



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 102012008410-4 B1



(22) Data do Depósito: 10/04/2012

(45) Data de Concessão: 19/05/2020

(54) Título: USO DE UM TUBO DE AÇO REVESTIDO COM UMA CAMADA EXTRUSADA FEITA DE UMA COMPOSIÇÃO DE MOLDAGEM DE POLIAMIDA, E ESTRUTURA DE FUNDAÇÃO DE UMA ESTRUTURA OFFSHORE

(51) Int.Cl.: B29C 47/20.

(30) Prioridade Unionista: 11/04/2011 DE 10 2011 007 104.0.

(73) Titular(es): SALZGITTER MANNESMANN LINE PIPE GMBH; EVONIK OPERATIONS GMBH.

(72) Inventor(es): MARKUS HARTMANN; CLAUDIA BEHRENS; REINHARD BEUTH; JÖRN WINKELS; HANS-JÜRGEN KOCKS; KONRAD THANNBICHLER.

(57) Resumo: USO DE TUBOS DE AÇO E ESTRUTURA DE FUNDAÇÃO PARA CONSTRUÇÕES OFFSHORE. A presente invenção refere-se a uma estrutura de fundação de uma construção offshore, por exemplo, de uma usina de energia offshore, que consiste em tubos de aço, que estão revestidos com uma camada extrudada de uma massa de moldar de poliamida. Com isso, são garantidas, simultaneamente, tanto uma boa proteção contra corrosão, como também uma boa proteção contra ações mecânicas, o que leva a uma vida útil nitidamente prolongada da estrutura de fundação.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "USO DE UM TUBO DE AÇO REVESTIDO COM UMA CAMADA EXTRUSADA FEITA DE UMA COMPOSIÇÃO DE MOLDAGEM DE POLIAMIDA, E ESTRUTURA DE FUNDAÇÃO DE UMA ESTRUTURA OFFSHORE".

[001] A presente invenção se refere ao uso de tubos de construção de aço, que estão revestidos com uma camada extrusada de uma composição de moldagem de poliamida, na estrutura de fundação de construções offshore.

[002] Como construção offshore são designadas construções estacionárias, que são erguidas no mar aberto, diante da costa. Exemplos dessas construções offshore são usinas de energia eólica, ilhas de perfuração e faróis. Tubulações ou oleodutos não são construções offshore no sentido da invenção.

[003] A estrutura de fundação de construções offshore é a área que sustenta a própria unidade de função. Em usinas de energia elétrica, a estrutura de fundação sustenta a torre, inclusive turbinas e rotores. Em ilhas de perfuração, a estrutura de fundação sustenta a plataforma, inclusive superestruturas. Em faróis, a estrutura de fundação sustenta a torre, quando existente, bem como o fogo. A estrutura de fundação fica situada abaixo da água, na zona de troca de água, na zona de espuma das ondas, bem como, opcionalmente, na zona de aerossol. A estrutura de fundação inclui os elementos de fundação, com os quais ela está ancorada no fundo do mar.

[004] No curso da ampliação planejada do aproveitamento da energia eólica, está planejada uma pluralidade de usinas de energia eólica offshore para os próximos anos, tanto no Mar do Norte como também em outros mares, bem como mares internos. O sistema total mecânico de uma usina de energia eólica offshore consiste nos componentes de turbina, rotores, torre e estrutura de fundação.

[005] Para fundação dessas unidades sobre o fundo da água, em

locais afastados da costa por até mais de 100 km, são necessárias construções especiais, que divergem muito das construções na área de offshore. Regiões parciais dessas construções complexas, tais como, por exemplo, monopilhas, revestimentos, tripés, pilhas triplas etc., estão expostas a altas cargas estáticas e sobretudo dinâmicas, bem como corrosivas. Dependendo da posição e da profundidade da água no local, em cada caso, considerado, têm de ser levada em consideração a chamada onda de 50 anos, bem como a elevação da maré. A isso somam-se a forte radiação de UV, respingos de água salgada, espuma, aerossóis, mudança de temperatura, cargas mecânicas, incrustação de moluscos e outros seres vivos e, em conexão com isso, abrasão mecânica por animais, bem como abrasão química por precipitações de secreções de animais e outros seres vivos marítimos. Para essas construções são usados tubos de aço, que por razões de proteção contra corrosão podem estar fechados de modo hermético a ar ou preenchidos com concreto. Além disso, linhas de corrente elétrica ou outras linhas de abastecimento podem estender-se pelos tubos de construção de aço.

[006] Até agora, os tubos de aço necessários para a construção são configurados com espessuras de parede substancialmente mais grossas (até em 25%) do que diretamente necessário e, nesse caso, são usados vernizes convencionais, na maioria das vezes, na base de resina de epóxido ou na base de poliuretano, para a proteção contra corrosão. Normalmente, esses sistemas de verniz não oferecem uma proteção especial contra cargas mecânicas.

[007] Do documento WO 2009/027429 é conhecido o uso de um tubo de condução metálico, cuja superfície está revestida com uma camada de poliamida, para produção de uma tubulação instalada sem valas ou sem camada de areia. O documento WO 2010/094528 descreve o uso de um tubo de condução metálico, que está revestido com

uma camada extrusada de uma composição de moldagem de poliamida, para produção de uma tubulação instalada na água. Mas, nos dois casos, não atua sobre a tubulação a combinação de cargas mecânicas, corrosivas e de UV, que é típica na presente invenção e inclui, por exemplo, um forte embate de ondas.

[008] A invenção tem por base a tarefa de pôr à disposição tubos de construção de aço para a estrutura de fundação de construções offshore, que oferecem uma proteção melhor contra cargas mecânicas, bem como contra corrosão e radiação de UV do que os tubos correspondentes conhecidos até agora.

[009] Essas e outras tarefas visíveis dos documentos do pedido são solucionadas pelo uso de um tubo de aço, que está revestido com uma camada extrusada de uma composição de moldagem de poliamida, para instalação na estrutura de fundação de uma construção offshore.

[0010] A construção offshore é, de preferência, uma usina de energia eólica offshore, uma plataforma de perfuração ou um farol.

[0011] A estrutura de fundação de uma usina de energia eólica offshore é a estrutura que sustenta a torre. Ela estende-se dos elementos de fundação, que estão ancorados no fundo de mar, sobre a estrutura, que se encontra abaixo da água, até o ponto, no qual a torre está fixada e que pode encontrar-se acima do nível da água parada.

[0012] Como estrutura de fundação são usados, por exemplo, os seguintes tipos:

[0013] A construção de monopilha consiste em uma estaca oca, cilíndrica. A monopilha é usada em muitos parques eólicos offshore europeus, na proximidade de costa; ela se presta para fundações em profundidades de água de até 20 metros. Monopilhas podem ser instaladas de modo simples e rápido, mas para a montagem são necessários aparelhos de cravação pesados.

[0014] O revestimento é uma construção em treliça de aço, que se assemelha à construção de postes de corrente elétrica. Em seus quatro pés, o revestimento é ancorado com estacas no fundo do mar. A construção do revestimento já comprovou sua eficiência na indústria de petróleo, em profundidades de água maiores. Pela construção em treliça, podem ser economizados 40 a 50% de aço, em relação à monopilha. Assim, os custos de projeto, no uso dessa construção em profundidades de água maiores, só sobem de modo relativamente pequeno. Como os elementos de construção individuais são relativamente pequenos, eles podem ser produzidos facilmente e podem ser transportados e montados facilmente.

[0015] No tripé, a estrutura consiste em um tripé formado por tubos de aço, sobre o qual o tubo central está montado centralizadamente. As pernas do tripé podem, em cada caso, estar montadas sobre uma ou também sobre várias estacas. Para cravar as estacas, luvas de centragem estão dispostas nos pontos de canto do triângulo equilátero resultante. As estacas estão conectadas entre si por esteios horizontais e ligados ao tubo central através de escoras diagonais. O tubo central não está fixado no fundo do mar. Como aqui são usados tubos de aço com diâmetros pequenos, o tripé pode ser usado para profundidades de água de mais de 20 metros.

[0016] No quadropod trata-se de uma modificação do conceito de tripé, com quatro, em vez de três, esteios. Nesse caso, é obtida uma resistência de fundação mais alta a grandes profundidades da água.

[0017] As pilhas triplas consistem em três estacas de aço, que são ancoradas abaixo da água. Acima da água, uma construção em tripé é montada sobre essas estacas de aço. De acordo com dados do fabricante, fundações de pilhas triplas são apropriadas para profundidades de água de 25 a 50 metros.

[0018] Essas construções são descritas, por exemplo, nas seguin-

tes publicações:

- Fundamente für Offshore-Windenergieanlagen, Deutsche Energie-Agentur GmbH, Stand 12/09;

- Florian Biehl, Kollisionssicherheit von Offshore-Windenergieanlagen, Stahlbau, Band 78 (6), S. 402 – 409 (2009);

- K. Lesny, W. Richwien (Herausgeber), Gründung von Offshore-Windenergieanlagen - Werkzeuge für Planung und Bemessung, VGE Verlag Glückauf 2008, ISBN: 978-3-86797-035-8;

- DE 103 10 708 A1.

[0019] A poliamida a ser usada de acordo com a invenção pode ser produzida de uma combinação de diamina e ácido dicarboxílico de um ácido ω -aminocarboxílico ou da lactama correspondente. Em princípio, pode ser usada qualquer poliamida, por exemplo, PA46, PA6, PA66 ou copoliamidas nessa base, com unidades que derivam de ácido tereftálico e/ou ácido isoftálico (designadas, em geral, como PPA). Em uma modalidade preferida, as unidades de monômero contêm, em média, pelo menos 8, pelo menos 9 ou pelo menos 10 átomos de C. Na mistura de lactamas, é observada aqui a média aritmética. Em uma combinação de diamina e ácido dicarboxílico, nessa modalidade preferida, a média aritmética dos átomos de C de diamina e ácido dicarboxílico precisa perfazer pelo menos 8, pelo menos 9 ou pelo menos 10. Poliamidas apropriadas são, por exemplo: PA610 (que pode ser produzida de hexametilenodiamina [6 átomos de C] e ácido sebácico [10 átomos de C], portanto, a média dos átomos de C nas unidades de monômero perfaz aqui 8), PA88 (que pode ser produzida de octametilendiamina e diácido 1,8-octânico), PA8 (que pode ser produzida de capril-lactama), PA612, PA810, PA108, PA9, PA613, PA614, PA812, PA128, PA1010, PA10, PA814, PA148, PA1012, PA11, PA1014, PA1212 e PA12. A preparação das poliamidas é do estado da técnica. Naturalmente, também podem ser usadas copoliamidas baseadas nas

mesmas, sendo que, opcionalmente, também podem ser usados conjuntamente monômeros, tal como caprolactama.

[0020] A poliamida também pode ser uma amida de poliéster ou uma amida de poliéter. Amidas de poliéter são conhecidas, principalmente, por exemplo, do documento DE-OS 30 06 961. Elas contêm como comonômero uma diamina de poliéter. Diaminas de poliéter são obtíveis por conversão dos dióis de poliéter correspondentes, por aminação redutiva ou acoplamento em acrilnitrila, com subsequente hidrogenação (por exemplo, EP-A-0 434 244; EP-A-0 296 852). Elas possuem, em geral, uma massa molar em média numérica, de 230 a 4000; sua proporção na amida de poliéter perfaz, de preferência, 5 a 50% em peso.

[0021] Diaminas de poliéter partindo de propileno glicol, disponíveis comercialmente, são obtíveis comercialmente como JEFFAMIN® dos Tipos D na Huntsmann. Em princípio, também são bem apropriadas diaminas de poliéter partindo do 1,4-butandiol ou 1,3-butandiol, ou diaminas de poliéter formadas de modo misto, por exemplo, com distribuição aleatória ou em bloco das unidades provindas dos dióis.

[0022] Também podem ser usadas misturas de diversas poliamidas, pressupondo uma compatibilidade suficiente. Combinações de poliamida compatíveis são conhecidas do técnico; são citadas aqui, por exemplo, as combinações PA12/PA1012, PA12/PA1212, PA612/PA12, PA613/PA12, PA1014/PA12 e PA610/PA12, bem como combinações correspondentes com PA11. Em caso de dúvida, combinações compatíveis podem ser determinadas por testes de rotina.

[0023] Em uma modalidade preferida, é usada uma mistura de 30 a 99% em peso, de modo particularmente preferido, 40 a 98% em peso, e, de modo especialmente preferido, 50 a 96% em peso, de poliamida no sentido mais estreito, bem como 1 a 70% em peso, de modo

particularmente preferido, 2 a 60% em peso, e, de modo especialmente preferido, 4 a 50% em peso, de amida de poliéster e/ou amida de poliéter. Nesse caso, são preferidas amidas de poliéter.

[0024] Além de poliamida, a composição de moldagem pode conter outros componentes, tais como, por exemplo, modificadores da resistência ao impacto, outros termoplásticos, plastificantes e outros aditivos usuais. É necessário, apenas, que a poliamida forme a matriz da composição de moldagem.

[0025] Modificadores da resistência ao impacto apropriados são, por exemplo, copolímeros de etileno/ α -olefina, selecionados, de preferência, de

a) Copolímeros de etileno/ C_3 - a C_{12} - α -olefina, com 20 a 96, de preferência 25 a 85% em peso de etileno. Como C_3 - a C_{12} - α -olefina é usado, por exemplo, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno ou 1-dodeceno. Exemplos típicos disso são borracha de etileno-propileno, bem como LLDPE e VLDPE.

b) Terpolímeros de etileno/ C_3 - a C_{12} - α -olefina/dieno não conjugado, com 20 a 96, de preferência, 25 a 85% em peso de etileno e até, no máximo, aproximadamente 10% em peso de um dieno não conjugado, tal como biciclo(2.2.1)heptadieno, hexadieno-1.4, dicitlopentadieno ou 5-etilidenonornoborneno. Como C_3 - a C_{12} - α -olefina também são apropriados, por exemplo, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno ou 1-dodeceno.

[0026] A preparação desses copolímeros ou terpolímeros, por exemplo, com ajuda de um catalisador de Ziegler-Natta, é do estado da técnica.

[0027] Outros modificadores da resistência ao impacto são copolímeros de bloco de estireno-etileno/butileno. Nesse caso, são usados, de preferência, copolímeros de bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), que são obteníveis por hidrogenação de copolímeros

de bloco de estireno-butadieno-estireno. Mas, também podem ser usados sistemas de dibloco (SEB) ou multibloco. Esses copolímeros de bloco são do estado da técnica.

[0028] Os modificadores de resistência ao impacto contêm, de preferência, grupos anidrido de ácido, que são incorporados de maneira conhecida, por reação térmica ou radical do polímero de cadeia principal com um anidrido de ácido dicarboxílico insaturado, de um ácido dicarboxílico insaturado ou um monoalquiléster de ácido dicarboxílico insaturado, em uma concentração que é suficiente para uma boa ligação na poliamida. Reagentes apropriados são, por exemplo, ácido maleico, anidrido de ácido maleico, monobutiléster de ácido maleico, ácido fumárico, anidrido de ácido citracônico, ácido acônito ou anidrido de ácido itacônico. Dessa maneira, estão enxertados, de preferência, 0,1 a 4% em peso de um anidrido insaturado no modificador de resistência ao impacto. De acordo com o estado da técnica, o anidrido de ácido dicarboxílico ou o precursor do mesmo também pode ser enxertado com um outro monômero insaturado, tal como, por exemplo, estireno, α -metilestireno ou indeno.

[0029] Outros modificadores de resistência ao impacto apropriados são copolímeros, que contêm unidades dos seguintes monômeros:

- a) 20 a 94,5% em peso de uma ou mais α -olefinas, com 2 a 12 átomos de C,
- b) 5 a 79,5% em peso de um ou mais compostos acrílicos, selecionados de
 - ácido acrílico ou ácido metacrílico ou sais dos mesmos,
 - ésteres de ácido acrílico ou ácido metacrílico, com um C1 a C12-álcool, que podem conter, opcionalmente, uma função hidroxila ou epóxido livre,
 - acrilnitrila ou metacrilnitrila,
 - acrilamideno ou metacrilamideno,

c) 0,5 a 50% em peso de um epóxido olefinicamente insaturado, anidrido de ácido carboxílico, imida de ácido carboxílico, oxazolina ou oxazinona.

[0030] Esses copolímeros estão descritos mais detalhadamente no documento WO 2010/094528; essa declaração está expressamente incorporada no presente pedido.

[0031] Em uma modalidade particularmente preferida, a composição de moldagem de poliamida contém, nesse caso, os seguintes componentes:

1. 60 a 96,5 partes em peso de poliamida,
2. 3 a 39,5 partes em peso de um componente de resistência ao impacto, que contém grupos anidrido de ácido, sendo que o componente de resistência a impacto está selecionado de copolímeros de etileno/ α -olefina e copolímeros de bloco de estireno-etileno/butileno,
3. 0,5 a 20 partes em peso de um copolímero, que contém unidades dos seguintes monômeros:
 - a) 20 a 94,5% em peso de uma ou mais α -olefinas, com 2 a 12 átomos de C,
 - b) 5 a 79,5% em peso de um ou mais compostos acrílicos, selecionados de
 - ácido acrílico ou ácido metacrílico ou sais dos mesmos,
 - ésteres de ácido acrílico ou ácido metacrílico, com um C₁-a C₁₂-álcool, que podem conter, opcionalmente, uma função hidroxila ou epóxido livre,
 - acrilnitrila ou metacrilnitrila,
 - acrilamido ou metacrilamido,
 - c) 0,5 a 50% em peso de um epóxido olefinicamente insaturado, anidrido de ácido carboxílico, imida de ácido carboxílico, oxazolina ou oxazinona,

[0032] sendo que a soma das partes em peso dos componentes 1., 2. e 3. perfaz 100.

[0033] Em uma outra modalidade preferida, a composição de moldagem contém, nesse caso:

1. 65 a 90 partes em peso e, de modo particularmente preferido, 70 a 85 partes em peso, de poliamida,

2. 5 a 30 partes em peso, de modo particularmente preferido, 6 a 25 partes em peso e, de modo especialmente preferido, 7 a 20 partes em peso, do componente de resistência ao impacto,

3. 0,6 a 15 partes em peso, de modo particularmente preferido, 0,7 a 10 partes em peso do copolímero que contém, de preferência, unidades dos seguintes monômeros:

a) 30 a 80% em peso de α -olefina(s),

b) 7 a 70% em peso e, de modo particularmente preferido, 10 a 60% em peso do(s) composto(s) acrílico(s),

c) 1 a 40% em peso e, de modo particularmente preferido, 5 a 30% em peso do epóxido olefinicamente insaturado, anidrido de ácido carboxílico, imida de ácido carboxílico, oxazolina ou oxazino-na.

[0034] Como componente de resistência a impacto também pode ser usada, além disso, borracha de nitrila (NBR) ou borracha de nitrila hidrogenada (H-NBR), que opcionalmente contém grupos funcionais. Massas de moldar correspondentes estão descritas no documento US 2003/0220449A1.

[0035] Outros termoplásticos, que podem estar contidos na composição de moldagem de poliamida, são em primeira linha poliolefinas. Em uma modalidade, tal como descrita mais acima nos modificadores de resistência a impacto, elas podem conter grupos anidrido de ácido e, então apresentar-se, opcionalmente, junto com um modificador de resistência a impacto não funcionalizado. Em uma outra modalidade,

elas não estão funcionalizadas e apresentam na composição de moldagem, em combinação com um modificador de resistência a impacto funcionalizado ou uma poliolefina funcionalizada. O termo "funcionalizado" significa que os polímeros, de acordo com o estado da técnica, estão dotados de grupos que podem reagir com os grupos terminais da poliamida, por exemplo, grupos anidrido de ácido, grupos carboxila, grupos epóxido ou grupos oxazolina. Nesse caso, são preferidas as seguintes composições:

1. 50 a 95 partes em peso de poliamida,
2. 1 a 49 partes em peso de poliolefina funcionalizada ou não funcionalizada, bem como
3. 1 a 49 partes em peso de modificador de resistência a impacto funcionalizado ou não funcionalizado,

[0036] sendo que a soma das partes em peso dos componentes 1., 2. e 3. perfaz 100.

[0037] Na poliolefina trata-se, por exemplo, de polietileno ou de polipropileno. Em princípio, pode ser usado qualquer tipo corrente no comércio. Assim, são de interesse, por exemplo: polietileno linear de densidade alta, média ou baixa, LDPE, copolímeros de etileno-éster acrílico, copolímeros de etileno-acetato vinílico, homopolipropileno isotático ou atático, copolímeros aleatórios de propeno com eteno e/ou buteno-1, copolímeros de bloco de etileno-propileno e outros similares. A poliolefina pode ser preparada de acordo com qualquer processo conhecido, por exemplo, de acordo com Ziegler-Natta, de acordo com o processo de Phillips, por meio de metalloceno ou de modo radical. Nesse caso, a poliamida também pode ser, por exemplo, PA6 e/ou PA66.

[0038] Em uma modalidade possível, a composição de moldagem contém 1 a 25% em peso de plastificante, de modo particularmente preferido, 2 a 20% em peso, e, de modo especialmente preferido, 3 a

15% em peso.

[0039] Plastificantes e seu uso em poliamidas são conhecidos. Uma visão geral sobre plastificantes, que são apropriados para poliamidas, pode ser encontrada em Gächter/Muller, Kundstoffadditive, C. Hanser Verlag, 2a. edição, p. 296. Compostos usuais, apropriados como plastificantes são, por exemplo, ésteres do ácido p-hidroxibenzoico, com 2 a 20 átomos de C no componente de álcool ou amidas de ácidos arilsulfônicos, com 2 a 12 átomos de C no componente de amina, de preferência, amidas do ácido benzenossulfônico. Como plastificantes são de interesse, entre outros, ésteres de ácido p-hidroxibenzoico, octilésteres de ácido p-hidroxibenzoico, i-hexadecilésteres de ácido p-hidroxibenzoico, n-octilamida de ácido toluenossulfônico, n-butilamida de ácido benzenossulfônico ou 2-etilhexilamida de ácido benzenossulfônico.

[0040] Além disso, a composição de moldagem ainda pode conter quantidades usuais de aditivos, que são necessários para ajustar determinadas propriedades. Exemplos dos mesmos são pigmentos ou materiais de enchimento, tais como negro-de-carvão, dióxido de titânio, sulfeto de zinco, silicatos ou carbonatos, fibras de reforço, tais como, por exemplo, fibras de vidro, adjuvantes de processamento, tais como ceras, estearato de zinco ou estearato de cálcio, agentes de proteção contra chamas, tais como hidróxido de magnésio, hidróxido de alumínio ou cianurato de melamina, antioxidantes, estabilizadores de UV, estabilizadores de hidrólise, bem como aditivos, que conferem ao produto propriedades antieletrostáticas ou uma condutibilidade elétrica, tais como, por exemplo, fibras de carbono, fibrilas de grafita, fibras de aço inoxidável ou negro-de-carvão condutor. De preferência, a composição de moldagem de poliamida contém 0,01 a 3% em peso de negro-de-carvão, para aperfeiçoamento da estabilidade de UV, bem como biocidas, para redução de incrustação de moluscos e outras in-

crustações marítimas.

[0041] Uma boa resistência mecânica do revestimento de poliamida é obtida, particularmente, quando a viscosidade da composição de moldagem de poliamida aplicada a 240°C e a uma velocidade de cisalhamento de 0,1 1/s, perfaz pelo menos 2000 Pa.s, de preferência, pelo menos 2300 Pa.s, de modo particularmente preferido, pelo menos 3000 Pa.s, de modo especialmente preferido, pelo menos 5000 Pa.s, e, de modo destacadamente preferido, pelo menos 8000 Pa.s. A viscosidade é determinada em um viscosímetro de placa cônica, de acordo com ASTM D 4440-3.

[0042] Uma viscosidade alta da composição de moldagem de poliamida está associada, em geral, a um alto peso molecular da poliamida. Uma medida para o peso molecular da poliamida é a viscosidade em solução. No contexto da invenção, é preferido que a viscosidade em solução relativa η_{rel} da poliamida na composição de moldagem aplicada, medida em uma solução de 0,5% em peso em m-cresol, a 23°C, de acordo com ISO 307, perfaça pelo menos 1,5, de modo particularmente preferido,, pelo menos 1,8, de modo especialmente preferido, pelo menos 2,0 e, modo destacadamente preferido, pelo menos 2,2.

[0043] Um processo conhecido para a preparação dessas poliamidas é a recondensação de fase sólida de poliamidas granuladas, de baixa viscosidade, para poliamida de alta viscosidade, a uma temperatura, que é mais baixa do que a temperatura de fusão. O processo é descrito, por exemplo, nos documentos CH 359 286, bem como US 3 821 171. Normalmente, a recondensação de fase sólida de poliamidas é realizada em um secador, que funciona de modo descontínuo ou contínuo, sob gás inerte ou vácuo. Esse método permite a preparação de poliamidas com peso molecular muito alto.

[0044] Uma outra possibilidade para preparação de poliamidas al-

tamente viscosas é a recondensação contínua na fusão, sob uso de aparelhos helicoidais.

[0045] O documento WO 2006/079890 indica que massas de moldar de poliamida altamente viscosas podem ser obtidas por mistura de uma poliamida de alta molecularidade e de uma poliamida de baixa molecularidade.

[0046] Além disso, o acesso a poliamidas ou massas de moldar de poliamida altamente viscosas é possível por uso de aditivos de formação; aditivos ou processos apropriados estão descritos, por exemplo, nos seguintes documentos: 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 e WO 00/66650.

[0047] As massas de moldar produzidas de acordo com esse estado da técnica, no entanto, necessitam, em geral, de uma tomada de corrente muito alta ou um torque muito alto na extrusão e a pressão no bocal é muito alta. Além disso, às altas forças de cisalhamento, ocorre uma desintegração de cadeia perceptível, o que leva a uma redução do peso molecular no processamento.

[0048] Por essas razões, é preferido no âmbito da invenção que a composição de moldagem de poliamida só seja condensada com ajuda de um aditivo formador de peso molecular, durante o processo de processamento. Portanto, também é um objeto da invenção a utilização de um tubo de acordo com as reivindicações, sendo que a camada extrusada de uma composição de moldagem de poliamida foi aplicada por meio das seguintes etapas de processo:

a) uma composição de moldagem de poliamida foi preparada;

b) uma pré-mistura da composição de moldagem de poliamida e do aditivo formador, por exemplo, de um composto com pelo

menos duas unidades de carbonato, foi produzida,

c) a mistura foi opcionalmente armazenada e/ou transportada, e

d) a mistura foi usada subsequentemente para extrusão, sendo que só nessa etapa deu-se a condensação.

[0049] Foi constatado que nessa maneira de adição, ocorre um aumento significativo da rigidez da fusão durante o processamento, a uma carga de motor menor simultânea. Desse modo, podem ser obtidos altos volumes no processamento, apesar da alta viscosidade da fusão, do que resulta um aperfeiçoamento da eficiência econômica do processo de produção. O processo é descrito exemplificadamente, a seguir, para o caso, no qual o aditivo formador é um composto com pelo menos duas unidades de carbonato.

[0050] De preferência, a poliamida básica tem um peso molecular M_n de mais de 5000, particularmente, de mais de 8000. Nesse caso, são usadas poliamidas, cujos grupos terminais apresentam-se, pelo menos em parte, como grupos amino. Por exemplo, pelo menos 30%, pelo menos 40%, pelo menos 50%, pelo menos 60%, pelo menos 70%, pelo menos 80% ou pelo menos 90% dos grupos terminais estão presentes como grupos terminais amino. A preparação de poliamidas com teor de grupos terminais amino mais alto, sob uso de diaminas ou poliaminas como reguladores, é do estado da técnica. No presente caso, na preparação de poliamida, é usada, de preferência, uma diamina alifática, cicloalifática ou aralifática, com 4 a 44 átomos de C como regulador. Diaminas apropriadas são, por exemplo, hexametildiamina, decametildiamina, 2.2.4- ou 2.4.4-trimetil-hexametildiamina, dodecetilendiamina, 1.4-diaminociclo-hexano, 1.4- ou 1.3-dimetilaminociclo-hexano, 4,4'-diaminodieciclo-hexilmetano, 4,4'-diamino-3,3'-dimetildieciclo-hexilmetano, 4,4'-diaminodieciclo-hexilpropano, isoforondiamina, metaxililendiamina ou paraxililendiami-

na.

[0051] Em uma outra modalidade preferida, na preparação da poliamida, é usada uma poliamina como regulador e, simultaneamente, ramificador. Exemplos da mesma são dietilentriamina, 1,5-diamino-3-(β -aminoetil)pentano, tris(2-aminoetil)amina, N,N-bis(2-aminoetil)-N'-N'bis[2-[bis(2-aminoetil)amino]-etil]-1,2-etandiamina, dendrímeros, bem como polietileniminas, particularmente, polietileniminas ramificadas, que são obteníveis por polimerização de aziridenos (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Volume E20, páginas 1482-1487, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987) e que, em geral, possuem a seguinte distribuição de grupos amino:

- 25 a 46% de grupos amino primários,
- 30 a 45% de grupos amino secundários e
- 16 a 40% de grupos amino terciários.

[0052] O composto com pelo menos duas unidades de carbonato é usado em uma relação em quantidade de 0,005 a 10% em peso, calculada em relação à poliamida usada. De preferência, essa relação situa-se no âmbito de 0,01 a 5,0% em peso, de modo particularmente preferido, no âmbito de 0,05 a 3% em peso. O termo "carbonato" significa aqui éster do ácido carbônico, particularmente, com fenoleno ou álcoois.

[0053] O composto com pelo menos duas unidades de carbonato pode ser de baixa molecularidade, oligomérico ou polimérico. Ele pode consistir completamente em unidades de carbonato ou pode, ainda, apresentar outras unidades. As mesmas são, de preferência, unidades de poliamida, éster, éter, eteresteramida ou eteramida. Esses compostos podem ser preparados por processos de oligo- ou polimerização ou por reações análogas a polímeros.

[0054] Em uma modalidade preferida, no caso do composto com pelo menos duas unidades de carbonato, trata-se de um policarbona-

to, por exemplo, na base de bisfenol A ou de um copolímero de bloco, que contém um bloco de policarbonato desse tipo.

[0055] A adição do composto com pelo menos duas unidades de carbonato usado como aditivo, na forma de uma mistura principal, possibilita uma dosagem mais exata do aditivo, uma vez que são usadas quantidades maiores. Além disso, constatou-se que pelo uso de uma mistura principal é obtida uma qualidade aperfeiçoada do extrudado. A mistura principal compreende como material de matriz, de preferência, a poliamida, que também é condensada no processo de acordo com a invenção, ou de uma poliamida compatível com a mesma, mas também poliamidas incompatíveis podem sofrer uma ligação parcial, sob as condições de reação, na poliamida a ser condensada, o que causa uma compatibilização. A poliamida usada como material de matriz na mistura principal tem, de preferência, um peso molecular M_n , de mais de 5000, particularmente, de mais de 8000. Nesse caso, são preferidas as poliamidas, cujos grupos terminais apresentam-se, predominantemente, como grupos ácido carboxílico. Por exemplo, pelo menos 80%, pelo menos 90% ou pelo menos 95% dos grupos terminais apresentam-se como grupos ácidos. Alternativamente a isso, podem ser usadas polieteramidas, cujos grupos terminais apresentam-se, predominantemente, como grupos amino. Dessa maneira, é obtida uma estabilidade à hidrólise aperfeiçoada.

[0056] A concentração do composto com pelo menos duas unidades de carbonato na mistura principal perfaz, de preferência, 0,15 a 50% em peso, de modo particularmente preferido, 0,2 a 25% em peso, e, de modo especialmente preferido, 0,3 a 15% em peso. A preparação dessa mistura principal dá-se da maneira usual, conhecida do técnico.

[0057] Compostos apropriados, com pelo menos duas unidades de carbonato, bem como misturas principais apropriadas estão descritos

detalhadamente no documento WO00/66650, ao qual é feita referência expressa aqui.

[0058] A invenção pode ser usada em poliamidas, que, em razão da produção, contêm pelo menos 5 ppm de fósforo na forma de um composto ácido. Nesse caso, é adicionada a composição de moldagem de poliamida, antes da mistura ou durante a mistura, 0,001 a 10% em peso, com relação à poliamida, de um sal de um ácido fraco. Sais apropriados estão descritos no documento DE-A 103 37 707, ao qual é feita referência expressa aqui.

[0059] Mas a invenção é aplicável igualmente bem em poliamidas, que, em razão da produção, contêm menos de 5 ppm de fósforo ou nenhum fósforo, na forma de um composto ácido. Nesse caso, pode, mas não precisa, ser adicionado um sal correspondente de um ácido fraco.

[0060] O composto com pelo menos duas unidades de carbonato é adicionado como tal como está ou como mistura principal, só depois da mistura, isto é, só depois da preparação da composição de moldagem de poliamida, mas, o mais tardar, durante o processamento. De preferência, misturam-se no processamento a poliamida a ser condensada ou a composição de moldagem de poliamida a ser condensada como granulado com o granulado ou pó do composto com pelo menos duas unidades de carbonato ou a mistura principal correspondente. Mas, também pode ser produzida uma mistura de granulado da composição de moldagem de poliamida misturada acabada com o composto com pelo menos duas unidades de carbonato ou com a mistura principal, subsequentemente, transportada ou armazenada e, depois, processada. De modo correspondente, naturalmente, também pode trabalhar com misturas de pós. O decisivo é que a mistura só seja fundida no processamento. É recomendável uma mistura em profundidade. Mas, a mistura principal também pode ser adicionada igualmente

bem à fusão da composição de moldagem de poliamida a ser processada como corrente de fusão, com ajuda de um extrusor anexo e, depois, misturada em profundidade; nesse caso, as etapas de processo b) e d) coincidam.

[0061] Em vez do composto com pelo menos duas unidades de carbonato, também pode ser usado qualquer outro aditivo formador apropriado, por exemplo, um dos que estão citados na literatura mencionada acima. Relações em quantidades apropriadas também aqui são 0,005 a 10% em peso, calculadas em relação à poliamida usada, de preferência, 0,01 a 5,0% em peso, de modo particularmente preferido, 0,05 a 3% em peso.

[0062] A camada de poliamida aplicada precisa ter pelo menos uma espessura tal que ela possa ser gerada como camada fechada, sob as condições da aplicação. De preferência, a espessura da camada perfaz pelo menos 0,5 mm, de modo particularmente preferido, pelo menos 1,0 mm e, de modo especialmente preferido, pelo menos 1,2 mm.

[0063] Normalmente, provaram ser apropriadas espessuras de camada de até aproximadamente 8 mm, de preferência, até aproximadamente 7 mm, de modo particularmente preferido, até aproximadamente 6 mm, e, de modo especialmente preferido, até aproximadamente 5 mm. Em caso de necessidade, porém, a camada também pode ser selecionada com espessura maior, por exemplo, até 30 mm ou mais.

[0064] A camada de poliamida pode ser aplicada diretamente sobre a superfície metálica. Nesse caso, é vantajoso quando a composição de moldagem de poliamida contém uma resina adesiva, por exemplo, resina de epóxido (por exemplo, Araldit®). Em geral, porém, entre a superfície metálica e a camada de poliamida encontra-se pelo menos uma outra camada. Por exemplo, pode tratar-se das seguintes

camadas:

- uma camada cerâmica, por exemplo, de acordo com o documento WO 03/093374;

- uma camada base, por exemplo, de resina de epóxi (US 5 580 659) ou uma mistura baseada em água de resina de epóxi e látex de poliácrlato (WO 00/04106);

- uma camada promotora de aderência de um adesivo de fusão de poliamida, que pode ser aplicado, por exemplo, como pó, por pulverização, etc. (EP 1 808 468 A2), ou de uma poliolefina, que contém grupos funcionais. Como grupos funcionais são de interesse, por exemplo, grupos carboxila ou grupos anidrido de ácido (WO 02/094922), grupos epóxi ou grupos alcoxissilano (EP-A-0 346 101). A camada de poliolefina também pode estar espumada. A poliolefina é, de preferência, polietileno ou polipropileno;

- um outro promotor de aderência composto, que deve garantir que na carga mecânica, a composição de camada de poliamida e material de base não seja prejudicada;

- um reforço têxtil, na forma de tecido ou esteiras, por exemplo, de fibras de vidro ou fibras de aramida (Kevlar).

[0065] Disposições de camadas preferidas são as seguintes:

[0066] metal/ camada cerâmica / camada de poliamida;

[0067] metal/ camada cerâmica / camada base / camada de poliamida;

[0068] metal/ camada cerâmica / camada base / promotor de aderência / camada de poliamida;

[0069] metal / camada base / camada de poliamida;

[0070] metal / camada base / promotor de aderência / camada de poliamida;

[0071] metal / camada base / camada de poliolefina / camada de poliamida;

[0072] metal / camada base / promotor de aderência / camada de poliolefina / camada de poliamida;

[0073] metal / camada base / promotor de aderência / camada de poliolefina / promotor de aderência / camada de poliamida;

[0074] metal / promotor de aderência / camada de poliamida.

[0075] Uma eventual camada cerâmica, camada base e/ou camada de poliolefina é aplicada sobre o tubo de acordo com qualquer processo desejado. Processos apropriados são do estado da técnica.

[0076] A camada de poliamida é aplicada de acordo com processos conhecidos, por exemplo, por meio de extrusão de tubo flexível ou de enrolamento. Em uma variante possível, a camada de poliamida pode ser produzida e aplicada junto com uma camada de poliolefina ou camada de promotor de aderência, também a ser aplicada, por co-extrusão de um composto de camadas múltiplas.

[0077] A extrusão de tubo flexível e de enrolamento são há muito tempo processos de revestimento comprovados para tubos. Esses processos são descritos mais detalhadamente no *Stahlrohr-Handbuch*, 12a. edição, pp. 392-409, Vulkan-Verlag Essen, 1995.

[0078] O diâmetro externo do tubo metálico perfaz, de preferência, no mínimo, 20 mm e, no máximo, 7000 mm.

[0079] Os tubos individuais são conectados construtivamente um ao outro de maneira conhecida, por exemplo, por solda.

[0080] Devido à alta resistência mecânica, as boas propriedades de abrasão, da resistência a arranhões muito alta, da aderência sólida, bem como da espessura selecionada de modo ótimo e da excepcional estabilidade da camada de poliamida aplicada contra influência de água do mar e atmosfera, de acordo com a invenção podem ser garantidas, simultaneamente, tanto uma boa proteção contra corrosão, como também uma boa proteção contra ações mecânicas.

[0081] Também é objeto da invenção a estrutura de fundação ob-

tida pelo Uso, de acordo com as reivindicações, de uma construção offshore, por exemplo, uma usina de energia eólica offshore. Essa estrutura de fundação de acordo com a invenção distingue-se em relação à do estado da técnica por uma vida útil nitidamente prolongada, uma vez que, além disso, defeitos de revestimento são nitidamente reduzidos pelo processo do revestimento por extrusão.

REIVINDICAÇÕES

1. Uso de um tubo de aço revestido com uma camada extrusada feita de uma composição de moldagem de poliamida, caracterizado pelo fato de que é para incorporação na estrutura de fundação de uma estrutura offshore.

2. Uso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a construção offshore é um sistema de energia eólica offshore, uma plataforma de perfuração ou um farol.

3. Uso, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a camada extrusada é composta de uma composição de moldagem de poliamida apresentando uma espessura de 0,5 a 30 mm.

4. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que entre o tubo metálico e a camada feita da composição de moldagem de poliamida existe/existem uma ou mais outras camadas, que são selecionadas do grupo

- camada cerâmica,
- camada base,
- camada promotora de aderência, e
- reforço têxtil, na forma de tecido ou esteiras.

5. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a viscosidade da composição de moldagem de poliamida, a 240°C e a uma velocidade de cisalhamento de 0,1 1/s, de acordo com ASTM D 4440-3, é de pelo menos 2000 Pa.s.

6. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a viscosidade relativa da solução η_{rel} da poliamida, na composição de moldagem extrusada, de acordo com ISO 307, é de pelo menos 1,5.

7. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a

6, caracterizado pelo fato de que a camada extrusada da composição de moldagem de poliamida foi aplicada por meio das seguintes etapas de processo:

- (a) prover uma composição de moldagem de poliamida,
- (b) produzir uma pré-mistura da composição de moldagem de poliamida e do aditivo de aumento de peso molecular,
- (c) armazenar e/ou transportar apropriadamente a mistura,
- e
- (d) usar subsequentemente a mistura para o processo de extrusão, sendo que o processo de condensação para aumentar o peso molecular é atrasado até que esta etapa comece.

8. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o aditivo de aumento de peso molecular é um composto com pelo menos duas unidades de carbonato.

9. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 8, caracterizado pelo fato de que a estrutura offshore é um sistema de energia eólica offshore, e a estrutura de fundação é um monopilha, uma camisa, um tripé, um quadropé ou pilhas triplas.

10. Estrutura de fundação de uma estrutura offshore, caracterizada pelo fato de que é obtida de acordo com o uso, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 9.