



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107299642 A

(43)申请公布日 2017. 10. 27

(21)申请号 201710441757.8

(22)申请日 2012.04.10

(30)优先权数据

102011007104.0 2011.04.11 DE

(62)分案原申请数据

201210102674.3 2012.04.10

(71)申请人 赢创德固赛有限公司

地址 德国埃森

申请人 萨尔茨吉特曼内斯曼管线有限责任公司

(72)发明人 M.哈特曼 C.贝伦斯 R.博伊特

J.温克尔斯 H-J.科克斯

K.坦比希勒

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 李炳爱

(51)Int.Cl.

E02D 27/42(2006.01)

E02D 27/52(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

用于海上建筑物的用聚酰胺包封的结构用
钢管

(57)摘要

本发明涉及用于海上建筑物的用聚酰胺包封的结构用钢管。具体地,例如海上风能装置的海上建筑物的基础结构由用聚酰胺成型物料制成的挤出层包封的钢管组成。由此同时保证优良的腐蚀防护和优良的机械作用防护,这获得寿命显著延长的基础结构。

1. 用由聚酰胺成型物料制成的挤出层包封的钢管用于结合进海上建筑物的基础结构的用途,

- 所述基础结构在潮间带、飞溅带以及任选的气溶胶带中的水下;
- 所述管暴露于机械、腐蚀和UV负荷的组合,并且经受剧烈的波浪冲击;
- 所述挤出层由厚度为0.5至30mm的聚酰胺成型物料组成;且

根据ASTM D 4440-3,在240℃和0.1 1/s的剪切速率下,挤出的聚酰胺成型物料的粘度为至少2000 Pa·s,根据ISO 307,挤出的成型物料中聚酰胺的相对溶液粘度 η_{rel} 为至少1.5,

其中所述海上建筑物为海上风能装置、海上钻井平台或灯塔。

2. 根据权利要求1的用途,

特征在于

在所述金属导管和由聚酰胺成型物料制成的所述层之间,存在一个或多个选自以下的其它层

- 陶瓷层
- 底漆层
- 增附剂层,和
- 织物或垫子形式的织物增强物。

3. 根据权利要求1或2的用途,

特征在于

由聚酰胺成型物料制成的所述挤出层借助于以下方法步骤施加:

- a) 提供聚酰胺成型物料,
- b) 制造聚酰胺成型物料和分子量增加添加剂的预混物,
- c) 任选地,存储和/或输送该混合物,和
- d) 然后将该混合物用于挤出步骤,其中在该挤出步骤中才经历缩聚以增加分子量。

4. 根据权利要求3的用途,

特征在于

分子量增加添加剂为具有至少两个碳酸酯单元的化合物。

5. 根据权利要求2的用途,

特征在于

所述海上建筑物为海上风能装置,和所述基础结构为单桩、导管架、三脚架、四脚架或三桩。

6. 海上建筑物的基础结构,根据权利要求1-5任一项获得。

用于海上建筑物的用聚酰胺包封的结构用钢管

[0001] 本申请是分案申请，原申请的申请日为2012年4月10日，申请号为201210102674.3，发明名称同上。

技术领域

[0002] 本发明涉及用由聚酰胺成型物料(Polyamidformmasse)制成的挤出层包封(umhüllt)的结构用钢管(Stahlkonstruktionsrohr)在海上建筑物(Offshore-Bauwerk)的基础结构(Gründungsstruktur)中的用途。

背景技术

[0003] 海上建筑物为建造在海上的开放海域中的固定建筑物(Bauwerk)。这些海上建筑物的实例为风能装置(Windenergieanlage)、海上钻井平台(Bohrinsel)和灯塔。管道或管线不是用于本发明目的的海上建筑物。

[0004] 海上建筑物的基础结构(Gründungsstruktur)为支承实际运作单元的区域。在风能装置的情况下，基础结构支承塔体(包括涡轮和转子)。在海上钻井平台的情况下，基础结构支承平台(包括上部结构)。在灯塔的情况下，基础结构支承塔体，如果存在，以及信号灯(Feuer)。基础结构在潮间带(Wechselwasserzone)、飞溅带(Gischtzone)以及任选的气溶胶带(Aerosolzone)中的水下。基础结构包括将其锚固在海底的基础构件(Gründungselement)。

[0005] 在按计划扩大风能利用的过程中，大量海上风能装置计划在明年用于北海以及其它海域和湖泊。海上风能装置的整体机械系统由以下部件组成：涡轮、转子、塔体和基础结构。

[0006] 在远离海岸直至超过100 km的位置处在水体底部建造这些装置的基础需要特殊的构造，其与陆地区域中的构造极大地不同。这些复杂构造的部分区域，例如单桩(Monopile)、导管架(Jacket)、三脚架(Tripod)、三桩(Tripile)等，暴露于高度静态的，和特别是动态的以及腐蚀性的负荷。根据在每一考虑的所在地的位置和水深的不同，要考虑所谓的50年一遇的波浪以及潮差。需考虑的其它因素是强烈的UV辐射、含盐水雾、泡沫、气溶胶、温度波动、机械负荷、贝类和其它生命体的生长和由此由动物带来的机械侵蚀，以及归因于动物和其它海洋生命体的排泄物的化学侵蚀。这些构造使用钢管，为了防腐蚀，其可以具有气密密封或可以用混凝土灌注。另外可能有电力线或其它供应管线穿过该结构用钢管。

[0007] 构造所需的钢管迄今已被设计为具有比直接所需的显著更大(高达25%)的壁厚，并且使用主要基于环氧树脂或聚氨酯的常规漆用于腐蚀防护。这些漆体系通常并不提供对于机械负荷的任何特殊防护。

[0008] WO 2009/027429公开具有由聚酰胺层包封的表面的金属管道用于制造无沟槽或无沙床铺设的管道的用途。WO 2010/094528公开由聚酰胺成型物料制成的挤出层包封的金属管道用于制造铺设在水中的管道的用途。但是，在两种情况下，管道并未暴露于机械、腐

蚀和UV负荷的组合,这在本发明中是典型的并且包括例如剧烈的波浪冲击。

发明内容

[0009] 本发明基于提供用于海上建筑物的基础结构的结构用钢管的目的,其比迄今已知的有关管在提供机械负荷防护以及腐蚀和UV辐射防护方面更加有效。

[0010] 由聚酰胺成型物料制成的挤出层包封的钢管用于结合进海上建筑物的基础结构的用途实现这些目的和可由本申请文件获知的其它目的。

[0011] 海上建筑物优选为海上风能装置、海上钻井平台或灯塔。

[0012] 海上风能装置的基础结构为支承塔体的结构。其锚固在海底中的基础构件伸出,并通过位于水下的结构延伸直到其中塔体开始的位置(该位置可以在静止水位上方)。

[0013] 使用的基础结构的类型的实例如下:

单桩构造由一个中空圆柱桩组成。单桩在许多靠近海岸的欧洲海上风电厂中使用;其适合于水深至多约20米的基座。单桩可以容易和快速地安装;但是建造需要重型打桩设备。

[0014] 导管架为类似于常规电线杆构造的钢框架构造。用多个桩将导管架的4个脚锚固在海底。导管架构造已被证明在石油工业中在较深水中是有效的。与单桩相比,框架构造可以节约40至50%的钢。这样,当在较深水中使用该构造时,项目成本仅仅相对小地增长。因为单独的结构部件较小,所以它们容易制造并且可以容易运输和安装。

[0015] 三脚架的结构由钢管形成的三脚台(Dreibein)组成,中心管安置在三脚台中心。三脚台的每个腿可以安置在一个或多个桩上。为了打桩,在所得等边三角形的拐角处设置有定心套筒(Zentrierhülse)。有水平支杆将各桩彼此连接,并且各桩通过对角线斜撑(Abstrebung)连接到中心管。中心管并未直接连接进海底中。因为这里使用具有较小直径的钢管,所以三脚架可用于超过20米的水深。

[0016] 四脚架涉及三脚架构思的改进,使用4个腿代替3个腿。在此情况下,实现在很深水中基础刚性增加。

[0017] 三桩由锚固在水下的3个钢柱(Stahlpfeiler)组成。三脚台构造在水上安置的这些钢柱上。根据制造商的信息,三桩基座适合于25直至50米的水深。

[0018] 这些构造例如在以下出版物中描述:

- Fundamente für Offshore-Windenergieanlagen [海上风能装置的基座], Deutsche Energie-Agentur GmbH, 12/09发行;

- Florian Biehl, Kollisionssicherheit von Offshore-Windenergieanlagen [海上风能装置的腐蚀稳定性], Stahlbau, 78卷(6), 402-409页(2009);

- K. Lesny, W. Richwien (编辑), Gründung von Offshore-Windenergieanlagen-Werkzeuge für Planung und Bemessung [海上风能装置的基础-用于规划和测量的工具], VGE Verlag Glückauf 2008, ISBN: 978-3-86797-035-8;

- DE 103 10 708 A1。

[0019] 可以根据本发明使用的聚酰胺可以由二胺和二羧酸的组合、 ω -氨基羧酸或相应的内酰胺制备。原则上,可以使用任何聚酰胺,例如PA46、PA6、PA66或基于具有衍生自对苯二甲酸和/或间苯二甲酸的单元的共聚酰胺(统称为PPA)。在优选的实施方案中,单体单元包括平均至少8个,至少9个或至少10个碳原子。在内酰胺混合物的情况下,在此考虑算术平

均值。在二胺和二羧酸的组合的情况下,该优选实施方案中二胺和二羧酸的碳原子数的算术平均值必须为至少8、至少9或至少10。合适的多胺的实例为:PA610 (可以由己二胺[6个碳原子]和癸二酸[10个碳原子]制备,这里单体单元中的碳原子平均数因此为8),PA88 (可以由辛二胺和1,8-辛二酸制备),PA8 (可以由辛内酰胺制备),PA612,PA810,PA108,PA9,PA613,PA614,PA812,PA128,PA1010,PA10,PA814,PA148,PA1012,PA11,PA1014,PA1212和PA12。聚酰胺的制造是现有技术。当然也可以使用基于这些的共聚酰胺,其中任选地还可以伴随使用单体例如己内酰胺。

[0020] 聚酰胺也可以为聚醚酯酰胺或聚醚酰胺。聚醚酰胺原则上例如由DE-OS 30 06 961已知。它们包括聚醚二胺作为共聚单体。合适的聚醚二胺可通过将相应的聚醚二醇经由还原胺化或者偶合至丙烯腈随后氢化来转化获得(例如EP-A-0 434 244;EP-A-0 296 852)。它们通常具有230至4000的数均摩尔质量;它们的聚醚酰胺含量为优选5至50重量%。

[0021] 衍生自丙二醇的聚醚二胺可以JEFFAMIN® D型产品购自Huntsman。原则上,衍生自1,4-丁二醇或1,3-丁二醇的聚醚二胺或者混合构造的聚醚二胺(如具有衍生自二醇的单元的无规或嵌段分布的那些)也具有优良的适用性。

[0022] 也可以使用各种聚酰胺的混合物,条件是具有充足的相容性。本领域技术人员已知相容的聚酰胺组合;这里可以列出的组合例如为PA12/PA1012、PA12/PA1212、PA612/PA12、PA613/PA12、PA1014/PA12和PA610/PA12,以及与PA11的相应组合。在存在疑问的情况下,可以通过例行实验确定相容的组合。

[0023] 在一个优选实施方案中,使用30至99重量%,特别优选40至98重量%和特别优选50至96重量%的狭义聚酰胺,以及1至70重量%,特别优选2至60重量%和特别优选4至50重量%的聚醚酯酰胺和/或聚醚酰胺的混合物。这里优选聚醚酰胺。

[0024] 除了聚酰胺之外,成型物料可以包括其它组分,例如抗冲改性剂、其它热塑性塑料、增塑剂和其它常规添加剂。只需是聚酰胺形成成型物料的基质。

[0025] 合适的抗冲改性剂的实例为乙烯/ α -烯烃共聚物,优选选自

a) 乙烯/ C_3 - C_{12} - α -烯烃共聚物,具有20至96重量%,优选25至85重量%的乙烯。使用的 C_3 - C_{12} - α -烯烃的实例为丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯或1-十二碳烯。这里典型实例为乙丙橡胶,以及LLDPE和VLDPE。

[0026] b) 乙烯/ C_3 - C_{12} - α -烯烃/非共轭二烯三聚物,具有20至96重量%,优选25至85重量%的乙烯和直至至多约10重量%的非共轭二烯,例如双环[2.2.1]庚二烯、1.4-己二烯、二环戊二烯或5-亚乙基降冰片烯。合适的 C_3 - C_{12} - α -烯烃也例如为丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯或1-十二碳烯。

[0027] 这些共聚物或三聚物的制造,例如借助于齐格勒-纳塔催化剂制造是现有技术。

[0028] 其它合适的抗冲改性剂为苯乙烯-乙烯/丁烯嵌段共聚物。这里,优选使用苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS),这些可通过苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物氢化获得。但是,也可以使用二嵌段体系(SEB)或多嵌段体系。这种嵌段共聚物是现有技术。

[0029] 这些抗冲改性剂优选包括酸酐基团,这些通过主链聚合物与浓度足以良好地键合至聚酰胺的不饱和二羧酸酐、不饱和二羧酸或不饱和二羧酸的单烷基酯的热或自由基反应以已知的方式引入。合适的反应剂的实例为马来酸、马来酸酐、马来酸单丁酯、富马酸、柠康酸酐、乌头酸或衣康酸酐。优选的是通过该方式已经将0.1至4重量%的不饱和酸酐接枝到抗

冲改性剂上。根据现有技术,不饱和二羧酸酐或其前体也可以与另外的不饱和单体,例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或茚一起接枝。

[0030] 其它合适的抗冲改性剂为含有以下单体单元的共聚物:

- a) 20至94.5重量%的一种或多种具有2至12个碳原子的 α -烯烃,
- b) 5至79.5重量%的一种或多种丙烯酸类化合物,选自以下
 - 丙烯酸和甲基丙烯酸和其盐,
 - 丙烯酸或甲基丙烯酸与 C_1 - C_{12} 醇的酯,这些可以任选带有游离羟基或环氧官能团,
 - 丙烯腈或甲基丙烯腈,
 - 丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺,
- c) 0.5至50重量%的烯属不饱和环氧化物、羧酸酐、碳酰亚胺、噁唑啉或噁嗪酮。

[0031] 这些共聚物更详细地在W0 2010/094528中描述;将该文献中的公开内容明确引入本申请中。

具体实施方式

[0032] 在一个优选实施方案中,聚酰胺成型物料包括以下组分:

1. 60至96.5重量份的聚酰胺,
2. 3至39.5重量份的含有酸酐基团的抗冲改性组分,其中抗冲击改性组分选自乙烯/ α -烯烃共聚物和苯乙烯-乙烯/丁烯嵌段共聚物
3. 0.5至20重量份的含有以下单体单元的共聚物:
 - a) 20至94.5重量%的一种或多种具有2至12个碳原子的 α -烯烃,
 - b) 5至79.5重量%的一种或多种丙烯酸类化合物,选自以下
 - 丙烯酸和甲基丙烯酸和其盐,
 - 丙烯酸或甲基丙烯酸与 C_1 - C_{12} 醇的酯,这些可以任选带有游离羟基或环氧官能团,
 - 丙烯腈或甲基丙烯腈,
 - 丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺,
 - c) 0.5至50重量%的烯属不饱和环氧化物、羧酸酐、碳酰亚胺、噁唑啉或噁嗪酮,其中根据1.、2.和3.的组分的重量份合计为100。

[0033] 在另一个优选实施方案中,该成型物料包括:

1. 65至90重量份和特别优选70至85重量份的聚酰胺,
2. 5至30重量份,特别优选6至25重量份和特别优选7至20重量份的抗冲击改性组分,
3. 0.6至15重量份和特别优选0.7至10重量份的共聚物,其优选含有以下单体单元:
 - a) 30至80重量%的一种或多种 α -烯烃,
 - b) 7至70重量%和特别优选10至60重量%的一种或多种丙烯酸类化合物,
 - c) 1至40重量%和特别优选5至30重量%的烯属不饱和环氧化物、羧酸酐、碳酰亚胺、噁唑啉或噁嗪酮。

[0034] 还可以使用的抗冲改性组分为丁腈橡胶(NBR)或氢化丁腈橡胶(H-NBR),这些任选含有官能团。US2003/0220449A1描述了相应的成型物料。

[0035] 可以存在于聚酰胺成型物料中的其它热塑性塑料主要是聚烯烃。在一个实施方案中,如以上关于抗冲改性剂所述的,它们可以含有酸酐基团,然后任选与未官能化抗冲改性

剂一起存在。在另一个实施方案中,这些是未官能化的并且与官能化抗冲改性剂或与官能化聚烯烃一起组合存在于成型物料中。术语“官能化”表示聚合物已经根据现有技术提供有可以与聚酰胺-端基反应的基团,例如酸酐基团、羧基、环氧基或噁唑啉基团。这里优选以下组成:

1. 50至95重量份的聚酰胺,
 2. 1至49重量份的官能化或未官能化聚烯烃,以及
 3. 1至49重量份的官能化或未官能化抗冲改性剂,
- 其中根据1.、2.和3.的组分的重量份合计为100。

[0036] 聚烯烃例如为聚乙烯或聚丙烯。原则上,可以使用任何市售类型。可以使用的那些实例因此为:高-、中-或低密度线性聚乙烯、LDPE、乙烯-丙烯酸酯共聚物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、全同立构或无规立构均聚丙烯、丙烯与乙烯和/或1-丁烯的无规共聚物、乙烯-丙烯嵌段共聚物等。聚烯烃可以由任何已知的方法制造,例如齐格勒-纳塔或Phillips法,或借助于茂金属,或自由基途径。在这种情况下,聚酰胺也可以例如为PA6和/或PA66。

[0037] 在一个可能的实施方案中,成型物料包括1至25重量%,特别优选2至20重量%,和特别优选3至15重量%的增塑剂。

[0038] 增塑剂及其在聚酰胺情况下使用是已知的。适用于聚酰胺的增塑剂的一般综述可以在Gächter/Müller, *Kunststoffadditive* [塑料添加剂], C. Hanser Verlag, 第二版, 296页中找到。适合作为增塑剂的常规化合物的实例为在醇组分中具有2至20个碳原子的对羟基苯甲酸的酯,或在胺组分中具有2至12个碳原子的芳基磺酸的酰胺,优选苯磺酸的酰胺。可以使用的增塑剂特别为对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸辛酯、对羟基苯甲酸异十六烷基酯、N-正辛基甲苯磺酰胺、N-正丁基苯磺酰胺,或N-2-乙基己基苯磺酰胺。

[0039] 成型物料另外也可以包括为了产生某些性能所需的常规量的添加剂。这些的实例为颜料或填料,例如炭黑、二氧化钛、硫化锌、硅酸盐或碳酸盐,增强纤维,例如玻璃纤维,加工助剂,例如蜡、硬脂酸锌或硬脂酸钙,阻燃剂,例如氢氧化镁、氢氧化铝或三聚氰胺氰尿酸盐,抗氧化剂,UV稳定剂,水解稳定剂以及赋予产品抗静电性或导电性的添加剂,例如碳纤维、石墨原纤、不锈钢纤维或导电炭黑。聚酰胺成型物料优选包括0.01至3重量%的炭黑来改善UV稳定性,以及杀生物剂来减少贝类侵袭和其它海岸生物生长。

[0040] 当在240℃和0.1 1/s的剪切速率下,施加的聚酰胺成型物料的粘度为至少2000 Pa·s,优选至少2300 Pa·s,特别优选至少3000 Pa·s,特别优选至少5000 Pa·s和极特别优选至少8000 Pa·s时,聚酰胺外壳特别获得优良的机械稳定性。粘度根据ASTM D4440-3,在锥板粘度计中测定。

[0041] 聚酰胺成型物料的高粘度通常伴随着聚酰胺的高分子量。溶液粘度为聚酰胺分子量的量度。为了本发明的目的,优选的是施加的成型物料中聚酰胺的相对溶液粘度 η_{rel} 为至少1.5,特别优选至少1.8,特别优选至少2.0和极特别优选至少2.2,根据ISO 307,在23℃在间甲酚中的0.5重量%溶液测量。

[0042] 制造这种聚酰胺的已知方法为经制粒的低粘度聚酰胺在低于熔点的温度下固相后缩合,产生高粘度聚酰胺。该方法例如在CH 359 286,以及US 3 821 171中描述。聚酰胺的固相后缩合通常在惰性气体或真空下在不连续或连续运转的干燥器中进行。这种方法允许制造具有很高分子量的聚酰胺。

[0043] 制造高粘度聚酰胺的另一种可能方法为在使用各种螺杆基设备情况下在熔体中连续后缩合。

[0044] WO 2006/079890描述高粘度聚酰胺成型物料可以通过混合高分子量聚酰胺和分子量聚酰胺来获得。

[0045] 此外,获得高粘度聚酰胺或高粘度聚酰胺成型物料的途径在于使用分子量增加(aufbauend)添加剂;合适的添加剂和/或方法例如在以下文献中描述: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和WO 00/66650。

[0046] 但是,根据该现有技术制造的成型物料通常在挤出法中需要很高的电流消耗或很高的扭矩,以及在喷嘴处需要高压。此外,高剪切力导致可观的链解离,由此使分子量在加工期间降低。

[0047] 为了本发明的目的,因此优选的是在加工步骤过程中才借助于分子量增加添加剂来使聚酰胺成型物料缩聚(aufkondensiert)。本发明因此还提供根据权利要求的管道的用途,其中已经借助于以下方法步骤施加由聚酰胺成型物料制成的挤出层:

- a) 提供聚酰胺成型物料,
- b) 制造聚酰胺成型物料和例如具有至少两个碳酸酯单元的化合物的分子量增加添加剂的预混物,
- c) 任选地,存储和/或输送该混合物,和
- d) 然后将该混合物用于挤出步骤,其中在该步骤中才进行缩聚。

[0048] 现已发现对于加工过程中的这种添加方式,熔体刚性发生显著增加,而发动机负荷同时降低。因此即使是高熔体粘度,仍可能实现高加工生产率,其结果为制造方法的成本效率改善。以下对于其中分子量增加添加剂为具有至少两个碳酸酯单元的化合物的情况举例描述该方法。

[0049] 起始聚酰胺的分子量 M_n 优选大于5000,特别是大于8000。这里使用的聚酰胺为其端基至少部分以氨基形式存在。例如,至少30%,至少40%,至少50%,至少60%,至少70%,至少80%或至少90%的端基以氨基形式存在。使用二胺或多胺作为调节剂(Regler)制造具有较高氨基含量的聚酰胺是现有技术。在这种情况下,聚酰胺的制造优选使用具有4至44个碳原子的脂肪族、脂环族或芳脂族二胺作为调节剂。合适的二胺的实例为己二胺、癸二胺、2,2,4-或2,4,4-三甲基己二胺、十二亚甲基二胺、1,4-二氨基环己烷、1,4-或1,3-二甲基氨基环己烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二环己基甲烷、4,4'-二氨基二环己基丙烷、异佛尔酮二胺、间二甲苯二胺或对二甲苯二胺。

[0050] 在另一个优选实施方案中,在聚酰胺制造过程中,多胺用作调节剂,同时作为支化剂。这里的实例为二亚乙基三胺、1,5-二氨基-3-(β -氨基乙基)戊烷、三(2-氨基乙基)胺、N,N-双(2-氨基乙基)-N',N'-双[2-[双(2-氨基乙基)氨基]乙基]-1,2-乙二胺、树枝状聚合物(Dendrimer)和聚乙烯亚胺,特别是支化聚乙烯亚胺,其可通过氮杂环丙烷类化合物聚合获得(Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [有机化学方法], E20卷, 1482-1487页, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987), 通常具有以下氨基分布:

25至46%的伯氨基,

30至45%的仲氨基和
16至40%的叔氨基。

[0051] 具有至少两个碳酸酯单元的化合物以根据对使用的聚酰胺的比率计算,0.005至10重量%的数量比例使用。所述比率优选为0.01至5.0重量%,特别优选0.05至3重量%。术语“碳酸酯”这里表示碳酸,特别是与苯酚或醇的酯。

[0052] 具有至少两个碳酸酯单元的化合物可以是低分子量、低聚或聚合的。其可以完全由碳酸酯单元组成,或者其还可以具有其它单元。这些优选为低聚或聚酰胺单元、低聚或聚酯单元、低聚或聚醚单元、低聚或聚醚酯酰胺单元,或低聚或聚醚酰胺单元。这些化合物可以通过已知的低聚或聚合法,或者通过聚合类似的反应制造。

[0053] 在优选实施方案中,具有至少两个碳酸酯单元的化合物为例如基于双酚A的聚碳酸酯,或含有此类聚碳酸酯嵌段的嵌段共聚物。

[0054] 当以母料形式计量用作添加剂并具有至少两个碳酸酯单元的化合物时,这样允许更加精确地计量添加剂,因为使用的量更大。另外已经发现母料的使用获得改善的挤出品质。母料优选包括分子量也已经通过本发明的方法缩聚的聚酰胺或与其相容的聚酰胺作为基质材料,但是在反应条件下,也可将不相容的聚酰胺部分键合到经缩聚的聚酰胺上,这样导致相容化。在母料中用作基质材料的聚酰胺的分子量 M_n 优选大于5000和特别是大于8000。这里优选其端基大部分以羧基形式存在的那些聚酰胺。例如,至少80%,至少90%或至少95%的端基以羧基形式存在。作为替代,可以使用具有主要是氨基的端基的聚醚酰胺。以此方式获得改善的耐水解性。

[0055] 母料中具有至少两个碳酸酯单元的化合物的浓度优选为0.15至50重量%,特别优选为0.2至25重量%,特别优选为0.3至15重量%。此类母料以本领域技术人员已知的常见方式制造。

[0056] 具有至少两个碳酸酯单元的合适的化合物和合适的母料在WO 00/66650中详细描述,在此将其明确引入作为参考。

[0057] 本发明可以用于由于制造方法而包括至少5 ppm酸性化合物形式的磷的聚酰胺。在这种情况下,在配混步骤之前或期间,将基于聚酰胺,0.001至10重量%的弱酸的盐加入到聚酰胺成型物料中。DE-A 103 37 707公开了合适的盐,在此将其明确引入作为参考。

[0058] 本发明还同样好地适合用于由于制造而包括低于5 ppm酸性化合物形式的磷或无磷的聚酰胺。虽然在这种情况下可以添加相应的弱酸盐,但是这并非必要。

[0059] 在配混步骤之后,即制造聚酰胺成型物料之后,但是最迟在加工过程中才添加原样或者母料形式的具有至少两个碳酸酯单元的化合物。优选的是在加工期间,有待缩聚的聚酰胺,或有待缩聚的聚酰胺成型物料,以颗粒(Granulat)的形式与具有至少两个碳酸酯单元的化合物的颗粒或粉末混合,或与相应的母料混合。但是,也可以制造成品配混的聚酰胺成型物料与具有至少两个碳酸酯单元的化合物或与母料的颗粒混合物,然后输送或存储,然后加工。自然使用粉末混合物操作。决定因素为在加工期间混合物才熔融。建议在加工期间,熔体充分混合。但是,同样可能的是借助于辅助挤出机将熔体流形式的母料计量加入到待加工的聚酰胺成型物料的熔体中,然后充分混入;在那种情况下,方法步骤b)和d)合并。

[0060] 代替具有至少两个碳酸酯单元的化合物,也可以使用任何其它合适的分子量增加

添加剂,例如上述文献中公开的添加剂。同样,合适的数量比例为根据对使用的聚酰胺的比率计算,0.005至10重量%,优选0.01至5.0重量%,特别优选0.05至3重量%。

[0061] 施加的聚酰胺层的厚度必须至少足以允许在施加的条件下制造封闭的层。优选的是层厚为至少0.5 mm,特别至少1.0 mm,和特别是至少1.2 mm。

[0062] 通常已经证明有效的层厚为直至约8 mm,优选直至约7 mm,特别优选直至约6 mm和特别优选直至约5 mm。但是,按要求,也可以选择更厚的层,例如直至30 mm或更厚。

[0063] 聚酰胺层可以直接施加到金属表面上。在这种情况下,有利的是聚酰胺成型物料包括粘合树脂(Haftharz),例如环氧树脂(例如Araldite®)。但是,在金属表面和聚酰胺层之间通常存在至少一个另外的层。这里例如可以涉及如下层:

- 陶瓷层,例如根据WO 03/093374;
- 底漆层,例如由环氧树脂(US 5 580 659)或由环氧树脂和聚丙烯酸酯乳胶组成的水基混合物(WO 00/04106)制成;
- 增附剂层,由可以例如通过喷涂等以粉末形式施加的热熔聚酰胺粘合剂(EP 1 808 468 A2),或带有官能团的聚烯烃制成。可以使用的官能团为例如羧基或酸酐基团(WO 02/094922),环氧基或烷氧基硅烷基团(EP-A-0 346 101)。聚烯烃层也可以经发泡。聚烯烃优选为聚乙烯或聚丙烯;
- 不同组成的增附剂,其应保证在机械负荷时不损害聚酰胺层和基底材料之间的结合;
- 织物(Gewebe)或垫子(Matte)形式的纺织增强物,例如由玻璃纤维或芳族聚酰胺纤维(Kevlar)制成。

[0064] 优选的层排列如下:

- 金属/陶瓷层/聚酰胺层;
- 金属/陶瓷层/底漆层/聚酰胺层;
- 金属/陶瓷层/底漆层/增附剂层/聚酰胺层;
- 金属/底漆层/聚酰胺层;
- 金属/底漆层/增附剂层/聚酰胺层;
- 金属/底漆层/聚烯烃层/聚酰胺层;
- 金属/底漆层/增附剂层/聚烯烃层/聚酰胺层;
- 金属/底漆层/增附剂层/聚烯烃层/增附剂层/聚酰胺层;
- 金属/增附剂层/聚酰胺层。

[0065] 可以按照任意方法在管上施加可能的陶瓷层、底漆层和/或聚烯烃层。合适的方法是现有技术。

[0066] 聚酰胺层根据已知的方法施加,例如借助于管挤出法(Schlauchextrusion)或缠绕挤出法(Wickelextrusion)。在一种可能的变型中,聚酰胺层可以与同样有待施加的聚烯烃层或增附剂层一起通过多层复合材料的共挤出制造和施加。

[0067] 管挤出法和缠绕挤出法为已经成功使用很长时间的管的包封方法。这些方法更详细地在Stahlrohr-Handbuch [钢管手册],第12版,392-409页,Vulkan-Verlag Essen,1995中描述。

[0068] 金属导管(Leitungsrrohr)的外部直径为优选至少20 mm和至多7000 mm。

[0069] 单个的管以已知的方式,例如通过焊接,彼此在结构上连接。

[0070] 因为施加的聚酰胺层具有高机械强度、优良磨损性、很高抗划性、优良粘合性以及最优选择的厚度和优异的耐受海水和空气作用,本发明可以同时保证优良的腐蚀防护和优良的对机械作用的防护。

[0071] 本发明还提供按根据权利要求的用途得到的海上建筑物,例如海上风能装置的基础结构。与现有技术的基础结构相比,本发明的基础结构的特征为寿命显著延长,这是因为还通过挤出涂布工艺显著降低涂层缺陷。