



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **107456** (13) **C2**

(51) МПК (2015.01)

F16L 58/10 (2006.01)

F16L 57/06 (2006.01)

C09D 177/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2011 11095	(72) Винахідник(и):	Дове Андреас (DE),
(22) Дата подання заявки:	20.01.2010		Гьорінг Райнер (DE),
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	12.01.2015		Коккс Ханс-Юрген (DE),
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	10 2009 001 001.7		Вінкельс Йорн (DE)
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	19.02.2009	(73) Власник(и):	ЗАЛЬЦГІТТЕР МАННЕСМАНН ЛАЙН
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	DE		ПАЙП ГМБХ,
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.10.2011, Бюл.№ 20		In der Steinwiese 31, 57074 Siegen, Germany
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	12.01.2015, Бюл.№ 1		(DE)
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	РСТ/EP2010/050622, 20.01.2010	(74) Представник:	Пахаренко Антоніна Павлівна, реєстр. №4
		(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	DE 102005007034 A1, 17.08.2006
			DE 102004063220 A1, 13.07.2006
			EP 1717022 A1, 02.11.2006

(54) ЗАСТОСУВАННЯ ТРУБИ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ УКЛАДЕНОГО ПІД ВОДОЮ ТРУБОПРОВОДУ

(57) Реферат:

Металеву трубу, покриту оболонкою з екструдованого шару поліамідної формувальної маси, використовують для виготовлення укладеного під водою трубопроводу, причому покриття в процесі укладання внаслідок вибраного способу укладання зазнає дії зрізувального зусилля стиснення та/або згинального навантаження.

UA 107456 C2

Винахід стосується застосування металевої труби, покритої оболонкою з екструдованого шару поліамідної формувальної маси, для виготовлення укладеного під водою трубопроводу.

Виготовлені з металів трубопроводи систем постачання, очисних систем або виробничих ліній для транспортування продукції нині покривають оболонкою з поліолефіну, наприклад, поліетилену або поліпропілену (WO 2002/094922; US 2002/0066491; EP-A-0346101). Ці покриття чи оболонки призначені насамперед для захисту від корозії; вони описані у відповідних стандартах. Описи оболонок із поліолефінів наведені, наприклад, у стандартах DIN EN 10288 та DIN 30678. Шар оболонки з поліолефіну виготовляють, наприклад, способами екструзії з роздуванням рукава або з намотуванням. Для посилення зчеплення перед екструзією шари епоксидної смоли та клею можуть бути нанесені послідовно.

В іншому технічному рішенні згідно з рівнем техніки відповідно до стандарту DIN EN 10310 (німецькомовна редакція євростандарту EN 10310:2003) передбачене нанесення покриттів із порошкового поліаміду на сталеві труби, які використовують для прокладення підземних та підводних трубопроводів. Поліамідне покриттяносять шляхом занурення в псевдозріджений шар, напilenня або за допомогою валиків. У зв'язку зі специфікою технології нанесення порошків на метали можна наносити лише відносно тонкі шари покриттів. Недоліком є насамперед те, що для покриття необхідно застосовувати порошок відносно низькомолекулярного поліаміду, щоб забезпечити належне розтікання розплаву по гарячій поверхні металу. Проте, механічна міцність одержаного в такий спосіб покриття є недостатньою; насамперед воно забезпечує захист від корозії. Недоліком є, зокрема, також те, що таким способом не можна наносити шар поліаміду на трубу, вже покриту поліолефіном або промотором адгезії.

Окрім цього, відомі також покриття з реактопластів на основі епоксиду або поліуретану.

Технічні вимоги стосовно покриття труб у будівництві трубопроводів невинно зростають, оскільки екологічні та експлуатаційні умови, а також умови їх укладання постійно ускладнюються. Одним із найефективніших методів захисту укладених у ґрунті трубопроводів від корозії, зокрема від катодної корозії, є покриття багатошаровою оболонкою. Вона складається з шару епоксидної смоли (перший шар), співполімеру як клею (другий шар) та зовнішнього поліолефінового шару з поліетилену або поліпропілену. Цей метод покриття оболонкою може бути застосований для труб в діапазоні діаметрів від малого до великого. Проте, при укладанні трубопроводів як під водою у відкритому морі, так і у прибережній зоні часто мають бути дотримані високі вимоги щодо стійкості до механічних навантажень.

Укладання трубопроводів під водою у відкритому морі на великій глибині сьогодні потребує застосування спеціальних технологій, таких як, наприклад, метод безперервного укладання трубопроводу з вигином по J-подібній кривій (метод J-Lay). Цей спосіб полягає в майже вертикальному опусканні труби для монтажу з напівзануреної кабелеукладальної платформи або відповідно оснащених понтонів чи суден. За допомогою відповідних фіксувальних пристроїв забезпечується фіксація кінця трубопроводу для монтажу наступних ділянок труби. При цьому антикорозійне захисне покриття зазнає дії значних зусиль. Конкретно йдеться про зусилля стиснення, що діють зі сторони фіксувального пристрою в основному перпендикулярно силі тяжіння зафіксованої труби. В результаті на захисне антикорозійне покриття при стисненні діє зрізувальне зусилля.

Іншим методом укладання трубопроводів на морському дні є метод безперервного укладання трубопроводу з вигином по S-подібній кривій (метод S-Lay). Цей метод застосовують насамперед для укладання трубопроводів на невеликій глибині. В звичайному випадку трубопровід в горизонтальному положенні зварюють на кабелеукладальному судні, перевіряють і опускають у воду за допомогою так званого стингера. Цей стингер призначений для підтримування трубопроводу та опускання його у воду із забезпеченням прийняттого радіуса вигину. При цьому форма труби, яку спускають із кабелеукладального судна по стингеру на морське дно, нагадує витягнуту літеру "S". Механічне навантаження на трубу із захисним антикорозійним покриттям порівняно з методами укладання трубопроводу з барабана (Reeling) або J-Lay є дещо меншим.

Для укладання методом з барабана (Reeling), описаним, наприклад, у публікаціях US 4 117 692 або EP-A-1 104 525, попередньо змонтований трубопровід намотують на барабан відповідних розмірів. При цьому трубопровід зазнає пластичної деформації. Для укладання у відкритому морі трубопровід знову пропускають через відповідні ролики, після чого укладають. Проте, внаслідок згинання захисне антикорозійне покриття зазнає значного навантаження, оскільки при намотуванні та розмотуванні на зовнішню поверхню труби, а разом із цим і на покриття, передаються дуже великі зусилля. Передані зусилля зростають зі зменшенням діаметра намотувального барабана. Але для оптимізації провозоспроможності бажано, щоб

діаметр намотувального барабана був якомога меншим.

Методи укладання трубопроводів J-Lay, S-Lay та з барабана докладніше описані, наприклад, у публікації OCS Report MMS 2001-067, "Brief Overview of Gulf of Mexico OCS Oil and Gas Pipelines: Installation, Potential Impacts, and Mitigation Measures", видавець – U. S. Department of the Interior, Minerals Management Service, Нью-Орлеан, серпень 2001.

Традиційні оболонки, які призначені в основному для захисту від корозії, не забезпечують достатнього захисту від механічних навантажень. Під дією стискання або тертя в процесі намотування та розмотування або внаслідок зрізувального навантаження при застосуванні захоплювального пристрою шар полімерного матеріалу може бути настільки пошкоджений у деяких місцях, що метал вступає в контакт із водою. Внаслідок ініційованої цим корозії значно скорочується термін експлуатації трубопроводу. Тому доводиться суттєво збільшувати товщину оболонки, що призводить до зростання витрат на трубопровід; це обмежує також можливість додаткового зменшення діаметра намотувального барабана. Крім цього, відомі оболонкові системи на основі поліетилену або пропілену проявляють надзвичайну ламкість особливо при низьких температурах, тому вони вже внаслідок цього є лише умовно придатними для експлуатації в подібних умовах механічних навантажень, які мають місце при укладанні трубопроводів.

Тому задачею винаходу було розроблення покритої оболонкою металевої труби, яка витримує високі механічні навантаження при прокладенні під водою. Зокрема, ця труба має дозволити зменшення діаметру намотувального барабана і при високому механічному навантаженні в процесі намотування зберігати цілісність покриття для забезпечення ефективного захисту металевої труби від корозії. Крім цього, має бути забезпечене міцне зчеплення покриття з трубою чи вже нанесеними на неї покриттями. В цілому необхідно було розробити зручну в експлуатації трубу, процес виготовлення якої був би економічним.

Ця та інші задачі, зазначені в матеріалах заявки, вирішені шляхом застосування металевої труби з нанесеним на неї покриттям для виготовлення укладеного під водою трубопроводу, причому внаслідок вибраного способу укладання покриття в процесі укладання зазнає навантаження за рахунок зрізувальних та/або згинальних зусиль, із застереженням, що труба покрита оболонкою з екструдованого шару поліамідної формувальної маси.

Поняття "під водою" означає укладання на дно водойми, наприклад морське дно, чи укладання на будь-якій глибині між дном та поверхнею водойми.

Поняття "покриття" тут і далі означає сукупність усіх нанесених на металеву поверхню шарів, тобто як оболонки з шаром поліамідної формувальної маси, так і можливо наявних проміжних шарів, які виконують роль промоторів адгезії тощо.

Металеву трубу виготовляють, наприклад, зі сталі, високоякісної сталі, міді, алюмінію, чавуну, оцинкованої сталі, покритої сплавами металів, такими як, наприклад, GALFAN, або з будь-якого іншого металу. Труба може бути виготовлена будь-якими способами згідно з рівнем техніки, наприклад шляхом зварювання або безшовної технології. Відповідні способи виготовлення загальновідомі з рівня техніки.

Вибраними згідно з винаходом способами укладання є переважно методи J-Lay, S-Lay та безперервний метод укладання з барабана (Reeling).

Згідно з винаходом було виявлено, що велика перевага поліамідного покриття труб для описаної сфери застосування полягає насамперед у тому, що поліамід саме при низьких температурах оточення зберігає хороші механічні властивості. Крім цього, переважними для застосування у цій сфері параметрами є надзвичайно висока ударна в'язкість, опір стиранню та фрикційні характеристики, а також висока адгезійна здатність поліаміду.

Поліамід може бути одержаний із комбінації діаміну та дикарбонової кислоти, з ω-амінокарбонової кислоти або відповідного лактаму. В принципі може бути застосований будь-який поліамід, наприклад PA46, PA6, PA66, або співполімери різних поліамідів на цій основі, що містять одиниці, які походять від терефталевої та/або ізофталевої кислот (у загальному випадку називані PPA). У переважній формі виконання винаходу мономерні одиниці містять у середньому щонайменше 8, щонайменше 9 чи щонайменше 10 атомів вуглецю. При цьому для сумішей лактамів це значення є середнім арифметичним. Для комбінацій діаміну і дикарбонової кислоти середня арифметична кількість атомів вуглецю діаміну та дикарбонової кислоти у цій переважній формі виконання винаходу має становити щонайменше 8, щонайменше 9 чи щонайменше 10. Придатними до застосування поліамідами є, наприклад: PA610 (які можуть бути одержані з гексаметилендіаміну [6 атомів вуглецю] та себацінової кислоти [10 атомів вуглецю], отже, середня кількість атомів вуглецю в мономерних одиницях дорівнює 8), PA88 (які можуть бути одержані з октаметилендіаміну та 1.8-октанової дикислоти), PA8 (які можуть бути одержані з каприллактаму), PA612, PA810, PA108, PA9, PA613, PA614, PA812, PA128, PA1010,

PA10, PA814, PA148, PA1012, PA11, PA1014, PA1212 та PA12. Способи одержання поліамідів відомі з рівня техніки. Зрозуміло, можуть бути застосовані співполімери поліамідів на цій основі, причому в разі необхідності також із застосуванням мономерів, таких як капролактам.

Як поліамід може бути застосований також поліетерестерамід або поліетерамід. Поліетераміди в принципі відомі, наприклад, із публікації DE-OS 30 06 961. Вони містять як співмономер поліетердіамін. Придатні до застосування поліетердіаміни можуть бути одержані перетворенням відповідних поліетердіолів шляхом відновлювального амінування або приєднання до акрилонітрилу з наступним гідруванням (як описано, наприклад, у публікаціях EP-A-0 434 244; EP-A-0 296 852). Як правило, їх середньочисельна молярна маса становить від 230 до 4000; їх вміст у поліетераміді становить переважно від 5 до 50 мас. %.

Комерційно доступними поліетердіамінами, одержуваними на основі пропіленгліколю, є D-типи марки JEFFAMIN[®] виробництва компанії Huntsman. У принципі, придатними до застосування є також поліетердіаміни, одержувані з 1,4-бутандіолу або 1,3-бутандіолу, або поліетердіаміни змішаної структури, зокрема зі статистичним або блоковим розподілом одиниць, що є похідними діолів.

Також можуть бути застосовані суміші різних поліамідів за умови достатньої сумісності. Сумісні комбінації поліамідів відомі фахівцям; наприклад, слід вказати комбінації PA12/PA1012, PA12/PA1212, PA612/PA12, PA613/PA12, PA1014/PA12 та PA610/PA12, а також відповідні комбінації з PA11. У сумнівному випадку сумісні комбінації можуть бути виявлені загальновідомим шляхом.

У переважній формі виконання винаходу застосовують суміш, яка містить від 30 до 99 мас. %, особливо переважно від 40 до 98 мас. % і насамперед переважно від 50 до 96 мас. % поліаміду у вузькому смислі, а також від 1 до 70 мас. %, особливо переважно від 2 до 60 мас. % і насамперед переважно від 4 до 50 мас. % поліетерестераміду та/або поліетераміду. При цьому переважно застосовують поліетераміди.

Окрім поліаміду, формувальна маса може містити інші компоненти, наприклад модифікатори ударної в'язкості, інші термопласти, пластифікатори та інші традиційні добавки. Необхідно лише, щоб поліамід утворював матрицю формувальної маси.

Придатними до застосування модифікаторами ударної в'язкості є, наприклад, співполімери етилену та α -олефіну, переважно вибрані з групи, що включає

а) співполімери етилену та C3-C12- α -олефіну, що містять від 20 до 96, переважно від 25 до 85 мас. % етилену. Як C3-C12- α -олефін застосовують, наприклад, пропен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 1-октен, 1-децен або 1-додецен. Типовими прикладами є етилен-пропіленовий каучук, а також лінійний поліетилен низької густини (LLDPE) та поліетилен дуже низької густини (VLDPE).

б) терполімери етилену, C3-C12- α -олефіну та некон'югованого дієну, що містять від 20 до 96, переважно від 25 до 85 мас. % етилену і до максимум близько 10 мас. % некон'югованого дієну, такого як біцикло(2.2.1)гептадієн, гексадієн-1.4, дициклопентадієн або 5-етиліденнорборнен. Придатними до застосування як C3-C12- α -олефін є також, наприклад, пропен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 1-октен, 1-децен або 1-додецен.

Способи одержання цих співполімерів та терполімерів, наприклад із застосуванням каталізатора Циглера-Натти (Ziegler-Natta), відомі з рівня техніки.

Іншими придатними до застосування модифікаторами ударної в'язкості є блок-співполімери стиролу-етилену/бутилену. При цьому застосовують переважно стирол-етилен-бутилен-стирольні блок-співполімери (SEBS), які можуть бути одержані шляхом гідрування стирол-бутадієн-стирольних блок-співполімерів. Проте, можуть бути застосовані також двоблокові (SEB) або багатоблокові системи. Подібні блок-співполімери відомі з рівня техніки.

Ці модифікатори ударної в'язкості містять переважно групи кислотних ангідридів, які відомим способом шляхом здійснення термічної або радикальної реакції лінійного полімеру з ненасиченим ангідридом дикарбонової кислоти, ненасиченою дикарбоновою кислотою або ненасиченим моноалкіловим естером дикарбонової кислоти вводять у концентрації, достатній для надійного приєднання до поліаміду. Придатними реагентами є, наприклад, малеїнова кислота, ангідрид малеїнової кислоти, монобутиловий естер малеїнової кислоти, фумарова кислота, ангідрид цитраконової кислоти, аконітова кислота або ангідрид ітаконової кислоти. Таким чином переважно від 0,1 до 4 мас. % ненасиченого ангідриду прищеплено до модифікатора ударної в'язкості. Згідно з рівнем техніки, ненасичений ангідрид дикарбонової кислоти або його попередники можуть бути прищеплені також разом із іншим ненасиченим мономером, таким як, наприклад, стирол, α -метилстирол або інден.

Іншими придатними до застосування модифікаторами ударної в'язкості є співполімери, які містять одиниці наведених далі мономерів:

а) від 20 до 94,5 мас. % одного або кількох α -олефінів, вміщуючих від 2 до 12 атомів вуглецю,

б) від 5 до 79,5 мас. % однієї або кількох акрилових сполук, вибраних із групи, що включає

- акрилову чи метакрилову кислоту або їх солі,

5 - естери акрилової чи метакрилової кислоти з C_1 - C_{12} -спиртом, які необов'язково можуть містити вільну гідроксильну або епоксидну функціональну групу,

- акрилонітрил або метакрилонітрил,

- акриламід або метакрилоамід,

10 с) від 0,5 до 50 мас. % олефін-ненасиченого епоксиду, ангідриду карбонової кислоти, іміду карбонової кислоти, оксазоліну або оксазолінону.

Цей співполімер складається, наприклад, із наведених далі мономерів, причому цей перелік не є вичерпним:

а) α -олефіни, такі як, наприклад, етилен, пропен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 1-октен, 1-децен або 1-додецен;

15 б) акрилова кислота, метакрилова кислота або їх солі, наприклад, вміщуючі Na^+ або Zn^{2+} як протион; метилакрилат, етилакрилат, н-пропілакрилат, н-бутилакрилат, ізобутилакрилат, н-гексилакрилат, н-октилакрилат, 2-етилгексилакрилат, ізононілакрилат, додецилакрилат, метилметакрилат, етилметакрилат, н-пропілметакрилат, н-бутилметакрилат, ізобутилметакрилат, 2-етилгексилметакрилат, гідроксіетилакрилат, 4-гідроксибутилметакрилат, гліцидилакрилат, гліцидилметакрилат, акрилонітрил, метакрилонітрил, акриламід, N-

20 метилакриламід, N, N-диметилакриламід, N-етилакриламід, N-гідроксіетилакриламід, N-пропілакриламід, N-бутилакриламід, N-(2-етил-гексил)акриламід, метакриламід, N-метилметакриламід, N, N-диметил-метакриламід, N-етилметакриламід, N-гідроксіетилметакриламід, N-пропіл-метакриламід, N-бутилметакриламід, N, N-

25 дибутилметакриламід, N-(2-етил-гексил)метакриламід;

с) вінілоксиран, алілоксиран, гліцидилакрилат, гліцидилметакрилат, ангідрид малеїнової кислоти, ангідрид аконітової кислоти, ангідрид ітаконової кислоти, а також утворені з цих ангідридів у результаті реакції з водою дикарбонові кислоти; малеїнімід, N-метилмалеїнімід, N-етилмалеїнімід, N-бутилмалеїнімід, N-фенілмалеїнімід, імід аконітової кислоти, імід N-

30 метилаконітової кислоти, імід N-фенілаконітової кислоти, імід ітаконової кислоти, імід N-метилітаконової кислоти, імід N-фенілітаконової кислоти, N-акрилоїллауролактам, N-метакрилоїллауролактам, N-акрилоїллауринлактам, N-метакрилоїллауринлактам, вінілоксазолін, ізопропенілоксазолін, алілоксазолін, вінілоксазинон або ізопропенілоксазинон.

У разі застосування гліцидилакрилату або гліцидилметакрилату вони одночасно виконують функцію акрилової сполуки б), тому при достатній кількості гліцидил(мет)-акрилату немає потреби у застосуванні додаткової акрилової сполуки. У цій спеціальній формі виконання винаходу співполімер містить одиниці наведених далі мономерів:

а) від 20 до 94,5 мас. % одного чи кількох α -олефінів, вміщуючих від 2 до 12 атомів вуглецю,

б) від 0 до 79,5 мас. % однієї або кількох акрилових сполук, вибраних із групи, що включає

40 - акрилову чи метакрилову кислоту або їх солі,

- естери акрилової чи метакрилової кислоти з C_1 - C_{12} -спиртом,

- акрилонітрил або метакрилонітрил,

- акриламід або метакриламід;

с) від 0,5 до 80 мас. % естеру акрилової чи метакрилової кислоти, що містить епоксидну

45 групу,

причому сума б) та с) складає щонайменше 5,5 мас. %.

Співполімер може містити у невеликій кількості інші приєднані в процесі полімеризації мономер, якщо вони не справляють суттєвого негативного впливу на властивості, такі як, наприклад, диметилловий естер малеїнової кислоти, дибутиловий естер фумарової кислоти, діетиловий естер ітаконової кислоти або стирол.

50

Способи одержання подібних співполімерів відомі з рівня техніки. Їх різні численні типи є комерційно доступними, наприклад, марки LOTADER® (виробник – компанія Arkema; етилен/акрилат/теркомпонент або етилен/гліцидилметакрилат).

У переважній формі виконання винаходу поліамідна формувальна маса містить при цьому такі компоненти:

55

1. від 60 до 96,5 мас. часток поліаміду,

2. від 3 до 39,5 мас. часток модифікатора ударної в'язкості, що містить групи кислотних ангідридів, причому модифікатор ударної в'язкості вибраний із групи, що включає співполімери етилену та α -олефіну і блок-співполімери стирол-етилен/бутилену,

60 3. від 0,5 до 20 мас. часток співполімеру, що містить одиниці наведених далі мономерів:

а) від 20 до 94,5 мас. % одного чи кількох α -олефінів, вміщуючих від 2 до 12 атомів вуглецю,
 б) від 5 до 79,5 мас. % однієї чи кількох акрилових сполук, вибраних із групи, що включає
 - акрилову чи метакрилову кислоту або їх солі,
 - естери акрилової чи метакрилової кислоти, вміщуючі C_1 - C_{12} -спирт, які необов'язково

можуть містити вільну гідроксильну або епоксидну функціональну групу,

- акрилонітрил або метакрилонітрил,

- акриламід або метакриламід,

с) від 0,5 до 50 мас. % олефін-ненасиченого епоксиду, ангідриду карбонової кислоти, іміду карбонової кислоти, оксазоліну або оксазину.

причому сума масових часток компонентів 1, 2 та 3 складає 100.

В іншій переважній формі виконання винаходу формувальна маса при цьому містить:

1. від 65 до 90 мас. часток та особливо переважно від 70 до 85 мас. часток поліаміду,

2. від 5 до 30 мас. часток, особливо переважно від 6 до 25 мас. часток і насамперед переважно від 7 до 20 мас. часток модифікатора ударної в'язкості,

3. від 0,6 до 15 мас. часток і особливо переважно від 0,7 до 10 мас. часток співполімеру, що містить переважно одиниці наведених далі мономерів:

а) від 30 до 80 мас. % α -олефіну (α -олефінів),

б) від 7 до 70 мас. % і особливо переважно від 10 до 60 мас. % акрилової сполуки (акрилових сполук),

с) від 1 до 40 мас. % і особливо переважно від 5 до 30 мас. % олефін-ненасиченого епоксиду, ангідриду карбонової кислоти, іміду карбонової кислоти, оксазоліну або оксазину.

Окрім цього, як модифікатори ударної в'язкості можуть бути застосовані також бутадієн-нітрильний каучук (NBR) або гідрований бутадієн-нітрильний каучук (H-NBR), які необов'язково містять функціональні групи. Відповідні формувальні маси описані в публікації US2003/0220449A1.

Іншими термопластами, які можуть входити до складу поліамідної формувальної маси, є насамперед поліолефіни. В одній із форм виконання, як описано вище стосовно модифікаторів ударної в'язкості, вони можуть містити групи ангідридів кислот і в цьому випадку необов'язково перебувати в комбінації разом із нефункціоналізованим модифікатором ударної в'язкості. В іншій формі виконання винаходу вони не містять функціональних груп і перебувають у формувальній масі в комбінації з функціоналізованим модифікатором ударної в'язкості або функціоналізованим поліолефіном. Поняття "функціоналізований" означає, що в полімери згідно з рівнем техніки введені групи, які можуть вступати в реакцію з кінцевими поліамідними групами, наприклад групами кислотних ангідридів, карбоксильними групами, епоксидними групами або оксазоліновими групами. При цьому переважними є такі варіанти складу:

1. від 50 до 95 мас. часток поліаміду,

2. від 1 до 49 мас. часток функціоналізованого або нефункціоналізованого поліолефіну, а також

3. від 1 до 49 мас. часток функціоналізованого або нефункціоналізованого модифікатора ударної в'язкості,

причому сума масових часток компонентів 1, 2 та 3 складає 100.

Як поліолефін застосовують, наприклад, поліетилен або поліпропілен. У принципі може бути застосований будь-який комерційно доступний тип. Отже, можуть бути застосовані, наприклад: лінійний поліетилен високої, середньої або низької густини, поліетилен низької густини (LDPE), співполімери етилену та акрилового естеру, співполімери етилену та вінілацетату, ізотактичний або атактичний гомополіпропілен, статистичні співполімери пропену з етеном та/або бутеном-1, блок-співполімери етилену та пропілену та інші аналогічні сполуки. Поліолефін може бути одержаний будь-яким відомим способом, наприклад методом Циглера-Натти (Ziegler-Natta), методом Філіпса (Phillips), із застосуванням металоценів або радикалів. У цьому випадку може бути також застосований, наприклад, поліамід PA6 та/або PA66.

У можливій формі виконання винаходу формувальна маса містить від 1 до 25 мас. %, особливо переважно від 2 до 20 мас. % і насамперед переважно від 3 до 15 мас. % пластифікатора.

Пластифікатори та їх застосування для одержання поліамідів відомі. Загальний огляд пластифікаторів, придатних для поліамідів, наведений у публікації Gächter/Müller, Kunststoffadditive, видавництво C. Hanser Verlag, 2-е видання, стор. 296.

Придатними до застосування як пластифікатори традиційними сполуками є, наприклад, естер p -гідроксibenзойної кислоти, вміщуючий від 2 до 20 атомів вуглецю в спиртовому компоненті, або амід арилсульфонової кислоти, вміщуючі від 2 до 12 атомів вуглецю в амінному компоненті, переважно амід бензолсульфонової кислоти. Як пластифікатори

застосовують зокрема етиловий естер п-гідроксибензойної кислоти, октиловий естер п-гідроксибензойної кислоти, і-гексадециловий естер п-гідроксибензойної кислоти, н-октиламід толуолсульфонової кислоти, н-бутиламід бензолсульфонової кислоти або 2-етилгексиламід бензолсульфонової кислоти.

Окрім цього, формувальна маса може містити ще звичайну кількість додаткових речовин, які необхідні для досягнення певних властивостей. Прикладами таких речовин є наповнювачі, такі як сажа, діоксид титану, сульфід цинку, силікати або карбонати, армувальні волокна, такі як, наприклад, скловолокна, допоміжні засоби для обробки, такі як воски, стеарат цинку або кальцію, вогнезахисні засоби, такі як, наприклад, гідроксид магнію, гідроксид алюмінію або ціанурат мелаїну, антиоксиданти, УФ-стабілізатори, а також добавки, що надають продукту антистатичні властивості або електропровідність, такі як, наприклад, вуглецеві волокна, графітові фібрили, волокна із нержавіючої сталі чи електропровідна сажа.

Висока механічна стійкість поліамідної оболонки може бути досягнута насамперед у тому випадку, якщо в'язкість нанесеної поліамідної формувальної маси при температурі 240 °C та швидкості зсуву 0,1 1/с становить щонайменше 2000 Па·с, переважно щонайменше 2300 Па·с, особливо переважно щонайменше 3000 Па·с, насамперед переважно 5000 Па·с і цілком переважно щонайменше 8000 Па·с. В'язкість визначають за допомогою віскозиметра типу конус-пластина згідно з вимогами ASTM D 4440-3.

Висока в'язкість поліамідної формувальної маси, як правило, пов'язана з великою молекулярною масою поліаміду. Мірою молекулярної маси поліаміду є в'язкість розчину. У рамках винаходу відносна в'язкість η_{rel} розчину поліаміду в нанесеній формувальній масі, виміряна в розчині концентрацією 0,5 мас. % у м-крезолі при температурі 23 °C згідно з вимогами ISO 307, становить щонайменше 1,8, особливо переважно щонайменше 2,0, насамперед переважно щонайменше 2,1 і цілком переважно щонайменше 2,2.

Відомим способом одержання таких поліамідів є додаткова твердофазова конденсація гранульованих низьков'язких поліамідів із одержанням високов'язкого поліаміду при температурі нижче температури плавлення. Цей спосіб описаний, наприклад, у публікаціях СН 359 286, а також US 3 821 171. У звичайному випадку додаткову твердофазову конденсацію поліамідів здійснюють у сушильній шафі безперервної або періодичної дії в атмосфері інертного газу або у вакуумі. Цей метод дозволяє одержувати поліаміди з дуже великою молекулярною масою.

Іншим можливим способом одержання високов'язких поліамідів є безперервна додаткова конденсація у розплаві із застосуванням шнекових пристроїв різних типів.

У публікації WO 2006/079890 описаний спосіб одержання високов'язких поліамідних формувальних мас шляхом змішування високомолекулярного поліаміду з низькомолекулярним поліамідом.

Окрім цього, для одержання високов'язких поліамідів чи поліамідних формувальних мас можуть бути застосовані добавки, що збільшують молекулярну масу; придатні до застосування добавки та відповідні методи описані, наприклад, у таких публікаціях: WO 98/47940, WO 96/34909, WO 01/66633, WO 03/066704, JP-A-01/197526, JP-A-01/236238, DE-B-24 58 733, EP-A-1 329 481, EP-A-1 518 901, EP-A-1 512 710, EP-A-1 690 889, EP-A-1 690 890 та WO 00/66650.

Проте, витрати електроенергії, обертальний момент і тиск на форсунці при виготовленні формувальних мас згідно з рівнем техніки в процесі екструзії, як правило, є дуже великими. Крім цього, при великих зрізувальних зусиллях відбувається помітне розривання ланцюга, що призводить до зменшення молекулярної маси при обробці.

Із цих причин у рамках винаходу поліамідну формувальну масу піддають конденсації переважно лише в процесі обробки із застосуванням добавки, що збільшує молекулярну масу. Тому предметом винаходу є також відповідне формулі винаходу застосування труби, причому екструдований шар поліамідної формувальної маси наносять шляхом здійснення наведених далі стадій:

- a) одержання поліамідної формувальної маси;
- b) одержання попередньої суміші поліамідної формувальної маси з добавкою, яка збільшує молекулярну масу, наприклад сполукою, що містить принаймні дві карбонатні одиниці,
- c) в разі необхідності зберігання та/або транспортування суміші, та
- d) застосування суміші для екструзії, причому конденсація здійснюють лише на цій стадії.

Було виявлено, що при такому способі введення добавки в процесі обробки значно зростає в'язкість розплаву при одночасно низькому навантаженні двигуна. Таким чином, попри високу в'язкість розплаву забезпечується висока продуктивність обробки, результатом чого є збільшення економічності процесу виробництва. Далі спосіб пояснюється на прикладі, в якому як добавку для збільшення молекулярної маси застосовують сполуку, вміщуючу принаймні дві карбонатні одиниці.

Переважно молекулярна маса M_n вихідного поліаміду перевищує 5000, насамперед перевищує 8000. При цьому застосовують поліаміди, кінцеві групи яких принаймні частково є аміногрупами. Наприклад, щонайменше 30 %, щонайменше 40 %, щонайменше 50 %, щонайменше 60 %, щонайменше 70 %, щонайменше 80 % або щонайменше 90 % кінцевих груп є аміногрупами. Одержання поліамідів із високим вмістом кінцевих аміногруп із застосуванням діамінів або поліамінів як регуляторів відоме з рівня техніки. У даному випадку для одержання поліаміду як регулятор застосовують переважно аліфатичний, циклоаліфатичний або араліфатичний діамін, який містить від 4 до 44 атомів вуглецю. Придатними до застосування діамінами є, наприклад, гексаметилендіамін, декаметилендіамін, 2.2.4- чи 2.4.4-триметилгексаметилендіамін, додекаметилендіамін, 1.4-діаміноциклогексан, 1.4- або 1.3-диметиламіноциклогексан, 4.4'-діамінодицикло-гексилметан, 4.4'-діаміно-3.3'-диметилдициклогексилметан, 4.4'-діамінодициклогексил-пропан, ізофорондіамін, метаксилілендіамін або параксилілендіамін.

В іншій переважній формі виконання винаходу при одержанні поліаміду поліамін застосовують як регулятор і одночасно як засіб, що сприяє розгалуженню. Прикладами таких речовин є діетилентриамін, 1.5-діаміно-3-(β -аміноетил)пентан, трис(2-аміноетил)-амін, N, N'-біс(2-аміноетил)-N",N'біс[2-[біс(2-аміноетил)аміно]-етил]-1,2-етандіамін, дендри-мери, а також поліетиленіміни, зокрема розгалужені поліетиленіміни, які можуть бути одержані шляхом полімеризації азиридинів (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, том E20, стор. 1482 – 1487, видавництво Georg Thieme Verlag, Штуттгарт, 1987) і, як правило, мають такий розподіл аміногруп:

від 25 до 46 % первинних аміногруп,
від 30 до 45 % вторинних аміногруп та
від 16 до 40 % третинних аміногруп.

Сполуку, що містить принаймні дві карбонатні одиниці, застосовують у кількості від 0,005 до 10 мас. % відносно застосовуваного поліаміду. Переважно це співвідношення становить від 0,01 до 5,0 мас. %, особливо переважно від 0,05 до 3 мас. %. Поняття "карбонат" в цьому випадку означає естер вугільної кислоти, зокрема з фенолами або спиртами.

Сполука, що містить принаймні дві карбонатні одиниці, може бути низькомолекулярною, олігомерною або полімерною. Вона може складатися лише з карбонатних одиниць або може містити також інші одиниці. Такими одиницями є переважно оліго- або поліамідні, естерні, етерні, етерестерамідні або етерамідні одиниці. Подібні сполуки можуть бути одержані відомими методами олігомеризації або полімеризації чи шляхом перетворень, аналогічних процесу полімеризації.

У переважній формі виконання винаходу як сполуку, що містить принаймні дві карбонатні одиниці, застосовують полікарбонат, наприклад на основі бісфенолу А, або блок-співполімер, що містить подібний полікарбонатний блок.

Уведення застосовуваної як добавки сполуки, вміщуючої принаймні дві карбонатні одиниці, в формі маточної суміші дозволяє забезпечити точне дозування добавки завдяки застосуванню більшої кількості. Крім цього, було виявлено, що застосування маточної суміші дозволяє підвищити якість екструдату. Матеріалом матриці в маточній суміші є переважно поліамід, який також піддають конденсуванню у відповідному винаходіві способі, або сумісний поліамід; проте, також несумісні поліаміди в умовах реакції можуть зазнавати часткового приєднання до підданого конденсуванню поліаміду, що сприяє підвищенню сумісності. Молекулярна маса M_n поліаміду, застосовуваного як матеріал матриці в маточній суміші, переважно перевищує 5000 і насамперед перевищує 8000. При цьому застосовують переважно такі поліаміди, кінцевими групами яких переважно є групи карбонових кислот. Наприклад, щонайменше 80 %, щонайменше 90 % або щонайменше 95 % кінцевих груп є кислотними групами. Як альтернативу можна застосовувати поліетераміди, кінцевими групами яких переважно є аміногрупи; у цьому випадку збільшується гідролітична стійкість.

Концентрація сполуки, вміщуючої принаймні дві карбонатні одиниці в маточній суміші, становить переважно від 0,15 до 50 мас. %, особливо переважно від 0,2 до 25 мас. % і насамперед переважно від 0,3 до 15 мас. %. Таку маточну суміш одержують традиційним, відомим фахівцям способом.

Придатні до застосування сполуки, що містять принаймні дві карбонатні одиниці, а також придатні до застосування маточні суміші описані в публікації WO 00/66650, на яку цим дається однозначне посилання.

Винахід може бути застосований для поліамідів, які внаслідок умов одержання містять принаймні 5 м.ч. фосфору в формі кислоти сполуки. У цьому випадку до поліамідної формульованої маси перед компаундуванням або в процесі компаундування додають сіль

слабкої кислоти у кількості від 0,001 до 10 мас. % відносно поліаміду. Придатні до застосування солі писані в публікації DE-A 103 37 707, на яку цим дається однозначне посилання.

Проте, винахід рівною мірою може бути застосований для поліамідів, які внаслідок умов одержання містять менше ніж 5 м.ч. фосфору, або взагалі не містять фосфору в формі кислотної сполуки. У цьому випадку можна, але не обов'язково, додавати відповідну сіль слабкої кислоти.

Сполуку, яка містить принаймні дві карбонатні групи, додають в чистому вигляді або в формі маточної суміші лише після компаундування, тобто лише після одержання поліамідної формувальної маси, але не пізніше, ніж у процесі обробки. Переважно в процесі обробки підданий конденсуванню поліамід чи поліамідну формувальну масу в формі грануляту змішують з гранулятом чи порошком сполуки, вміщуючої принаймні дві карбонатні групи, або з відповідною маточною сумішшю. Проте, може бути виготовлена також суміш гранулятів вже компаундованої поліамідної формувальної маси та сполуки, вміщуючої принаймні дві карбонатних одиниці, або маточної суміші, яку потім транспортують або зберігають, після чого піддають обробці. Зрозуміло, можуть бути застосовані також суміші порошоків. Вирішальною умовою є розплавлення суміші лише в процесі обробки. Рекомендованим є ретельне перемішування розплаву при обробці. Проте, маточну суміш, так само як потік розплаву, за допомогою екструдера можна додавати в розплав оброблюваної поліамідної формувальної маси, після чого ретельно перемішувати; в цьому випадку стадії b) та d) способу об'єднують.

Замість сполуки, вміщуючої принаймні дві карбонатних одиниці, може бути застосована також будь-яка інша придатна до застосування добавка, що збільшує молекулярну масу, наприклад одна із описаних у вищенаведених літературі. Придатною до застосування кількістю добавки в цьому випадку також є від 0,005 до 10 мас. % відносно застосовуваного поліаміду, переважно від 0,01 до 5,0 мас. %, особливо переважно від 0,05 до 3 мас. %.

Товщина нанесеного поліамідного шару має бути такою, щоб він був суцільним в умовах нанесення. Переважно товщина шару становить щонайменше 1,0 мм, особливо переважно щонайменше 1,2 мм і насамперед переважно – щонайменше 1,4 мм.

У звичайному випадку товщина шару, який залишається суцільним, становить близько 6 мм, переважно близько 5 мм, особливо переважно близько 4 мм і насамперед переважно – близько 3 мм. проте, в разі необхідності товщина шару може бути збільшена.

Поліамідний шар може бути нанесений безпосередньо на металеву поверхню. Проте, в загальному випадку між металевою поверхнею та поліамідним шаром наносять принаймні один додатковий шар. Це можуть бути, наприклад, шари із зазначених далі матеріалів:

- керамічний шар, наприклад згідно з публікацією WO 03/093374;
- шар ґрунтовки, наприклад із епоксидної смоли (US 5 580 659) або суміші на водній основі з епоксидної смоли та поліакрилатного латексу (WO 00/04106);
- шар із поліолефіну, який містить функціональні групи. Такими функціональними групами можуть бути, наприклад, карбоксильні групи або групи кислотних ангідридів (WO 02/094922), епоксидні або алкоксисиланові групи (EP-A-0 346 101). Шар поліолефіну може бути також спіненим. Як поліолефін застосовують переважно поліетилен або поліпропілен;
- промотор адгезії іншого складу, який має перешкоджати пошкодженню зчеплення поліамідного шару з матеріалом основи при механічному навантаженні;
- текстильне армування в формі тканини або матів, наприклад зі скловолокон або арамідних волокон (кевлару).

Переважні приклади розташування шарів наведені далі:

- метал / керамічний шар / поліамідний шар;
- метал / керамічний шар / шар ґрунтовки / поліамідний шар;
- метал / керамічний шар / шар ґрунтовки / промотор адгезії / поліамідний шар;
- метал / шар ґрунтовки / поліамідний шар;
- метал / шар ґрунтовки / промотор адгезії / поліамідний шар;
- метал / шар ґрунтовки / поліолефіновий шар / поліамідний шар.

У кожному з цих випадків на поліамідний шар у напрямку назовні може бути нанесений принаймні ще один додатковий шар, наприклад оболонка для термоізоляції.

Керамічний шар, шар ґрунтовки та/або поліолефіну наносять на трубу будь-яким способом. Придатні до застосування способи відомі із рівня техніки.

Поліамідний шар наносять у такий спосіб, який відповідає рівню техніки також для поліолефінового шару, наприклад шляхом екструзії з роздуванням рукава або з намотуванням. У можливному варіанті поліамідний шар утворюють і наносять разом із шаром поліолефіну чи промотору адгезії шляхом коекструзії багатошарового комбінованого матеріалу.

Екструзія з роздуванням рукава та з намотуванням є здавна відомими способами одержання оболонок для труб. Докладніше ці способи описані в Довіднику з виготовлення

сталевих труб (Stahlrohr-Handbuch, 12-е видання, стор. 392-409, видавництво Vulkan-Verlag, Ессен, 1995).

Зовнішній діаметр металевої труби становить переважно щонайменше 25 мм і щонайбільше 1000 мм; особливо переважно щонайменше 32 мм і щонайбільше 820 чи 650 мм.

Окремі ділянки труби згідно з призначенням з'єднують у трубопровід. У разі застосування методу укладання з барабана це здійснюють на суші. Після цього з'єднаний трубопровід намотують на барабан і на судні транспортують на місце укладання, де його безпосередньо укладають залежно від конкретних обставин. Проте, для виготовлення та укладання трубопроводу можуть бути застосовані також методи J-Lay або S-Lay.

Вищезгаданий трубопровід може бути технологічним трубопроводом, нагнітальним трубопроводом, трубопроводом для транспортування продукції, розподільним трубопроводом, подавальним або транспортувальним трубопроводом. Його використовують, наприклад, для транспортування газу, повітря, нафтопродуктів, таких як сира нафта, легкі та важкі фракції нафти, паливо, наприклад гас чи дизельне паливо, нафтохімічні продукти, розсоли, луги або абразивні речовини.

Завдяки великій механічній міцності, високій стійкості до стирання, дуже високій стійкості до утворення подряпин, а також оптимальній товщині нанесеного поліамідного шару, згідно з винаходом, можуть бути водночас забезпечені надійний захист від корозії та необхідна для вибраного методу укладання стійкість зовнішньої оболонки.

Також предметом винаходу є укладені під водою трубопроводи, причому трубопровід виконаний з металевої труби, покритої екструдованим шаром поліамідної формувальної маси, і причому покриття внаслідок вибраного методу укладання в процесі укладання зазнає дії зрізувального зусилля стиснення та/або згинального навантаження, а також спосіб транспортування плинного матеріалу, в якому плинний матеріал пропускають крізь відповідний укладений під водою трубопровід. Плинним матеріалом може бути, наприклад, одна з наведених вище речовин.

Відповідний винаходів трубопровід відрізняється значно подовженим терміном експлуатації порівняно з трубопроводами, виготовленими згідно з рівнем техніки.

30 ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Застосування металевої труби з нанесеним на неї покриттям для виготовлення трубопроводу, що прокладається у воді, причому внаслідок вибраного способу укладання покриття в процесі прокладання зазнає дії зрізувального зусилля стиснення та/або згинального навантаження, із застереженням, що труба покрита екструдованим шаром поліамідної формувальної маси,

причому трубопровід намотують для транспортування і розмотують перед прокладанням або в процесі прокладання або трубопровід укладають з вигином по J-подібній кривій (метод J-Lay) або S-подібній кривій (метод S-Lay), і

40 причому в'язкість екструдованої поліамідної формувальної маси при температурі 240 °C і швидкості зсуву 0,1 1/с згідно з ASTM D 4440-3 становить щонайменше 2000 Па·с, і що товщина шару поліамідної формувальної маси становить щонайменше 1,0 мм.

2. Застосування за пунктом 1, яке **відрізняється** тим, що між металевою трубою та шаром поліамідної формувальної маси наносять один або кілька інших шарів, вибраних із групи, що

- 45 включає
- керамічний шар,
 - шар ґрунтовки,
 - шар поліолефіну, який містить функціональні групи,
 - шар промотору адгезії іншого складу, та
 - 50 - текстильне армування в формі тканини або мат.

3. Застосування за пунктом 1 або 2, яке **відрізняється** тим, що зовнішній діаметр металевої труби становить від 25 до 1000 мм.

4. Застосування за будь-яким із пунктів 1-3, яке **відрізняється** тим, що відносна в'язкість η_{rel} розчину поліаміду в екструдованій формувальній масі згідно з ISO 307 становить щонайменше 1,8.

5. Застосування за будь-яким із попередніх пунктів, яке **відрізняється** тим, що екструдований шар поліамідної формувальної маси нанесений шляхом здійснення наведених далі стадій способу:

а) одержання поліамідної формувальної маси,

- b) одержання попередньої суміші поліамідної формувальної маси та сполуки, що містить принаймні дві карбонатні одиниці,
- c) в разі необхідності зберігання та/або транспортування суміші, та
- d) застосування суміші для екструзії, причому конденсація здійснюють лише на цій стадії.

5

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601