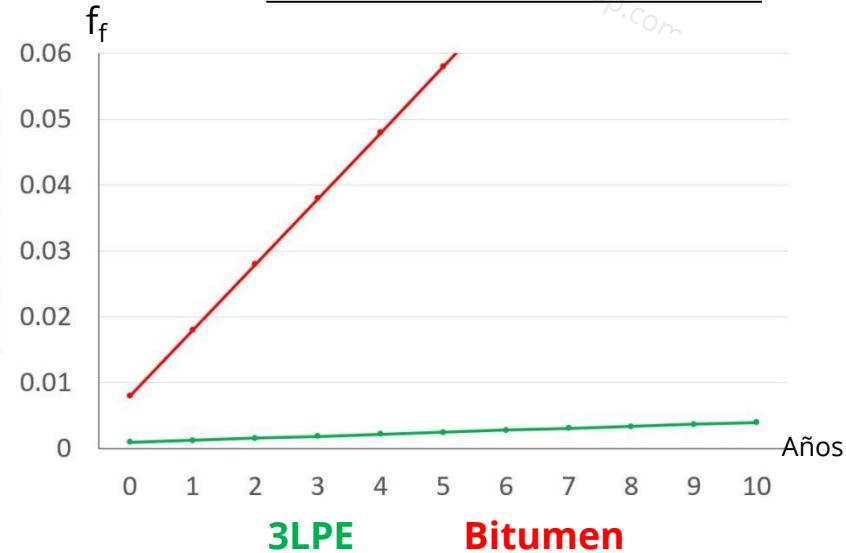
t_{vn} : vida nominal (años)

Table 2 — Typical design coating breakdown factors

Pipeline coating	f_i	Δf
FBE	0,005	0,002
3LPE	0,001	0,000 3
3LPP	0,001	0,000 3
Liquid epoxy	0,008	0,01
Coal tar urethane	0,008	0,01

El alquitrán y el bitumen son materiales muy similares con propiedades comparables

Factores de rotura del revestimiento tras 10 años



Bitumen - Revestimiento de tuberías (problema de porosidad)



Apartado 8.4.3 – Densidad de corriente

$$I_{\text{tot}} = \pi D \times L \times k \times j_c \times J_c$$

k: factor de contingencia - distribución no uniforme ($\geq 1,25$)

j_c : densidad de corriente nominal (tabla 3)

Table 3 — Typical design current density values for coated pipeline

Type of coating	Current density for optimized design mA/m ²	Current density for conservative design mA/m ²
3LPE or 3LPP	0,001 to 0,02	0,05 to 0,2
FBE	0,02 to 0,2	0,4 to 0,7
Coal tar or bituminous coating	0,2 to 0,3	0,3 to 0,8

NOTE These values are given for pipelines built with respect to standards mentioned in [7.5.2](#) and [7.5.3](#).



5. Caucho butílico

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

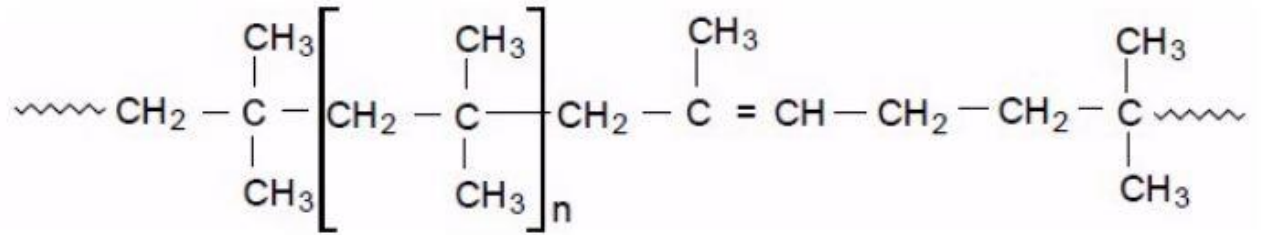
Caucho butílico - Historia

- 1825 (Reino Unido): *Michael Faraday* (más conocido por su descubrimiento de la inducción electromagnética, el diamagnetismo y la electrólisis) descubrió el isobutileno.
- 1931 (Alemania): BASF desarrolló el poli-isobutileno (PIB), que se comercializaba con el nombre de *Oppanol B*.
- 1937 (EE.UU.): Desarrollo hasta obtener caucho butílico en el laboratorio Standard Oil.
- Actualmente, la mayoría del suministro global de caucho butílico es producido por:
 - **ExxonMobil** (EE.UU.), uno de los descendientes de Standard Oil (EE.UU.).
 - **LANXESS AG** (Alemania), Bayer AG adquirió Polysar Rubber (Canadá) en 1990.

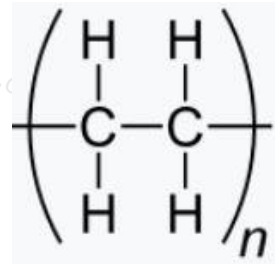
Caucho butílico

El caucho isobutileno-isopreno (IIR) es una polimerización de:

- 98 % **poli-isob**utileno (PIB)
- 2 % isopreno



Estructura química similar a la del PE



Caucho isobutileno-isopreno (IIR)

Propiedades básicas

- Baja permeabilidad al aire, gases y mezclas (perfiles de neumáticos y tuberías)
- Temperatura de transición vítrea: $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Temperatura máxima: $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ si se vulcaniza con azufre).
- Resistente al envejecimiento y la intemperie (estable).
- Propiedades de dureza y resistencia a la tracción.
- Bajo contenido de cargas.
- Seguro (efecto goma de mascar).



¡Perfecto para las cintas de protección anticorrosiva!

Caucho butílico (NACE CIP Nivel II)

- Resistencia a la temperatura cercana a +100 °C.
- Material flexible y moldeable.
- Uso típico: masillas, adhesivos, sellantes.
- Excelente resistencia a ácidos.

 **¡Perfecto para las cintas de protección anticorrosiva!**

Nota: No se mencionan las propiedades del bitumen en la NACE !*

*NACE (National Association of Corrosion Engineers): Asociación Nacional estadounidense de Ingenieros de Corrosión, líder mundial en protección anticorrosiva, con 37.000 miembros en 140 países.

Caucho butílico: propiedades estables en el tiempo



La cinta de PE-caucho butílico supera los requisitos actuales **tras 40 años en funcionamiento**





6. Conclusiones

denso-group.com

denso-group.com



denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

PVC-bitumen vs. PE-caucho butílico

Propiedades	PVC	Bitumen	PE	Caucho butílico
Baja temperatura	-18 °C	-50 °C	-40 °C	-67 °C
Temp. punto fusión	+77 °C	+80 °C	+120 °C	+100 °C
Resistencia eléctrica	10 ¹¹ Ω cm		10 ¹⁶ Ω cm	
Absorción de agua	0,2 % - 1,0 %		0,02 % - 0,06 %	
Envejecimiento	Bajo	Bajo	Estable	Estable
	Grietas 	Porosidad	 Pruebas IAC y de envejecimiento	

PVC-bitumen vs. PE-caucho butílico

PVC-bitumen

Según las propiedades intrínsecas del material, el PVC y el bitumen son **inadecuados** como material de base para cintas poliméricas.

- El PVC **necesita plastificadores y estabilizadores**, que se evaporan al envejecer.
- El bitumen muestra **envejecimiento estructural**: se vuelve **duro, frágil y poroso**.

➔ ¡Las cintas de PVC-bitumen muestran un rendimiento bajo a largo plazo!

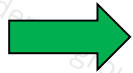


PVC-bitumen vs. PE-caucho butílico

PE-caucho butílico

Según las **propiedades intrínsecas del material**, el polietileno (PE) y el caucho butílico son **adecuados** para cintas poliméricas.

- El polietileno no necesita plastificadores ni estabilizadores: **estabilidad térmica excelente.**
- Caucho butílico: compuesto de sellado **estable y resistente.**



Las cintas de PE-caucho butílico muestran un rendimiento excelente a largo plazo



Mejor en forma de cintas de coextrusión real de 3 capas

PVC-bitumen vs. PE-caucho butílico

PVC-bitumen: tecnología obsoleta con algunos problemas de almacenamiento e importantes **riesgos a largo plazo**



PE-caucho butílico: tecnología actual-vigente que permite un diseño actualizado del producto (en 3 capas) con un excepcional rendimiento probado y un historial excelente.





Gracias por su atención!

Rogamos consultarnos ante
cualquier pregunta!



Contacto:

Marco Hamawi

Area Sales Manager

Teléfono: +49 214 2602 254

Móvil: +49 1702272618

Correo electrónico:

marco.hamawi@denso-group.com

denso-group.com



ANEXO

denso-group.com

denso-group.com

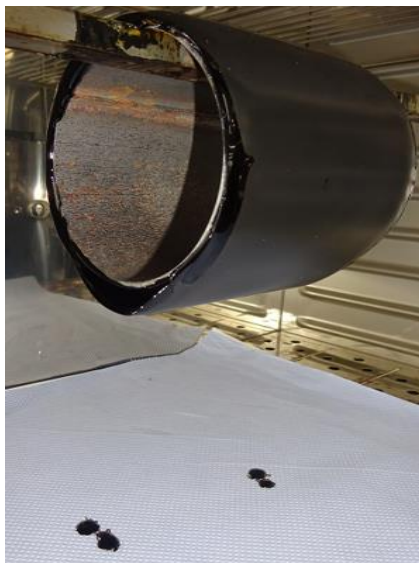
denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

PVC-bitumen vs. PE-caucho butílico (envejecimiento)

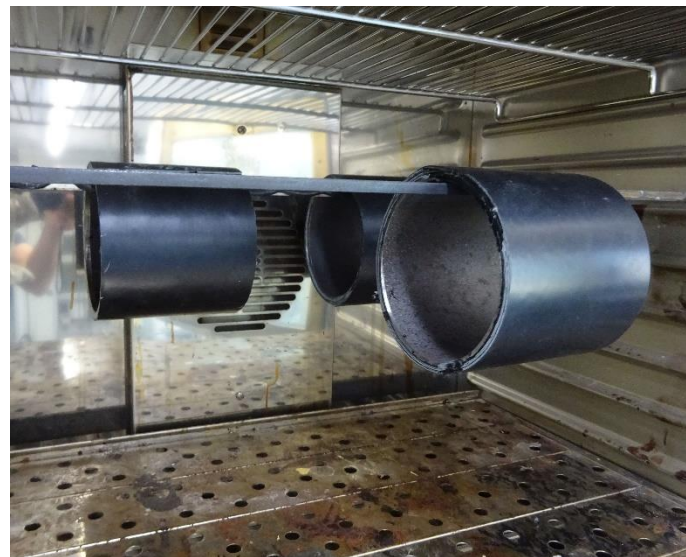


24 horas a 75 °C

Cinta de PVC-bitumen 🙄



36 horas a 75 °C



100 días a 70 °C

Cintas de PE-caucho butílico

Resistencia al pelado $\geq 2,75$