



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)  
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0024539

(51)<sup>7</sup> C08L 27/16; F16L 11/08; B32B 1/08

(13) B

(21) 1-2014-03280

(22) 26/02/2013

(86) PCT/FR2013/050391 26/02/2013

(87) WO2013/128110 06/09/2013

(30) 1251910 01/03/2012 FR

(45) 27/07/2020 388

(43) 25/12/2014 321A

(73) TECHNIP FRANCE (FR)

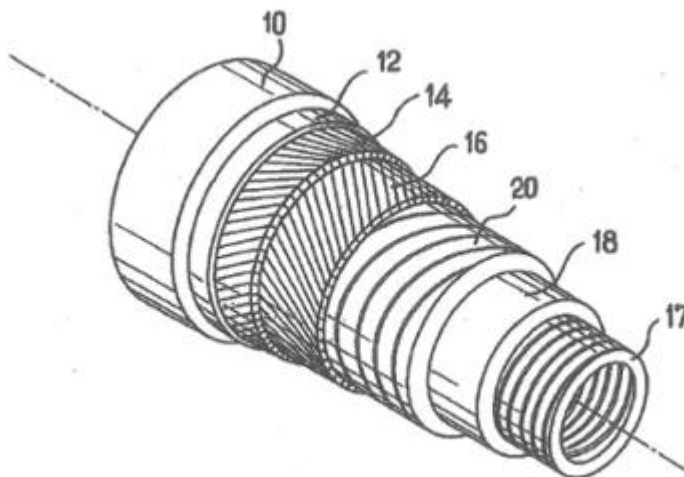
6-8, Allée de l'Arche, Faubourg de l'Arche, ZAC Danton F-92400 Courbevoie,  
France

(72) CHALUMEAU Alain (FR).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) ỐNG MỀM DẪO DỪNG CHO KHAI THÁC DẦU VÀ PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO  
ỐNG NÀY

(57) Sáng chế đề cập tới ống mềm dẻo dùng cho khai thác dầu, ống mềm dẻo bao gồm ít nhất một lớp gia cường và ít nhất một lớp hợp chất flopolyme, trong đó hợp chất flopolyme có hợp phần bao gồm homopolyme polyvinyliden florua và copolyme vinyliden florua/comonome flo hoá, và chất dẻo hoá. Tỷ lệ theo khối lượng hexaflopropylen monome trong copolyme là lớn hơn 25%.



### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập tới kết cấu dạng ống mềm dẻo dùng cho khai thác dầu bao gồm lớp gia cường và lớp hợp chất flopolyme.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Một lĩnh vực áp dụng được dùng rộng rãi là vận chuyển các chất lưu để khai thác trên bờ và ngoài khơi.

Thuật ngữ “kết cấu dạng ống mềm dẻo” biểu thị các ống mềm dẻo cả ở xa bờ lẫn trên đất liền được sử dụng cho việc khai thác dầu hoặc khí, các ống chìm dưới biển và các kết cấu kết hợp các chức năng của các ống mềm dẻo và các ống chìm dưới biển.

Các ống mềm dẻo ở xa bờ về cơ bản dùng để vận chuyển dầu hoặc khí được hút lên từ mỏ ở xa bờ. Chúng có thể cũng được sử dụng để vận chuyển nước biển có áp dự định bơm vào trong mỏ để làm tăng hiệu quả khai thác các hydrocacbon.

Các ống mềm dẻo này được tạo từ nhóm gồm nhiều lớp khác nhau, mỗi lớp được dự định để cho phép ống chịu được các ứng suất vận hành hoặc lắp đặt ở xa bờ. Các lớp này về cơ bản bao gồm các vỏ bằng polyme và các lớp gia cường được tạo bởi các vòng cuốn các dây kim loại định hình, các dải hoặc các dây vật liệu composit.

Nói chung, các ống mềm dẻo bao gồm, từ trong ra ngoài, ít nhất một ống kín nước bên trong được dự định để chuyển chất lưu vận chuyển, các lớp gia cường bao quanh ống kín nước bên trong, và vỏ bảo vệ bên ngoài bao quanh các lớp gia cường. Ống kín nước bên trong nói chung gồm chất liệu polyme và được biết đến hoặc là “vỏ kín nước bên trong” hoặc là “vỏ chịu áp lực”.

Các ống mềm dẻo này được mô tả trong các tài liệu tiêu chuẩn công bố bởi American Petroleum Institute (API), API 17J “Specification for Unbonded Flexible Pipe” và API RP 17B “Recommended Practice for Flexible Pipe”.

Các ống mềm dẻo trên đất liền mà sáng chế có liên quan tới về cơ bản là các ống được sử dụng cho việc khoan giếng và điều khiển, nhất là các ống thót và các ống bơm dung dịch khoan được mô tả trong tiêu chuẩn API 16C “Choke and Kill Systems” công bố bởi American Petroleum Institute. Các ống an toàn này, mà được nối với các thiết bị để bịt kín và khống chế đầu giếng, phải có thể chịu được các điều kiện áp suất và nhiệt độ vượt quá, thường là 1000 ba (100000 MPa) và 130<sup>0</sup>C. Chúng nói chung có kết cấu tương tự với kết cấu của các ống mềm dẻo ở xa bờ.

Sáng chế cũng đề cập tới các ống mềm dẻo trên đất liền được mô tả trong tiêu chuẩn API RP 15S “Qualification of Spoolable Reinforced Plastic Line Pipe” công bố bởi American Petroleum Institute. Các ống mềm dẻo trên đất liền này là đã biết bởi chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật với tên tiếng Anh là “Reinforced Thermoplastic Pipe”. Chúng được sử dụng để vận chuyển dầu và khí dưới áp suất, thông thường lên tới 150 ba (15000 MPa). Kết cấu của chúng là tương tự với kết cấu của các ống mềm dẻo ở xa bờ.

Các ống chìm dưới biển chủ yếu dùng để vận chuyển các chất lưu, điện và các tín hiệu đến thiết bị ở xa bờ, như các van, các đầu giếng, các bộ gom, các bơm hoặc các bộ phận tách, nhằm mục đích cấp điện và giám sát từ xa và điều khiển các cơ cấu dẫn động thiết bị này. Các chất lưu vận chuyển cho các ứng dụng này nói chung là các dầu để vận hành bằng thủy lực. Các ống chìm dưới biển cũng có thể dùng để vận chuyển các chất lưu khác nhau được dự định để được bơm vào trong đường ống chính để vận chuyển hydrocacbon, với ý định tạo điều kiện thuận lợi cho dòng hydrocacbon, ví dụ bằng cách bơm các hóa chất với mục đích ngăn ngừa sự tạo thành các nút trám hydrat, hoặc metan tạo điều kiện thuận lợi cho việc đưa dầu lên bề mặt (phương pháp “gaslift”), hoặc để tạo ra sự bảo trì đường ống chính, ví dụ bằng cách bơm các chất ức chế ăn mòn.

Cụm trung tâm dưới biển là cụm gồm một hoặc nhiều hơn các ống kín nước, và các cáp điện và/hoặc các cáp sợi quang học tùy chọn, cụm này được tạo bằng cách cuộn theo kiểu xoắn hoặc S/Z các ống và cáp nêu trên, theo cách sao cho cụm trung tâm là linh hoạt, và cụm này có thể được bao quanh bởi các lớp gia cường và vỏ polyme bảo vệ bên ngoài. Các ống kín nước này, mà có chức năng vận chuyển các

chất lưu nêu trên, nói chung có đường kính nhỏ hơn nhiều so với đường kính ngoài của cụm trung tâm. Ống kín nước của cụm trung tâm nói chung gồm hoặc ống kim loại không oxy hoá loại đơn giản, hoặc ống mềm dẻo được gia cường bao gồm ống polyme không thấm qua được bao quanh bởi một hoặc nhiều lớp gia cường.

Các ống chìm dưới biển thuộc loại này được mô tả trong tiêu chuẩn API 17E “Specification for Subsea Umbilicals” công bố bởi American Petroleum Institute, cũng như trong tiêu chuẩn ISO 13628-5.

Tài liệu US 6102077 bộc lộ kết cấu dạng ống mềm dẻo kết hợp các chức năng của ống mềm dẻo dưới biển và cụm trung tâm dưới biển. Kết cấu này bao gồm ống mềm dẻo có đường kính lớn ở vùng giữa của nó được sử dụng để vận chuyển các hydrocacbon, ống mềm dẻo ở vùng giữa nêu trên bao quanh bởi các ống ở ngoại vi có đường kính nhỏ với cụm xoắn hoặc S/Z bao quanh ống mềm dẻo ở vùng giữa, các ống ngoại vi nêu trên được sử dụng với các chức năng tương tự với các chức năng của các cụm trung tâm, nhất là cho các truyền dẫn thủy lực hoặc bơm các chất lưu. Các kết cấu dạng ống mềm dẻo này là đã biết bởi chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật dưới tên gọi “Integrated Subsea Umbilical” và “Integrated Production Bundle”. Các kết cấu có đường kính lớn này nói chung bao quanh bởi vỏ ngoài bằng polyme.

Tài liệu EP 0608939 mô tả các hỗn hợp polyme trên cơ sở các flopolyme để cấp các hợp chất flopolyme để sản xuất các kết cấu dạng ống mềm dẻo dùng cho việc khai thác dầu. Các kết cấu dạng ống này bao gồm ít nhất một lớp gia cường và ít nhất một lớp hợp chất flopolyme. Các hỗn hợp bao gồm, theo khối lượng, trong khoảng từ 60 đến 80% PVDF, từ 20 đến 40% copolyme dẻo nhiệt của VDF và comonome flo hoá khác (tồn tại ở mức từ 5 đến 25% trong copolyme), và từ 5 đến 20% chất dẻo hoá (so với tổng của PVDF và copolyme). Các copolyme dẻo nhiệt được đề xuất bao gồm các copolyme VDF/HFP. Các hàm lượng HFP chỉ định trong các copolyme được bộc lộ ở các ví dụ bằng khoảng 10%.

Tuy nhiên, các hợp chất flopolyme của các kết cấu dạng ống được sản xuất bởi các hỗn hợp này không thỏa mãn hoàn toàn. Cụ thể là, khi các kết cấu chịu các chuyển động lặp lại do các dòng hải lưu, độ bền mỏi của các hợp chất flopolyme này được xem là không thích hợp. Hơn nữa, khi các kết cấu dạng ống này nằm ở độ sâu

lớn nơi có nhiệt độ thấp, nhưng chất lưu đi qua chúng lại có nhiệt độ tương đối cao, các ống này không có thời hạn sử dụng thích hợp.

Do vậy, vấn đề sẽ nảy sinh và các vấn đề sáng chế giải quyết là đề xuất kết cấu dạng ống mềm dẻo dùng cho khai thác dầu bao gồm hợp chất flopolyme không chỉ có các đặc tính cơ học, nhiệt và hoá học được cải thiện, mà còn các đặc tính không làm thay đổi tuổi thọ sử dụng của ống.

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Nhằm mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất ống mềm dẻo dùng cho khai thác dầu, ống mềm dẻo này bao gồm ít nhất một lớp gia cường và ít nhất một lớp hợp chất flopolyme, hợp chất flopolyme có hợp phần một mặt bao gồm homopolyme poly(vinyliden florua) và copolyme của vinyliden florua và của comonome flo hoá và mặt khác gồm chất dẻo hoá; theo sáng chế, tỷ lệ theo khối lượng comonome flo hoá trong copolyme là cao hơn 25%.

Do vậy, dấu hiệu đặc trưng của sáng chế là sử dụng copolyme trong đó tỷ lệ theo khối lượng comonome flo hoá là cao hơn 25%. Tốt hơn là, comonome flo hoá được chọn từ: hexafloropropylen (HFP), perflo(metylvinyl)ete (PMVE), perflo(etylvinyl)ete (PEVE), perflo(propylvinyl)ete (PPVE), tetrafloetylen (TFE) hoặc perflorbutyletylen (PFBE), clotrifloetylen (CTFE), floetylenpropylen (FEP) hoặc trifloetylen.

Hơn nữa, copolyme cũng có thể là terpolyme.

Theo phương án thực hiện được ưu tiên, comonome flo hoá là hexafloropropylen.

Do vậy, copolyme có các đặc tính đàn hồi truyền cho hợp chất flopolyme, khiến nó có thể không những tăng độ bền mỏi cho hợp chất, mà còn cải thiện độ bền ở nhiệt độ thấp. Hơn nữa, tuổi thọ của các kết cấu dạng ống mềm dẻo thu được theo cách này được tăng lên.

Đây là dấu hiệu khác biệt cơ bản với kết cấu theo tài liệu EP 0608939, ở đó các hỗn hợp được xem là có khả năng tạo ra các hợp chất flopolyme không đàn hồi một cách chính xác.

Theo phương án đặc biệt có lợi của sáng chế, copolyme của vinyliden florua và comonome flo hoá có mặt trong hợp phần nêu trên với tỷ lệ theo khối lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 35%. Do vậy, copolyme là một thể đàn hồi, và nó có thể tạo ra hợp chất flopolyme với các đặc tính đàn hồi thậm chí cao hơn dự tính, và do vậy khiến có thể tạo ra kết cấu dạng ống mềm dẻo có tuổi thọ thậm chí được cải thiện hơn.

Tốt hơn là, copolyme của vinyliden florua và của comonome flo hoá có mặt trong hợp phần theo tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 35%, và ví dụ trong khoảng từ 25% đến 35%.

Theo phương án thực hiện khác của sáng chế, chất dẻo hoá được chọn từ dibutyl sebacat, dioctyl phtalat, N-n-butylsulfonamit, các polyeste polyme và các kết hợp của nó, và, ví dụ, chất dẻo hoá là dibutyl sebacat. Nhóm các chất dẻo hoá này có sự thấm nhỏ hơn các nhóm khác đối với chất dẻo hợp chất. Có lợi nếu chất dẻo hoá có mặt trong hợp phần theo tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 5%, ví dụ từ 2 đến 3,5%.

Hơn nữa, theo dấu hiệu đặc biệt có lợi của sáng chế, tỷ lệ theo khối lượng của comonome flo hoá trong copolyme là: lớn hơn hoặc bằng 26%, và/hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 40%, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 37%. Điều này ngăn ngừa sự rã nóng hợp chất trong các nguyên tố kim loại của lớp gia cường.

Hơn nữa, tốt hơn là hợp chất flopolyme của kết cấu dạng ống mềm dẻo có độ bền mỗi ở trạng thái chưa lão hoá là lớn hơn hoặc bằng 50000 chu trình làm việc, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 100000 chu trình làm việc trung bình và/hoặc độ bền mỗi ở trạng thái như bị lão hoá trong thời gian 1 tháng ở nhiệt độ 150°C trong không khí, lớn hơn hoặc bằng 5000 chu trình làm việc, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 8000 chu trình làm việc trung bình. Do vậy, độ bền mỗi của hợp chất flopolyme được cải thiện, kết cấu dạng ống mềm dẻo đảm bảo tất cả các đặc tính hoá học, nhiệt và cơ học của nó trong thời gian dài.

Theo dấu hiệu đặc biệt có lợi khác của sáng chế, hợp phần flopolyme gồm homopolyme poly(vinyliden florua), copolyme của vinyliden florua và của

comonome flo hoá và chất dẻo hoá. Do vậy, hợp phần polyme bao gồm riêng các nguyên tố tạo ra nó với các đặc tính theo yêu cầu.

Hơn nữa, theo phương án thực hiện thứ nhất của sáng chế, lớp hợp chất flopolyme tạo thành vỏ chịu áp lực, trong khi đó lớp gia cường có các biên dạng được cuộn theo đường xoắn quanh vỏ chịu áp lực. Theo phương án thực hiện thứ hai của sáng chế, lớp hợp chất flopolyme được tạo ra từ các dải hợp chất flopolyme được cuộn theo đường xoắn. Ngoài ra, theo phương án thực hiện thứ nhất theo biến thể thứ hai này, có lợi nếu kết cấu dạng ống mềm dẻo bao gồm hai lớp gia cường, trong khi đó các dải hợp chất flopolyme được cuộn theo đường xoắn giữa hai lớp gia cường. Theo phương án thực hiện thứ hai, kết cấu bao gồm vỏ chịu áp lực và phần cốt bằng kim loại nằm bên trong vỏ chịu áp lực, trong khi đó các dải hợp chất flopolyme được cuộn theo đường xoắn giữa phần cốt và vỏ chịu áp lực.

Theo một biến thể của sáng chế, kết cấu dạng ống mềm dẻo theo sáng chế bao gồm một số lớp polyme liên kết, ít nhất một trong số chúng được tạo bởi lớp hợp chất flopolyme có hợp phần một mặt bao gồm homopolyme poly(vinyliden florua) và copolyme của vinyliden florua và hexaflopropylen và mặt khác gồm chất dẻo hoá; tỷ lệ theo khối lượng hexaflopropylen monome trong copolyme là lớn hơn 25%.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập tới phương pháp chế tạo kết cấu dạng ống mềm dẻo dùng cho khai thác dầu, phương pháp là loại mà theo đó hợp phần được cấp một mặt bao gồm homopolyme poly(vinyliden florua) và copolyme của vinyliden florua và của comonome flo hoá và mặt khác gồm chất dẻo hoá, và lớp gia cường và lớp hợp chất flopolyme được tạo ra để kết hợp các lớp; theo sáng chế, hợp phần được cấp trong đó tỷ lệ theo khối lượng của monome và comonome flo hoá trong copolyme là cao hơn 25%. Tốt hơn là, comonome flo hoá là hexaflopropylen.

#### **Mô tả vắn tắt hình vẽ**

Các dấu hiệu cụ thể khác và các ưu điểm của sáng chế sẽ rõ ràng hơn khi đọc phần mô tả các phương án thực hiện cụ thể của sáng chế được mô tả dưới đây, nhằm các mục đích minh hoạ nhưng không hạn chế sáng chế. Tham khảo hình vẽ kèm theo dưới đây, trong đó:

Fig.1 là hình phối cảnh riêng phần thể hiện ống mềm dẻo theo sáng chế.

### Mô tả chi tiết sáng chế

Fig.1 minh họa kiểu kết cấu dạng ống mềm dẻo theo sáng chế. Kết cấu này là kết cấu của một ống được dự tính để vận chuyển chính xác các hydrocacbon trong môi trường nước biển. Kết cấu bao gồm, từ ngoài vào trong, vỏ bảo vệ bên ngoài 10, gọi là vỏ ngoài; lớp giữ 12 được quấn quanh lớp vỏ kim loại bên ngoài chịu kéo 14, lớp vỏ kim loại bên trong chịu kéo 16 được quấn theo chiều ngược với lớp ngoài 14, lớp vỏ kim loại chịu nén 20 để tạo ứng suất theo hướng kính tạo ra bởi áp suất chất lưu được vận chuyển, vỏ polyme kín nước bên trong 18 và phần cốt bên trong 17 để tạo ra giới hạn bền nén theo hướng kính. Do có phần cốt bên trong 17, ống này được gọi là “cỡ thô”.

Vỏ polyme kín nước bên trong 18 hoặc vỏ chịu áp lực được đề xuất để vận chuyển hydrocacbon bên trong, theo kiểu kín nước. Do đó, vỏ chịu áp lực 18 này được bao quanh bởi lớp vỏ kim loại chịu nén 20 tạo ra từ các vòng dây quấn bước ngắn dạng dây bằng kim loại và được dự định để tạo ra ứng suất nén theo hướng kính với vỏ chịu áp lực 18. Các lớp vỏ kim loại chịu kéo 14, 16 được quấn với bước dài và chúng được đề xuất tạo ra các ứng suất căng theo chiều dọc mà ống bị tác động.

Theo sáng chế, kết cấu dạng ống mềm dẻo bao gồm ít nhất một lớp gia cường và lớp hợp chất flopolyme có hợp phần một mặt bao gồm homopolyme poly(vinyliden florua) (PVDF) và copolyme của vinyliden florua (VDF) và hexafloropropylen (HFP) và mặt khác gồm chất dẻo hoá; tỷ lệ theo khối lượng hexafloropropylen monome trong copolyme là lớn hơn 25%.

Vỏ chịu áp lực này của kết cấu dạng ống mềm dẻo có thể nằm ngay sát với các lớp polyme khác, mà có thể được làm bằng các polyme như polyamit (PA), polyetylen (PE) hoặc poly(vinyliden florua) (PVDF), tùy chọn với các chất dẻo.

Theo một biến thể, lớp hợp chất flopolyme tạo thành vỏ bảo vệ trung gian. Do vậy, lớp hợp chất flopolyme của kết cấu dạng ống mềm dẻo theo sáng chế không là vỏ kín nước bên trong mà là vỏ khác của kết cấu chẳng hạn như vỏ trung gian hoặc vỏ ăn mòn thay thế. Vỏ ăn mòn thay thế là vỏ nằm dưới vỏ kín nước và bảo vệ tính nguyên vẹn của vỏ kín nước trong quá trình chế tạo và/hoặc trong quá trình vận hành sử dụng kết cấu dạng ống mềm dẻo.



Theo phương án thực hiện được ưu tiên của sáng chế, đó là vỏ chịu áp lực 18 của kết cấu dạng ống mềm dẻo mà là lớp hợp chất flopolyme có hợp phần một mặt bao gồm homopolyme poly(vinyliden florua) (PVDF) và copolyme của vinyliden florua (VDF) và hexaflopropylen (HFP) và mặt khác gồm chất dẻo hoá; tỷ lệ theo khối lượng hexaflopropylen monome trong copolyme là lớn hơn 25%.

Tốt hơn là polyme PVDF được sử dụng theo sáng chế có chỉ số dòng nóng chảy ở trạng thái nóng nhỏ hơn hoặc bằng 15g/10 phút, có lợi nếu nhỏ hơn hoặc bằng 10g/10 phút, và lý tưởng nếu nhỏ hơn hoặc bằng 5g/10 phút, theo tiêu chuẩn ISO 1133 (230°C, 12,5kg), để đảm bảo các đặc tính độ bền cơ học cao.

Tốt hơn là copolyme VDF/HFP được sử dụng theo sáng chế là thể đàn hồi, được xác định bởi ASTM trong Special Technical Publication số 184 như vật liệu có thể được kéo giãn ở nhiệt độ trong phòng tới hai lần chiều dài ban đầu của nó và thể này, ngay khi được giải phóng, sẽ trở lại chiều dài ban đầu của nó một cách nhanh chóng, tới trong khoảng 10%.

Copolyme VDF/HFP thu được nhờ đồng trùng hợp các monome VDF và các monome HFP. Đã thấy rằng các copolyme VDF/HFP là dẻo nhiệt ở các hàm lượng HFP thấp, và đàn hồi ở các hàm lượng HFP cao. Theo sáng chế, mức độ hoặc tỷ lệ theo khối lượng các monome HFP là cao hơn 25%.

Theo các phương án thực hiện cụ thể, tỷ lệ theo khối lượng của các monome HFP là lớn hơn hoặc bằng 26%, hoặc đến 27%, hoặc đến 28%, hoặc đến 29%, hoặc đến 30%, hoặc đến 31%, hoặc đến 32%, hoặc đến 33%, hoặc đến 34%, hoặc đến 35%, hoặc đến 36%, hoặc đến 37%, hoặc đến 38%, hoặc đến 39%.

Theo các phương án thực hiện cụ thể, tỷ lệ theo khối lượng các monome HFP ít hơn hoặc bằng 40%, hoặc đến 39%, hoặc đến 38%, hoặc đến 37%, hoặc đến 36%, hoặc đến 35%, hoặc đến 34%, hoặc đến 33%, hoặc đến 32%, hoặc đến 31%, hoặc đến 30%, hoặc đến 29%, hoặc đến 28%, hoặc đến 27%, hoặc đến 26%.

Tốt hơn là tỷ lệ theo khối lượng HFP trong copolyme được xác định bởi cộng hưởng từ hạt nhân. Có thể sử dụng đặc biệt là phương pháp  $^{19}\text{F}$  NMR sau.

Các mẫu copolyme được hòa tan trong ống NMR với đường kính bằng 5mm. Các mẫu copolyme chứa hơn 10% trọng lượng HFP được hòa tan trong

axeton-d<sub>6</sub> ở nhiệt độ 55<sup>0</sup>C. Lượng copolyme (khoảng 10mg) đặt trong ống và dung môi được bổ sung để nạp đầy 5,5cm ống (khoảng 0,75mL dung môi). Khối đốt nóng được sử dụng để đốt nóng các mẫu tới nhiệt độ mong muốn. Các mẫu được đốt nóng trong thời gian ít nhất một giờ cho đến khi chất rắn được hòa tan và gel biến mất. Ống được lộn ngược để kiểm tra sự không có mặt của gel.

Phổ thu được trên quang phổ kế kiểu Bruker DMX hoặc Varian Mercury 300, vận hành ở nhiệt độ 55<sup>0</sup>C trong trường hợp dung môi axeton-d<sub>6</sub>, và được phân tích theo phương pháp được mô tả trong “Composition and sequence distribution of vinylidene fluoride copolymer and terpolymer fluoroelastomers. Determination by <sup>19</sup>F NMR spectroscopy and correlation with some properties”. M. Pianca và các tác giả, Polyme, 1987, Quyển 28, 224-230. Độ chính xác các phép đo được xác định bằng cách đo các số nguyên của CF<sub>3</sub> và của CF và so sánh chúng để xem nếu chúng thực sự theo tỷ lệ trong khoảng từ 3 đến 1.

Tốt hơn là, copolyme sử dụng để điều chế hợp phần dự tính để tạo ra hợp chất flopolyme của kết cấu dạng ống mềm dẻo về cơ bản là không có homopolyme.

Copolyme có thể được sản xuất bởi phương pháp mô tả trong công trình của M. Pianca và các tác giả nêu trên.

Theo bản chất của sáng chế, các chất dẻo hoá là các hợp chất được xác định trong công trình “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, công bố bởi Wiley & Sons (1989), các trang 568-569 và các trang 588-593. Chúng có thể là monome hoặc polyme. Đặc biệt, có thể kể đến đibutyl sebacat, dioctyl phthalat, N-n-butylsulfonamit, các polyeste polyme và các kết hợp của nó. Các polyeste polyme thích hợp nhất là chúng được dẫn xuất từ adipic, azelaic hoặc các axit sebacic và các diol, và các kết hợp của nó, tốt hơn là phân tử lượng lớn hơn hoặc bằng 1500, cụ thể hơn là lớn hơn hoặc bằng 1800, và tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 5000, và cụ thể hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 2500. Các chất dẻo hoá có phân tử lượng quá lớn sẽ tạo ra hợp phần có độ bền và đập là quá thấp.

Đibutyl sebacat là chất dẻo hoá đặc biệt có ưu điểm.

Sự có mặt của chất dẻo hoá tạo điều kiện thuận lợi cho việc chế tạo hợp phần hoặc quy trình cho nó để tạo ra lớp hợp chất flopolyme của kết cấu dạng ống mềm dẻo. Điều này cũng cải thiện độ bền và đập của hợp chất flopolyme.

Bên cạnh PVDF, copolyme và chất dẻo hoá, hợp phần của hợp chất flopolyme có thể chứa các chất phụ gia và/hoặc các chất độn khác nhau và/hoặc các hạt dẫn điện và/hoặc chất tạo màu hoặc các chất nhuộm màu khoáng hoặc hữu cơ.

Trong số các chất độn có thể có, có thể kể đến một cách sơ lược, mica, alumin, bột tan, muội than, các sợi thuỷ tinh, các hợp chất cao phân tử và canxi cacbonat cũng như các chất độn kim loại oxit được chọn từ nhóm gồm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$  và  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , các oxit kim loại kiềm và kiềm thổ được chọn từ  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  và  $\text{MgO}$ .

Trong số các chất phụ gia khác có thể có, có thể kể tới, một cách sơ lược, các chất làm ổn định UV (tốt hơn là ngoài các chất loại IRGANOX<sup>®</sup>), các sản phẩm chịu lửa, các chất làm ổn định nhiệt, và các chất trợ giúp quá trình sản xuất (tốt hơn là có loại trừ polyolefin và nhất là các polyme dựa trên cơ sở etylen).

Khi chúng có mặt, các hợp chất nêu trên, khác với PVDF, copolyme và chất dẻo hoá, tồn tại ở mức tối đa 20%, tốt hơn là tối đa 15%, hoặc tối đa 10%, hoặc tối đa 7%, hoặc tối đa 5%, hoặc tối đa 3%, hoặc tối đa 2%, hoặc tối đa 1% (theo tỷ lệ khối lượng so với hợp phần tổng cộng).

Theo phương án thực hiện khác của kết cấu dạng ống mềm dẻo theo sáng chế, hợp phần tạo ra hợp chất flopolyme hầu như chứa PVDF, copolyme và chất dẻo hoá, hoặc thậm chí gồm PVDF, copolyme và chất dẻo hoá riêng.

Hàm lượng theo khối lượng copolyme trong hợp phần là nằm trong khoảng từ 10 đến 35%, nhất là từ 20 đến 35%, và tốt hơn là từ 25 đến 35%.

Theo các phương án thực hiện cụ thể, hàm lượng theo khối lượng copolyme trong hợp phần là lớn hơn hoặc bằng 11%, hoặc đến 12%, hoặc đến 13%, hoặc đến 14%, hoặc đến 15%, hoặc đến 16%, hoặc đến 17%, hoặc đến 18%, hoặc đến 19%, hoặc đến 20%, hoặc đến 21%, hoặc đến 22%, hoặc đến 23%, hoặc đến 24%, hoặc

đến 25%, hoặc đến 26%, hoặc đến 27%, hoặc đến 28%, hoặc đến 29%, hoặc đến 30%, hoặc đến 31%, hoặc đến 32%, hoặc đến 33%, hoặc đến 34%.

Theo các phương án thực hiện cụ thể, hàm lượng theo khối lượng copolyme trong hợp phần ít hơn hoặc bằng 34%, hoặc đến 33%, hoặc đến 32%, hoặc đến 31%, hoặc đến 30%, hoặc đến 29%, hoặc đến 28%, hoặc đến 27%, hoặc đến 26%, hoặc đến 25%, hoặc đến 24%, hoặc đến 23%, hoặc đến 22%, hoặc đến 21%, hoặc đến 20%, hoặc đến 19%, hoặc đến 18%, hoặc đến 17%, hoặc đến 16%, hoặc đến 15%, hoặc đến 14%, hoặc đến 13%, hoặc đến 12%, hoặc đến 11%.

Tốt hơn là, hàm lượng theo khối lượng chất dẻo hoá trong hợp phần thành phẩm của lớp hợp chất flopolyme của kết cấu dạng ống mềm dẻo trong khoảng từ 1 đến 5%, cụ thể trong khoảng từ 2 đến 3,5%. Lượng chất dẻo hoá vượt quá dẫn tới sự thay đổi thể tích hợp phần không mong muốn, nhờ sự thấm của chất dẻo hoá.

Hợp chất flopolyme của kết cấu dạng ống mềm dẻo thu được theo hợp phần được thử nghiệm theo thử nghiệm mỗi được mô tả trong tài liệu WO 2010/026356. Nó gồm việc xác định, mẫu hợp phần polyme xác định, số lượng chu trình làm việc tới đứt gãy (ký hiệu NCR), tức là số lượng chu trình làm việc mà sau đó xảy ra sự đứt gãy mẫu. Giá trị NCR càng cao, thì kết quả thử nghiệm mỗi càng tốt.

Để thực hiện thử nghiệm mỗi, các mẫu thử nghiệm đối xứng trục được cắt theo độ dày ống, với các bán kính rãnh cong bằng 4mm và bán kính nhỏ nhất bằng 2mm. Các mẫu thử nghiệm này được xem đại diện cho hình học cục bộ của ống. Việc cắt được tiến hành nhờ sử dụng lực kế secvo thủy lực, ví dụ loại MTS 810. Khoảng cách giữa các mỏ kẹp bằng 10mm. Mẫu thử nghiệm được thử độ giãn dài lớn nhất bằng 1,4mm và tỷ số độ giãn dài nhỏ nhất với độ giãn dài lớn nhất bằng 0,21, tương ứng với độ giãn dài nhỏ nhất bằng 0,3mm, với tín hiệu hình sin có tần số bằng 1Hz. Kết quả thử nghiệm (NCR) là giá trị trung bình của các kết quả thu được trên mười mẫu thử nghiệm.

Để thực hiện thử nghiệm rã nóng, thử nghiệm kéo căng được tiến hành theo tiêu chuẩn ISO 527 (các mẫu thử nghiệm loại 1A ở tốc độ bằng 50mm/phút) trên các mẫu hợp phần polyme chưa lão hoá, có điều hoà các mẫu thử nghiệm này ở nhiệt độ thử nghiệm bằng 130°C, trong thời gian 20 phút trước khi thử nghiệm. Ứng suất

ngưỡng của các mẫu thử nghiệm này tương ứng với ứng suất danh nghĩa lớn nhất mà các mẫu thử nghiệm chịu được khi kéo. Ứng suất càng cao, độ bền rão của hợp phần polymer càng tốt.

#### Ví dụ thực hiện sáng chế

Các hỗn hợp được điều chế từ các hợp chất sau:

Kynar® 400: homopolyme hai mắt PVDF cung cấp bởi Arkema.

Copolymer flo hoá A: Copolymer VDF-HFP (35% trọng lượng HFP) có độ nhớt ở trạng thái nóng chảy bằng 3200 Pa.s dưới 100 s<sup>-1</sup> ở nhiệt độ 230°C,

Copolymer flo hoá B: Copolymer VDF-HFP (25% trọng lượng HFP) có độ nhớt ở trạng thái nóng chảy bằng 1800 Pa.s dưới 100 s<sup>-1</sup> ở nhiệt độ 230°C,

Kynarflex® 2750: Copolymer VDF-HFP (15% trọng lượng HFP) có độ nhớt ở trạng thái nóng chảy bằng 2250 Pa.s dưới 100 s<sup>-1</sup> ở nhiệt độ 230°C, cung cấp bởi Arkema.

DBS: dibutyl sebacat (chất dẻo hoá).

Năm hỗn hợp được thử nghiệm, chế phẩm 1 và bốn chế phẩm để so sánh, các chế phẩm từ 2 đến 5. Các đặc tính của các hợp chất thu được theo các hỗn hợp này được đo, và nhất là độ bền mỏi (theo thử nghiệm NCR được mô tả ở trên, cả các mẫu đã lão hoá lẫn chưa lão hoá) và độ bền rão (theo thí nghiệm được mô tả ở trên). Các kết quả có trong bảng được mô tả dưới đây. “ND” ký hiệu rằng phép đo tương ứng không được tiến hành.

Có thể thấy rằng chế phẩm 1 có các kết quả về độ bền mỏi là đặc biệt tốt. Độ bền rão cũng rất tốt. Các thử nghiệm khác, với phép đo nhiệt độ chuyển tiếp dẻo giòn, cũng đã cho thấy hợp chất flopolyme có đặc tính rất ưu việt.

Sự so sánh các ví dụ 1 và 2 cho thấy sự lựa chọn copolymer A khiến có thể thu được các kết quả tốt hơn ở trạng thái mới và đã lão hoá.

Với việc lão hoá trong thời gian 30 ngày ở nhiệt độ 150°C, không có các thay đổi hoá lý của lớp nền PVDF hoặc copolymer flo hoá: sự lão hoá không ảnh hưởng đến phân tử lượng của các hợp phần hoặc mức độ kết tinh của lớp nền, trong khi xem xét mức độ kết tinh hoặc hình thái học tinh thể. Chỉ thay đổi về các vật liệu sử dụng ở các ví dụ 1 và 2, gây ra bởi sự lão hoá, là làm tổn hao chất dẻo hoá sau khi giữ trong

thời gian 30 ngày ở nhiệt độ 150<sup>0</sup>C trong không khí. Do vậy, việc so sánh các kết quả ở trạng thái mới và đã lão hoá ở các ví dụ 1 và 2 cho thấy sự có mặt của chất dẻo hoá (trạng thái mới và trạng thái lão hoá) sẽ ảnh hưởng có lợi đến các đặc tính độ bền mỏi.

Khi so sánh các ví dụ 5 và 2, có thể thấy rằng chế phẩm 5 không có chất dẻo hoá có độ bền thấp hơn chế phẩm 2 ở trạng thái lão hoá. Trong cả hai trường hợp (Ví dụ 2 trạng thái đã lão hoá và Ví dụ 5 trạng thái mới), các vật liệu không (hoặc không có) chất dẻo hoá. Hơn nữa, chế phẩm của chúng là tương tự về mặt tỷ lệ và bản chất của copolyme được sử dụng. Tuy nhiên, các đặc tính về trạng thái mới trong Ví dụ 5 là thấp hơn đáng kể so với các đặc tính ở Ví dụ 2 trong trạng thái lão hoá: sự khác nhau này được giải thích bởi yếu tố là trong trường hợp của ví dụ 5, sự có mặt của các khuyết tật ép đùn và các vết nứt tế vi được quan sát thấy, điều này không thấy ở trường hợp của chế phẩm 2 (nó chứa chất dẻo hoá ở trạng thái ban đầu) và sự có mặt của các vết nứt tế vi này có ảnh hưởng đáng kể đến độ bền mỏi vật liệu. Thực tế là, chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này đều biết rằng độ bền mỏi của các vật liệu, bất kể loại nào, đều phụ thuộc rất lớn vào mức khuyết tật trong vật liệu. Cần chú ý rằng loại khuyết tật hoặc vết nứt tế vi này không thấy ở chế phẩm bất kỳ trong số chế phẩm khác chứa chất dẻo hoá: Do vậy, điều này cho thấy ảnh hưởng đặc biệt có lợi khác của chất dẻo hoá, đến độ bền mỏi, tức là khả năng ép đùn hiệu quả các phần dày (có độ dày ít nhất bằng 3mm) và không có khuyết tật.

Việc so sánh của các ví dụ 1 và 3 cho thấy ưu điểm sử dụng mức copolyme loại A đủ cao, khi mức độ có mặt trong chế phẩm 3 hoàn toàn không thích hợp.

Cuối cùng, việc so sánh các ví dụ 1 và 2 với Ví dụ 4 cho thấy ưu điểm sử dụng copolyme flo hoá bao gồm mức comonome là đủ cao để tạo ra đáng kể các đặc tính mỏi được cải thiện. Do vậy, ở chế phẩm 4, mặc dù mức copolyme là gần với mức của các ví dụ 1 và 2 và chế phẩm này chứa chất dẻo hoá, song độ bền mỏi vẫn là thấp.

Bảng

| Chế phẩm          | Hợp phần (% trọng lượng)                                                    | NCR (mẫu thử nghiệm R4 - 1Hz ở 10 <sup>0</sup> C)<br>Chưa lão hoá | NCR (mẫu thử nghiệm R4 - 1Hz ở 10 <sup>0</sup> C)<br>đã lão hoá 30 ngày ở nhiệt độ 150 <sup>0</sup> C trong không khí | Độ bền rão ứng suất kéo giới hạn ở 130 <sup>0</sup> C [MPa] |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 1 (theo sáng chế) | 71% Kynar <sup>®</sup> 400<br>+ 3% DBS<br>+ 26% copolyme flo hoá A          | > 146000                                                          | 14800                                                                                                                 | 9,1                                                         |
| 2 (đối chứng)     | 68% Kynar <sup>®</sup> 400<br>+ 3% DBS<br>+ 29% copolyme flo hoá B          | 22100                                                             | 3600                                                                                                                  | 7,3                                                         |
| 3 (đối chứng)     | 92% Kynar <sup>®</sup> 400<br>+ 3% DBS<br>+ 5% copolyme flo hoá A           | 1000                                                              | 200                                                                                                                   | ND                                                          |
| 4 (đối chứng)     | 77% Kynar <sup>®</sup> 400<br>+ 3% DBS<br>+ 20% Kynarflex <sup>®</sup> 2750 | 515                                                               | ND                                                                                                                    | ND                                                          |
| 5 (đối chứng)     | 75% Kynar <sup>®</sup> 400<br>+ 25% copolyme flo hoá B                      | 300                                                               | ND                                                                                                                    | 10                                                          |

Hợp phần theo chế phẩm 1 là ứng cử cao nhất để tạo các lớp hợp chất flopolyme cho kết cấu dạng ống mềm dẻo được dự định để khai thác dầu.

Sáng chế cũng đề cập tới phương pháp chế tạo kết cấu dạng ống mềm dẻo theo sáng chế. Nhằm mục đích này, theo phương án thực hiện thứ nhất, máy ép đùn được sử dụng có một trục vít cấp, mà có phễu cấp ở một đầu, và ở đầu kia, vòi phun nối với đầu chữ thập mà dòng có thể đi qua đó. Để làm ví dụ về ống mềm dẻo được minh họa trên một hình vẽ, dòng nêu trên sau đó tương ứng với phần cốt. Nó được cấp từ dòng vào của đầu chữ thập tới dòng ra. Hợp phần thu được từ chế phẩm 1 được xử lý dưới dạng hạt, được đặt vào trong phễu cấp. Sau đó, chúng được làm nóng và được làm mềm trong trục vít cấp sao cho chúng nhào trộn và tạo thành một

pha của hợp phần được làm mềm, được cấp về phía đầu chữ thập, mà có thiết kế để tạo ra lớp hợp phần mềm hình trụ trên và bao quanh phần cốt.

Phía sau khác của đầu chữ thập, phần cốt phủ lớp hình trụ của hợp phần được làm mềm sau đó được làm lạnh, hoặc là trong không khí, hoặc bằng cách cho đi qua bể nước. Vỏ chịu áp lực thu được như vậy, được làm bằng hợp chất flopolyme có các đặc tính kết cấu của hợp phần theo chế phẩm 1. Sau đó, nhờ bước chế tạo đã biết, lớp vỏ kim loại chịu nén trước hết được cuộn, tạo ra từ việc quấn dây tạo hình hoặc dải theo đường xoắn bước ngắn, sau đó là lớp vỏ kim loại kéo căng bước dài.

Do vậy, các ống mềm dẻo ở xa bờ hoặc trên đất liền để vận chuyển các hydrocacbon được tạo ra, có khả năng chịu được nhiệt độ và áp suất cao trong quá trình vận hành, thường lên tới 1000 ba (100000 MPa) và 130°C.

Homopolyme PVDF, đôi khi được sử dụng một mình cho các vỏ chịu áp, có đặc tính nổi bật ở nhiệt độ cao nhưng có hạn chế là tính dẻo thấp ở nhiệt độ thấp. Lúc này, trong khi chế tạo và lắp đặt ống, có thể có vỏ chịu áp lực uốn được ở nhiệt độ thấp (môi trường sương mù ở mùa đông, lắp đặt trong các vùng lạnh, v.v..) không bị hư hỏng. Đó là lý do mà một mình homopolyme PVDF hầu như không thích hợp để tạo ra các vỏ chịu áp cho các ống mềm dẻo.

Các ống mềm dẻo nêu trên về cơ bản là các ống mềm dẻo loại “chưa liên kết”. Tuy nhiên, các kết cấu dạng ống mềm dẻo theo sáng chế cũng bao gồm các ống loại “liên kết”.

Theo phương án thực hiện khác, các dải theo chiều dọc được tạo bởi ép đùn từ hợp phần theo chế phẩm 1. Các dải hợp chất flopolyme này được sử dụng cho các ống mềm dẻo có các chức năng khác nhau, nhất là chống mài mòn và ma sát khi chúng nằm xen giữa các lớp gia cường, kéo căng hoặc chịu áp. Chúng cũng được sử dụng để cách nhiệt và bảo vệ bộ phận cấu thành nhạy với nhiệt độ hoặc các hóa chất ăn mòn, ví dụ khi chúng được quấn theo các vòng nối, đặc biệt giữa phần cốt và vỏ chịu áp lực.

Hợp phần theo chế phẩm 1 là có lợi nếu được sử dụng trong các ống chìm dưới biển được xác định theo tiêu chuẩn ISO 13628-5. Các cụm trung tâm này bao gồm ít nhất một lớp gia cường và ít nhất một lớp hợp chất flopolyme và nói chung



bao gồm các chùm ống và nhất là: các vỏ chịu áp, ống chịu áp lực, các vỏ ngoài hoặc các dải trong các ống mềm dẻo, các vỏ hoặc các dải trong các cáp điện hoặc sợi quang học, ống kim loại có lớp lót bên trong hoặc bên ngoài, các thanh để nạp đầy giữa các hợp phần của cụm trung tâm, hoặc “các chất độn”, hợp chất trung gian hoặc các vỏ ngoài hoặc các dải bao quanh toàn bộ hoặc một phần cụm gồm ống và các cáp.

Theo khía cạnh khác nữa, sáng chế đề cập tới kết cấu dạng ống dùng cho khai thác dầu, kết cấu dạng ống bao gồm ít nhất một lớp bọc, và ít nhất một lớp hợp chất flopolyme, hợp chất flopolyme có hợp phần một mặt bao gồm homopolyme poly(vinyliden florua) và copolyme của vinyliden florua và của comonome flo hoá và mặt khác gồm chất dẻo hoá. Tỷ lệ theo khối lượng comonome flo hoá trong copolyme là cao hơn 25%.

Do vậy, sáng chế đề cập tới các ống dạng ống gọi là “cứng”, được sử dụng ở xa bờ. Chúng thuộc loại được mô tả trong công bố đơn quốc tế số WO 03/062691 của người nộp đơn. Chúng bao gồm ống kim loại, bên trong có lớp polyme đặc biệt có chức năng bảo vệ ống kim loại chống ăn mòn. Các ống dạng ống này được dự định lắp đặt trên biển nhờ các phương pháp lắp đặt mà đã biết bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này như J lay, S lay hoặc công nghệ đặt lớp gọi là “lớp cuộn”. Kỹ thuật sau gồm quấn, trên bánh xe dẫn động của tàu đặt ống, ống dạng ống cứng được chuẩn bị trên đất liền, làm biến dạng dẻo nó trước khi vận chuyển nó tới chỗ lắp đặt, sau đó được tháo gỡ và dần thẳng, để được lắp đặt tại mỏ dầu.

Các thuật ngữ viết tắt

Các thuật ngữ viết tắt dưới đây sử dụng trong phần mô tả và trong các điểm yêu cầu bảo hộ được nêu dưới đây:

VDF: vinyliden florua

PVDF: poly(vinyliden florua)

HFP: hexaflopropylen

PMVE: perflo(metylvinyl)ete

PEVE: perflo(etylvinyl)ete

PPVE: perflo(propylvinyl)ete

PFBE: perflubutyletylen

TFE: tetrafloetylen

CTFE: clotrifloetylen

FEP: floetylenpropylen

NCR: số trung bình chu trình làm việc tới đứt gãy khi được đo trong thử nghiệm mỗi

## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Ống mềm dẻo dùng cho khai thác dầu, ống mềm dẻo này bao gồm ít nhất một lớp gia cường và ít nhất một lớp hợp chất polyme flo hoá, hợp chất polyme flo hoá có hợp phần thứ nhất có homopolyme polyvinyliden florua và copolyme của vinyliden florua và của comonome flo hoá và thứ hai có chất dẻo hoá;

khác biệt ở chỗ, tỷ lệ theo khối lượng của comonome flo hoá trong copolyme là cao hơn 25%, và

trong đó, copolyme của vinyliden florua và comonome flo hoá này là thể đàn hồi có mặt trong hợp phần theo tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 35%.

2. Ống mềm dẻo theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, comonome flo hoá là hexaflopropylen.

3. Ống mềm dẻo theo điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ, copolyme của vinyliden florua và của comonome flo hoá là có mặt trong hợp phần theo tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 35%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 25 đến 35%.

4. Ống mềm dẻo theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, khác biệt ở chỗ, chất dẻo hoá được chọn từ dibutyl sebacat, dioctyl phtalat, N-n-butylsulfonamit, các polyeste polyme và các sự kết hợp của chúng, và tốt hơn là dibutyl sebacat.

5. Ống mềm dẻo theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, khác biệt ở chỗ, chất dẻo hoá có mặt trong hợp phần theo tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 5%, tốt hơn là từ 2 đến 3,5%.

6. Ống mềm dẻo theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, khác biệt ở chỗ, tỷ lệ theo khối lượng của comonome flo hoá trong copolyme là: lớn hơn hoặc bằng 26%, và/hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 40%, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 37%.

7. Ống mềm dẻo theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, khác biệt ở chỗ, hợp chất polyme flo hoá có giới hạn mỏi ở trạng thái chưa lão hoá lớn hơn hoặc bằng 50000 chu trình làm việc, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 100000 chu trình làm việc trung bình và/hoặc giới hạn mỏi ở trạng thái khi được lão hoá trong thời gian 1 tháng ở nhiệt độ 150<sup>0</sup>C trong không khí là lớn hơn hoặc bằng 5000 chu trình làm việc, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 8000 chu trình làm việc trung bình.

8. Ống mềm dẻo theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, khác biệt ở chỗ, hợp phần polyme flo hoá có homopolyme polyvinyliden florua, copolyme của vinyliden florua và của comonome flo hoá và chất dẻo hoá.
9. Ống mềm dẻo theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, khác biệt ở chỗ, lớp hợp chất polyme flo hoá này tạo thành vỏ chịu áp lực, trong khi đó lớp gia cường có các biên dạng được cuộn theo đường xoắn bao quanh vỏ chịu áp lực này.
10. Ống mềm dẻo theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, khác biệt ở chỗ, lớp hợp chất polyme flo hoá này tạo thành vỏ bảo vệ trung gian.
11. Ống mềm dẻo theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, khác biệt ở chỗ, lớp hợp chất flopolyme tạo ra từ các dải hợp chất polyme flo hoá được cuộn theo đường xoắn.
12. Ống mềm dẻo theo điểm 11, khác biệt ở chỗ, ống mềm dẻo này có hai lớp gia cường, trong khi đó các dải hợp chất polyme flo hoá được cuộn theo đường xoắn giữa hai lớp gia cường này.
13. Ống mềm dẻo theo điểm 11, khác biệt ở chỗ, ống mềm dẻo này có vỏ chịu áp lực và phần cốt bằng kim loại nằm bên trong vỏ chịu áp lực, trong khi đó các dải hợp chất polyme flo hoá được cuộn theo đường xoắn giữa phần cốt và vỏ chịu áp lực.
14. Phương pháp chế tạo ống mềm dẻo dùng cho khai thác dầu, phương pháp là loại mà theo đó hợp phần thứ nhất có homopolyme polyvinyliden florua và copolyme của vinyliden florua và của comonome flo hoá và thứ hai có chất dẻo hoá được cung cấp, và lớp gia cường và lớp hợp chất polyme flo hoá được tạo ra để liên kết các lớp; khác biệt ở chỗ, hợp phần được tạo ra, có tỷ lệ theo khối lượng comonome flo hoá trong copolyme là cao hơn 25%, và trong đó copolyme của vinyliden florua và comonome flo hoá này là thể đàn hồi có mặt trong hợp phần theo tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 35%.

