

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 808**

51 Int. Cl.:  
**F16L 15/00** (2006.01)  
**F16L 58/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07731294 .0**  
96 Fecha de presentación: **13.04.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2150740**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.02.2010**

54 Título: **Elemento roscado tubular dotado de un revestimiento protector seco**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**31.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**31.10.2012**

73 Titular/es:  
**VALLOUREC MANNESMANN OIL & GAS FRANCE  
(50.0%)  
54 RUE ANATOLE FRANCE  
59620 AULNOYE-AYMERIES, FR y  
SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:  
**BORDET, LAURENT;  
GILLOT, LAURENT;  
PINEL, ELIETTE y  
GARD, ERIC**

74 Agente/Representante:  
**ESPIELL VOLART, Eduardo María**

ES 2 389 808 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Elemento roscado tubular dotado de un revestimiento protector seco

La invención se refiere a un elemento roscado para una junta roscada tubular.

**Estado de la técnica**

5 Los elementos roscados realizados en el extremo de un componente tubular (tubo o manguito) y utilizados en los pozos de hidrocarburos se tienen primero que proteger contra la corrosión durante el transporte y el almacenado en el emplazamiento de perforación y, para ello, tradicionalmente se recubren con grasas o aceites de protección a la salida del taller de fabricación.

10 En el pozo, puede que tengan que pasar por varios ciclos de enroscado y de desenroscado. Las operaciones de enroscado se llevan a cabo verticalmente bajo fuerte carga axial, por ejemplo bajo el peso de un tubo de varios metros de longitud (normalmente 10 a 13 metros de longitud) el cual ha de enlazarse verticalmente mediante la junta roscada verticalmente, lo cual produce riesgos de agarrotamiento, en particular de las roscas. Esta carga puede estar localizada además por una ligera desalineación del eje de los elementos roscados que han de enlazarse debido a que el tubo que ha de enlazarse se halla suspendido verticalmente, lo cual aumenta los riesgos de agarrotamiento. Así, la figura 1 representa el enlace mediante una junta roscada de dos tubos 1 y 2 de 10 a 13 metros en obra con una desalineación, utilizándose una llave de enroscado 3 para roscar la parte roscada macho 4 del tubo 1 en la parte roscada hembra 5 del tubo 2.

20 Para proteger las partes sensibles tales como las roscas contra el agarrotamiento en las operaciones de enroscado y de desenroscado, tradicionalmente se quita de las roscas la grasa de protección y recubrimientos de grasas especiales de enroscado tales como la grasa según API Bul. 5A2 o RP5A3. La utilización de tales grasas cargadas con metales pesados y/o tóxicos tales como el plomo presenta, además del inconveniente de tener que llevar a cabo un segundo recubrimiento en el pozo, el de provocar una contaminación de los pozos y del medio ambiente, siendo el exceso de grasa expulsado de las roscas en el enroscado.

25 La patente US 6 933 264 propone sustituir el doble recubrimiento por un recubrimiento simple, realizado en el taller de fabricación de los elementos roscados, con una delgada capa de un lubricante de consistencia cerosa (llamada semiseca) que comprende al menos un aditivo de extrema presión de acción química. Tal revestimiento semiseco presenta sin embargo el inconveniente de requerir una protección mecánica contra una contaminación por partículas de polvo o de arena durante el transporte y el almacenaje.

30 Las patentes US 4 414 247, US 4 630 849, US 6 027 145, US 6 679 526 B2, US 2004/0166341 A1 y WO 2004/033951 proponen sustituir las grasas por diversos revestimientos protectores en estado sólido aplicados en el taller de fabricación de los elementos roscados, los cuales comprenden una matriz sólida adherente al sustrato en la cual se dispersan las partículas de lubricantes sólidas, entre las cuales se cita más en particular el disulfuro de molibdeno MoS<sub>2</sub>.

35 Estos revestimientos, aun cuando aportar una mejora respecto a las grasas, todavía no son plenamente satisfactorios. En particular, en las condiciones de obras de perforación, con frecuencia se presencia un descascarillado del revestimiento y/o un arranque de partículas las cuales, provenientes de la superficie rozante del mismo, y que son dispersadas en el ambiente, incidentes estos que acarrear el retorno a fábrica del componente tubular.

40 Además, generalmente estos revestimientos requieren un endurecimiento inducido mediante una cocción en un horno a aproximadamente 200 °C durante varias decenas de minutos e incluso más de una hora, lo cual grava considerablemente el ciclo de realización del revestimiento, el cual no puede enlazarse con el mecanizado de las roscas.

45 Igualmente, estos generalmente no protegen de la corrosión, o no lo suficiente, los elementos roscados, de modo que las patentes US 6679526B2 y WO 2004/033951 prevén la aplicación de una capa separada de un material inhibidor de corrosión (sal metálica de ácido carboxílico para la primera patente, resina epoxi conteniendo partículas de cinc para la segunda).

Tal revestimiento bicapa requiere ciclos de realización aún más gravosos y no aporta una mejor solución a los problemas de desprendimiento de partículas.

Es el propósito de la invención subsanar los inconvenientes de las grasas y de los revestimientos secos o semisecos conocidos y, así, mejorar la situación de la tribología y de la productividad de la aplicación del revestimiento.

50 Opcionalmente, la invención viene a mejorar la situación en lo que a la corrosión de los elementos roscados se refiere.

Un enroscado en las condiciones de trabajo, en particular en las condiciones de obra, es un enroscado que generalmente se efectúa en posición vertical en el cual (i) un primer elemento roscado es mantenido vertical y fijo y (ii) un segundo elemento roscado que ha de roscarse sobre el primer elemento roscado, dispuesto o solidarizado en el

5 extremo bajo de un tubo cuya longitud puede llegar hasta 13 metros, es mantenido sensiblemente verticalmente por encima del primer elemento roscado mediante un mecanismo de elevación, roscándose a continuación el segundo elemento roscado en el primero mediante un dispositivo adecuado, tal como una llave de enroscado motorizada. Se entiende asimismo por desenroscado en las condiciones de obra un desenroscado de los elementos roscados primero y segundo dispuestos verticalmente, soportando pues el peso de un tubo y sujetos a una ocasional desalineación, hallándose el tubo que ha de desenroscarse suspendido de un mecanismo de elevación.

10 La invención se encamina en particular a un elemento roscado para una junta roscada tubular resistente al agarrotamiento, el cual incorpora una rosca recubierta con un revestimiento delgado en estado sólido no pegajoso al tacto y adherente al sustrato que comprende una matriz sólida y, dentro de esta matriz, una dispersión de partículas de al menos un lubricante sólido.

De acuerdo con la invención, la matriz sólida es lubricante y presenta un comportamiento reológico del tipo plástico o viscoplástico.

De acuerdo con un modo de realización, la dispersión de partículas de al menos un lubricante sólido incorpora partículas de lubricante de una sola de las clases 1, 2, 3 ó 4.

15 De acuerdo con otro modo de realización de la invención, la matriz sólida incorpora al menos un polímero termoplástico y unos medios de reaglomeración de residuos aptos para reaglomerar los residuos creados en la proximidad de la superficie de tal elemento roscado por rozamientos.

Se enuncian a continuación las características opcionales de la invención, complementarias o de sustitución:

- la matriz presenta un punto de fusión comprendido entre 80 y 320 °C;
- 20 - el polímero termoplástico es polietileno;
- la matriz comprende al menos un jabón metálico;
- el jabón es estearato de cinc;
- la matriz comprende al menos una cera de origen vegetal, animal, mineral o de síntesis;
- la cera es cera de carnauba;
- 25 - la matriz comprende al menos un inhibidor de corrosión;
- el inhibidor de corrosión es un derivado de sulfonato de calcio;
- el jabón se elige para mejorar el tiempo de aparición de la corrosión en la prueba con niebla salina según la norma ISO 9227;
- 30 - la matriz comprende al menos un polímero líquido de una viscosidad cinemática a 100 °C al menos igual a 850 mm<sup>2</sup>/s;
- el polímero líquido es insoluble en agua;
- el polímero líquido se elige de entre un polimetacrilato de alquilo, un polibuteno, un poliisobuteno y un polidialquilsiloxano;
- la matriz comprende al menos un agente tensioactivo;
- 35 - la matriz comprende al menos un colorante;
- la matriz comprende al menos un antioxidante;
- las partículas de lubricantes sólidos comprenden partículas de al menos un lubricante sólido de clase 1;
- las partículas de lubricantes sólidos se eligen de entre partículas de lubricante de la clase 1, excluyendo partículas de grafito;
- 40 - las partículas de lubricantes sólidos comprenden partículas de al menos un lubricante sólido de clase 1 elegido de entre el nitruro de boro y el óxido de cinc;
- las partículas de lubricantes sólidos comprenden partículas de al menos un lubricante sólido de clase 2;
- las partículas de lubricantes sólidos se eligen de entre partículas de lubricante de la clase 2, excluyendo partículas de bisulfuro de molibdeno;
- 45 - las partículas de lubricantes sólidos comprenden partículas de al menos un lubricante sólido de clase 2 elegido

de entre el fluoruro de grafito, los sulfuros de estaño y los sulfuros de bismuto;

- las partículas de lubricantes sólidos comprenden partículas de al menos un lubricante sólido de clase 4;
- las partículas de lubricantes sólidos comprenden partículas de al menos un lubricante sólido de clase 4 elegido de entre el politetrafluoroetileno y la poliamida 11.

5 La invención tiene asimismo por objeto una junta roscada tubular que comprende un elemento roscado macho y un elemento roscado hembra, caracterizada porque uno al menos de dichos elementos roscados es tal y como se ha definido anteriormente, así como un procedimiento de acabado de un elemento roscado tubular, en el cual se aplica al menos sobre la superficie de la rosca un revestimiento antiagarrotamiento sólido en capa delgada tal y como se ha definido anteriormente, después de haber sometido la superficie que ha de revestirse a un tratamiento de superficie a propósito para mejorar la adhesión del revestimiento.

10 El procedimiento según la invención puede comprender al menos algunas de las particularidades siguientes:

- se llevan los componentes del revestimiento a una temperatura superior a la de fusión de la matriz y a continuación se aplica el revestimiento por pulverización de dichos componentes comprendiendo la matriz en el estado fundido;
- 15 - se aplica el revestimiento por proyección a través de una llama de un polvo formado por los componentes del revestimiento;
- se aplica el revestimiento por pulverización de una emulsión acuosa en la cual se hallan dispersados los componentes del revestimiento;
- el elemento roscado se lleva a una temperatura superior o igual a 80 °C;
- 20 - el elemento roscado está a temperatura ambiente;
- dicho tratamiento de superficie es elegido de entre los tratamientos mecánicos, los tratamientos químicos y los depósitos no reactivos;
- la superficie que ha de revestirse es una superficie metálica y dicho tratamiento de superficie es un tratamiento de conversión química de esta superficie;
- 25 - dicho tratamiento de conversión química es una fosfatación;
- tal tratamiento de superficie viene seguido de un tratamiento de impregnación de la rugosidad o de las porosidades de la superficie que ha de revestirse (12) con unos nanomateriales (11) de acción anticorrosiva;
- dichos nanomateriales son unas partículas (11) de óxido de cinc;
- tales nanomateriales presentan un tamaño medio de partícula del orden de 200 nm;
- 30 - dichos nanomateriales se aplican en forma de dispersión.

Las características y ventajas de la invención quedan expuestas con mayor detalle en la descripción que sigue, con referencia a los dibujos que se acompañan.

- La figura 1 representa esquemáticamente dos tubos listos para ser enlazados por enroscado de sus elementos roscados en un pozo de hidrocarburos.
- 35 La figura 2 representa en escala ampliada una parte de la superficie de la rosca de un elemento roscado, cuya porosidad está impregnada con nanomateriales dentro del marco del procedimiento según la invención.
- Las figuras 3 y 4 representan esquemáticamente sendos dispositivos utilizables para la puesta en práctica del procedimiento según la invención.
- 40 La figura 5 representa esquemáticamente un dispositivo para evaluar el revestimiento de la invención mediante un ensayo de enroscado y de desenroscado.

La invención se centra en un elemento roscado para una junta roscada tubular resistente al agarrotamiento. El elemento roscado está dotado de una rosca recubierta con un revestimiento delgado en estado sólido no pegajoso al tacto y adherente al sustrato el cual resiste a numerosas operaciones de enroscado y de desenroscado.

45 El revestimiento del elemento roscado comprende una matriz sólida y al menos un lubricante sólido compuesto por partículas dispersadas en la matriz sólida.

La invención se basa en un estudio del comportamiento tribológico de ciertos materiales y recurre a ciertas nociones que se evocan a continuación.

### **Nociones básicas**

#### **Efecto de película de recubrimiento o de película de transferencia de los lubricantes sólidos**

5 Los lubricantes sólidos en régimen de lubricación en seco e hidrodinámica, cuando son dispersados en un material fluido o viscoplastico, tienen tendencia a fijarse sobre las superficies de manera estable modificando las características de rozamiento de las mismas. Estos se transfieren y ligan a la superficie por enlace químico, lo cual lleva consigo una gran resistencia al desgaste y una mejora de las propiedades de rozamiento. Según la naturaleza de los sólidos, esto confiere a las superficies una protección antidesgaste, unas propiedades de resistencia y antidesgaste frente a las presiones extremas generadas por fuertes esfuerzos de cargas superficiales denominados esfuerzos de Hertz, y un pequeño coeficiente de rozamiento en un amplio espectro de cargas y de velocidades de rozamiento. Estas propiedades de generación de película de transferencia o de película de recubrimiento son utilizadas para los tipos de rozamientos en los cuales las superficies se hallan solicitadas de manera repetida, según se produce en los enroscados y desenroscados de los sistemas de juntas roscadas tubulares.

#### **Tercer cuerpo de rozamiento**

15 El tercer cuerpo de rozamiento es la sustancia que se interpone entre dos superficies en contacto durante el rozamiento.

20 En ausencia de lubricante, dos cuerpos en rozamiento relativo y bajo esfuerzo producen un tercer cuerpo integrado por los residuos transformados o no químicamente de cada uno de los cuerpos. Este tercer cuerpo define una parte de las propiedades de rozamiento por su comportamiento bajo el esfuerzo aplicado, su mecanismo de transformación bajo esfuerzo, su capacidad para migrar, para fijarse o para eliminarse.

25 Cuando entre los dos cuerpos se interpone un lubricante líquido, fluido o sólido plástico, es decir, que se transforma en cizallamiento de manera plástica con descarga de materia, el lubricante determina una película que separa las superficies de ambos cuerpos y constituye por sí mismo un tercer cuerpo. Su composición se modifica en régimen límite, es decir, cuando los esfuerzos de rozamiento culminan en un contacto de los materiales lubricados, con producción de sólidos que se mezclan con el lubricante fluido o plástico.

#### **Propiedades en presiones extremas**

Son las propiedades de determinados productos que permiten que las superficies que experimentan muy elevados esfuerzos de Hertz resistan al desgaste y deslicen con pequeños coeficientes de rozamiento.

#### **Esfuerzo de Hertz o presión de Hertz**

30 Las superficies en contacto bajo esfuerzo de carga se deforman de manera elástica definiendo una zona de contacto de una determinada superficie. La carga aplicada dividida por esta superficie define la presión o esfuerzo de Hertz. Con esfuerzos de Hertz intensos, los materiales sólidos no plásticos pueden experimentar unos esfuerzos cortantes internos que reducen su vida útil por fatiga del material, mientras que los materiales sólidos plásticos experimentan este esfuerzo cortante sin degradación estructural.

#### **Matriz**

Se designa así a un sistema que permite fijar o portar un principio activo a un sitio dado. También sirve de agente de cohesión a un sistema heterogéneo y puede tener funciones que completan las propias de los principios activos que ella relaciona o porta.

40 La matriz sólida de la invención es en particular lubricante y presenta un comportamiento reológico del tipo plástico o viscoplastico.

#### **Sinergia**

45 Unos cuerpos con unas propiedades básicas pueden combinarse en un cuerpo complejo con características y comportamientos totalmente diferentes. En el caso en que esos comportamientos conduzcan a unas prestaciones superiores a la acumulación de las propias de los componentes, se habla de sinergia.

#### **Viscosidad, plasticidad, viscoplasticidad, comportamiento granular**

Existen cuerpos muy deformables o fluidos que experimentan una deformación finita bajo el efecto de una presión hidrostática y un flujo indefinido bajo el efecto de un esfuerzo cortante incluso pequeño. Estos son, por ejemplo, los aceites y grasas.

50 Existen unos cuerpos poco deformables o sólidos que experimentan una deformación finita cualquiera que sea

la naturaleza del esfuerzo, al menos hasta un determinado umbral de esfuerzo. Tal es el caso de los sistemas termoendurecibles en los cuales, superado un límite elástico, se produce una degradación estructural del material.

Existen materiales (los más corrientes) que están comprendidos entre estos dos extremos (los materiales con comportamiento elástico, plástico, viscoso, viscoplástico).

5 El tercer cuerpo generado o presente en un rozamiento debe sus propiedades lubricantes o no lubricantes a su estado físico, de acuerdo con la tabla 1 que sigue.

Los materiales utilizados en la matriz según la invención pertenecen a la categoría 1 de la tabla 1.

Tabla 1

Categoría	1	2	3
estado físico del tercer cuerpo	Sólido plástico	Sólido granular	Fluido
Descripción del comportamiento	flujo viscoplástico	estado rozante-colisional	comportamiento rozante-viscoso
Efecto	Lubricante	No lubricante	Lubricante

10 **Polímeros termoplásticos y termoendurecibles**

La matriz sólida de la invención incorpora al menos un polímero termoplástico.

15 El término termoplástico califica a un polímero fusible susceptible, de manera reversible, de ser ablandado y luego fundido por calentamiento respectivamente a las temperaturas  $T_G$  y  $T_F$  (punto de transición vítrea y temperatura de fusión) y solidificado por enfriamiento. Los polímeros termoplásticos se transforman sin reacción química. Los polímeros termoplásticos son utilizados en la invención con el fin de obtener bajo esfuerzo de rozamiento un flujo viscoso al mismo tiempo que se conserva de manera estática una estructura sólida seca (no pegajosa) al tacto y estable. Por el contrario, generalmente, los polímeros termoendurecibles no presentan o presentan poco comportamiento viscoso bajo esfuerzo.

**Jabón metálico**

20 Este término abarca los jabones de metales alcalinos y alcalinotérreos y de otros metales. Son compuestos fusibles que presentan capacidades de fluencia entre superficies (categoría 1 de la tabla 1).

**Cera**

25 Este término abarca sustancias fusibles con propiedades lubricantes de diversos orígenes (mineral, en particular procedente de la destilación del petróleo, vegetal, animal o de síntesis) cuya consistencia más o menos pastosa o dura y cuya temperatura de fusión y punto de goteo pueden variar en importantes proporciones según su naturaleza.

**Inhibidores de corrosión**

30 Son aditivos que confieren a un material líquido o sólido aplicado sobre una superficie la capacidad de proteger esa superficie frente a diferentes modos de corrosión. Estos inhibidores de corrosión operan según diversos mecanismos químicos, electroquímicos o físico-químicos.

**Lubricantes sólidos**

Un lubricante sólido es un cuerpo sólido y estable que, al intercalarse entre dos superficies de rozamiento, permite rebajar el coeficiente de rozamiento y reducir el desgaste y el daño de las superficies.

35 Estos cuerpos se pueden clasificar en diferentes categorías definidas por su mecanismo de funcionamiento y su estructura. Estas categorías se describen, por ejemplo, en los documentos de la clase titulada "los lubricantes sólidos" impartida por D. Eric Gard de la Escuela Nacional Superior de Petróleos y Motores, Francia (École Nationale Supérieure des Pétales et Moteurs).

**Clase 1:** cuerpos sólidos que deben sus propiedades lubricantes a su estructura cristalina, por ejemplo grafito, nitruro de boro BN, óxido de cinc ZnO.

40 **Clase 2:** cuerpos sólidos que deben sus propiedades lubricantes a su estructura cristalina por una parte y, por otra, a un elemento químico reactivo de su composición, por ejemplo bisulfuro de molibdeno MoS<sub>2</sub>, fluoruro de grafito,

sulfuros de estaño, sulfuros de bismuto.

**Clase 3:** cuerpos sólidos que deben sus propiedades lubricantes a su reactividad química, por ejemplo determinados compuestos químicos de tipo tiosulfatos (por ejemplo Desilube 88 comercializado por Desilube Technology Inc.).

- 5 Clase 4: cuerpos sólidos que deben sus propiedades lubricantes a un comportamiento plástico o viscoplástico bajo esfuerzo de rozamiento, por ejemplo politetrafluoroetileno PTFE, poliamidas.

Con el fin de obtener unas buenas prestaciones en términos de rozamiento y de constitución de película de transferencia lubricante sólida, la invención pone en práctica partículas de lubricantes sólidos pertenecientes a una de las clases anteriores.

- 10 Los inventores han puesto en práctica preferentemente como lubricantes sólidos compuestos de clase 2 y en particular compuestos poco utilizados hasta el momento, tales como los fluoruros de grafito, los sulfuros complejos de estaño o de bismuto. Estos compuestos difieren, según los inventores, de los tradicionales productos lubricantes sólidos, tales como el grafito, el bisulfuro de molibdeno o el bisulfuro de tungsteno, por su mayor capacidad de enlace con los metales y sus ampliamente más elevadas prestaciones a presiones extremas.

- 15 Los inventores han investigado en particular soluciones que no ponen en práctica el grafito, susceptible de facilitar la aparición de corrosión, ni del bisulfuro de molibdeno, compuesto éste que es conocido por ser inestable, en particular en presencia de humedad y liberar óxido de azufre corrosivo para el acero o sulfuro de hidrógeno, el cual ocasionalmente vuelve al acero sensible a la ruptura diferida bajo esfuerzo por el hidrógeno (sulfide stress cracking o SSC).

## 20 **Fullerenos**

Son materiales moleculares que presentan una estructura en forma de tubos cerrados o abiertos o de esferas cerradas o abiertas, en monocapa o en multicapa. Los fullerenos esféricos presentan un tamaño de unas decenas de nm en monocapa y superior a aproximadamente 80 nm en multicapa. Estos actúan sobre las superficies bloqueando de manera estable los sitios creados por las rugosidades superficiales y bloqueando las degradaciones del tipo descascarillado.

25

## **Tipos de esfuerzos**

La invención toma en cuenta los diferentes esfuerzos a los cuales se ven sometidas las juntas roscadas tubulares en su funcionamiento.

## **Rozamientos a pequeñas y grandes velocidades, pequeños y grandes esfuerzos de Hertz**

- 30 El sistema de rozamiento en el enroscado y el desenroscado de las juntas roscadas se vuelve complejo por la gran variedad de velocidades de rozamiento que se afronta. En efecto, las velocidades pueden ser relativamente importantes en el transcurso del enroscado y prácticamente nulas en el final del enroscado y en el comienzo del desenroscado.

- 35 Por otra parte, los esfuerzos de Hertz son muy importantes en los mismos periodos de rozamiento conducentes a regímenes límite. Por lo tanto, los inventores han investigado para definir un sistema que responda a estos esfuerzos.

- 40 Para solucionar los problemas debidos a los esfuerzos cinéticos, los inventores han desarrollado una matriz cuyas propiedades son de característica plástica la cual conduce a un flujo viscoso bajo esfuerzos y que responde a todas las situaciones de velocidad afrontadas. La utilización de varios componentes es necesaria para los sistemas más eficientes con el fin de adaptarlos a esta gran variedad de esfuerzos cortantes. Esta matriz permite mantener los demás elementos activos en su posición y contribuye a la elaboración de películas de recubrimiento o películas de transferencia estables.

- 45 Se han escogido las resinas termoplásticas las cuales generalmente poseen características plásticas, y los inventores han dado preferencia al polietileno de entre el conjunto de los polímeros viscoplásticos existentes, frente a otros polímeros viscoplásticos tales como la poliamida 6, la poliamida 11 y el polipropileno, los cuales plantean problemas de aplicación a causa de su elevada viscosidad en estado fundido. Entre las cualidades del polietileno, se ha escogido por aquellas que presentan puntos de fusión superiores a 105 °C.

- 50 Para bloquear los residuos procedentes de los rozamientos sobre la superficie y eliminar así las posibilidades de contaminación del medio ambiente, la invención prevé además unos medios de reaglomeración de residuos capaces de reaglomerar los residuos procedentes de los rozamientos a nivel de la superficie de contacto de los elementos roscados. Estos medios de reaglomeración permiten reaglomerar los residuos nada más crearse.

Los inventores han hallado en particular que determinados jabones metálicos, determinadas ceras y ciertos polímeros pueden ser utilizados como medios de reaglomeración.

Los inventores han corroborado experimentalmente en particular que se obtiene una mejora de las propiedades de reaglomeración de los residuos y de la plasticidad de la matriz mediante la agregación de medios de reaglomeración de tipo jabón metálico, entre ellos los jabones de calcio, de bismuto y de cinc, los cuales han dado resultados excelentes en número de enroscados y desenroscados en las condiciones de obra anteriormente descritas. Entre estos jabones, se ha seleccionado el estearato de cinc por su intervención en sinergia con los inhibidores de corrosión que a continuación se estudian.

La incorporación en la matriz de cuerpos grasos naturales tales como la cera de carnauba permite asimismo optimizar las propiedades de reaglomeración de los residuos en las operaciones de enroscado-desenroscado.

Con el fin de responder en las condiciones cuasiestáticas a los esfuerzos de lubricación límite con conjunción de cargas de rozamiento muy elevadas, los inventores han elaborado un adecuado sistema de aditivos que comprende un lubricante sólido constituido a partir de partículas dispersadas en una matriz sólida. Los aditivos EP (de extrema presión) tradicionales (por ejemplo a base de compuestos de azufre de la clase descrita en la patente EP1313827) tan sólo funcionan cuando las sollicitaciones superficiales les permiten reaccionar, lo cual tan sólo se produce en ciertos ámbitos de carga y de velocidad de rozamiento. Los inventores han preferido poner en práctica lubricantes sólidos, capaces de garantizar un régimen lubricado incluso en condición cuasiestática.

Los inventores han utilizado en particular uno o varios lubricantes sólidos de clase 2.

#### **Ambiente hostil (humedad salina o no)**

En función de las exigencias de protección anticorrosión de la superficie, puede ser necesario incorporar en la matriz inhibidores de corrosión. Entre ellos, se han mostrado especialmente eficientes los derivados de sulfonatos de calcio y más particularmente los provenientes de la asociación de óxido de calcio y de sulfonatos de calcio en un medio constituido de ceras, de resinas de petróleo o de parafinas tales como el producto comercializado por la sociedad LUBRIZOL bajo la denominación ALOX 606, aunque también se pueden utilizar otros compuestos tales como los de tipo aminado, aminoborato, amina cuaternaria, sulfonato sobrealcalinizado sobre polialfaolefina, fosfosilicato de estroncio, fosfosilicato de cinc, borato carboxilato.

La resistencia a la corrosión se puede mejorar aún más asociando el inhibidor de corrosión seleccionado con compuestos que actúan según otros mecanismos bloqueadores de la corrosión. Según se ha indicado anteriormente, el estearato de cinc muestra en particular unas propiedades sinérgicas con los inhibidores de corrosión, al propio tiempo que contribuye ampliamente al comportamiento lubricante de la matriz.

La principal prueba de la protección anticorrosión es el ensayo con niebla salina realizado de acuerdo con la norma ISO 9227 y evaluado mediante el índice Re según ISO EN 2846-3 sobre placa tratada por fosfatación con manganeso (depósito de 8 a 20 g/m<sup>2</sup> de fosfato).

#### **Utilización en ambiente protegido (esfuerzos de compatibilidad con el ambiente)**

La composición de la matriz está prevista para bloquear los residuos procedentes de los rozamientos sobre la superficie con el fin de eliminar las posibilidades de contaminación del ambiente. Gracias a la apropiada composición de la matriz, estos residuos se reaglomeran tan pronto como son creados.

Con objeto de poner en evidencia esta propiedad, los inventores han incluido en los protocolos experimentales los procedimientos de medición cuantitativa por pesaje de los residuos generados en el rozamiento. Así, han podido corroborar la eficacia de los medios de reaglomeración de tipo jabones metálicos y ceras.

No obstante, según las composiciones estudiadas, una deficiencia de rendimiento en términos de reaglomeración ha conducido a investigar otros tipos de producto con función reaglomerante. Así es como han considerado la influencia de polímeros muy viscosos tales como polimetacrilatos de alquilo (PAMA), polibutenos, poliisobutenos y polisiloxanos, obteniéndose excelentes resultados en la prueba de reaglomeración de los residuos con un PAMA de una viscosidad cinemática de 850 mm<sup>2</sup>/s a 100 °C comercializado por la sociedad ROHMAX bajo la denominación VISCOPLEX 6-950.

Después de ciclos de enroscado y de desenroscado, el examen de dos roscas dotadas de un revestimiento según la invención de las que sólo una contiene un PAMA muestra que con este revestimiento, los residuos producidos por el rozamiento se aglomeraron e incorporaron sobre la superficie de rozamiento sin provocar contaminación externa, mientras que con el otro revestimiento los residuos permanecen dispersos.

#### **Aplicabilidad del revestimiento**

Para mejorar el agarre y el aspecto del revestimiento a temperatura ambiente, puede ser necesario añadir a la matriz al menos un agente tensioactivo.

Así, los inventores han contemplado más especialmente la adición de 2 % o menos de silicona tensioactiva, preferentemente polidimetilsiloxano, o DC56 (comercializado por la compañía DOW CORNING).



Se pueden contemplar asimismo otros compuestos, polímeros o no, con similares propiedades de tensioactividad.

La invención asocia así dos grupos de productos, con utilización sistemática de las interacciones sinérgicas entre ellos:

- 5
- Los componentes de la matriz.
  - Uno o unos lubricantes sólidos de una misma clase.

El procedimiento según la invención comprende una preparación de superficie de los elementos que han de lubricarse.

10 Unos ensayos de enroscado y de desenroscado mostraron que para obtener el establecimiento de una correcta película de transferencia, era necesario modificar la superficie que iba a revestirse ya sea mediante un tratamiento mecánico tal como un chorreo con arena o un granallado, bien sea mediante una modificación física o química de las superficies por medio de un tratamiento reactivo a base de depósitos minerales cristalizados en la superficie, de un ataque químico, por ejemplo por un ácido, de un tratamiento de fosfatación con cinc o con manganeso o de una oxalatación conducente a una capa de conversión química de la superficie. Entre estos tratamientos de superficie, se prefiere la fosfatación por permitir obtener una correcta superficie de agarre conducente al establecimiento de una película de transferencia resistente en el rozamiento y muy estable, así como una base de protección anticorrosión.

20 Por otro lado, puede ser deseable proceder a una preparación complementaria de superficie consistente en particular en impregnar la porosidad de la superficie con nanomateriales cuyo tamaño les permite insertarse en las porosidades. El objetivo de esta impregnación es el de bloquear y saturar los sitios creados por la porosidad mediante un material con acción pasivadora que protege la superficie contra la corrosión al propio tiempo que conserva una buena adherencia del revestimiento.

La figura 2 muestra esquemáticamente la impregnación de partículas 11 en sitios de porosidad 12 de un sustrato metálico 13.

25 Los inventores han comprobado mejoras de rendimiento en el ensayo con niebla salina de acuerdo con las normas antedichas (aumento en 20 % del tiempo de aparición de la corrosión) al insertar partículas de óxido de cinc de tamaño nanométrico (200 nm en promedio), aplicadas en dispersión simple en el agua.

30 Con el fin de permitir una identificación visual de las superficies tratadas, se pueden utilizar cualesquiera colorantes orgánicos conocidos en unos contenidos tales (1 % por ejemplo) que no degraden las prestaciones de rozamiento.

35 Para preservar el revestimiento de la degradación por oxidación debido, por ejemplo, al calor, se pueden añadir uno o varios antioxidantes. Los compuestos polifenólicos, los derivados de naftilamina y los fosfitos orgánicos constituyen las principales familias de antioxidantes. Los inventores han elegido más particularmente una combinación de los productos IRGANOX® L150 (sistema de antioxidantes polifenólicos y aminados) e IRGAFOS® 168 (fosfitos de tris(2, 4-di-terc-butilfenilo)) de la sociedad Ciba-Geigy.

La invención trata asimismo de modos de aplicación del revestimiento que permiten una facilidad de implantación industrial. A tal efecto, son utilizables diferentes técnicas, quedando descritas a continuación las que se revelan más apropiadas.

40 La técnica de pulverización en estado fundido consiste en mantener el producto a alta temperatura en fase líquida y en pulverizarlo por medio de una pistola de pulverización con regulación termostática. El producto es calentado entre 10 y 50 °C por encima de su temperatura de fusión y pulverizado sobre una superficie precalentada a una temperatura superior a la temperatura de fusión, con el fin de obtener un buen recubrimiento de la superficie.

45 Como variante, la pulverización se efectúa sobre un elemento roscado no precalentado (es decir, mantenido a temperatura ambiente). La composición del revestimiento se adapta entonces mediante adición de una pequeña cantidad de agente tensioactivo, por ejemplo 2 % como máximo y preferentemente del 0,6 % al 1,0 % de silicona tensioactiva, preferentemente polidimetilsiloxano o DC56 (comercializado por la sociedad DOW CORNING).

50 La figura 3 representa un ejemplo de instalación para la puesta en práctica del procedimiento. El producto 20 es fundido en una cuba 21, con agitación mediante un agitador de hélice 22, enviado seguidamente mediante una bomba de caudal regulable 24, a través de una tubería 25, a un cabezal de pulverización 23, también alimentado con aire por un compresor 26. Los componentes 21 y 23 a 26 están regulados en temperatura.

Otra técnica es la de la aplicación en emulsión, en la cual el producto es pulverizado bajo forma de emulsión acuosa. La emulsión y el sustrato pueden estar a temperatura ambiente, siendo necesario entonces un tiempo de secado. Este tiempo de secado se puede reducir considerablemente precalentando el producto entre 60 y 80 °C y/o la superficie entre 50 y 150 °C.

La figura 4 ilustra la técnica de pulverización térmica o pulverización a través de una llama. En este caso, el producto 30 en forma pulverulenta es proyectado sobre la superficie que ha de revestirse por medio de una pistola 31 alimentada con aire 32 y con gas combustible 33. El polvo funde al atravesar la llama 34 y recubre el blanco de manera homogénea.

5 **Ejemplos**

Se parte de una junta roscada de tipo VAM TOP HC de 177,8 mm (7 in) de diámetro nominal y de 43,15 kg/m (29 lb/ft) de masa lineal de acero de baja aleación (grado L80) según la ficha técnica editada por la división OCTG de la sociedad Vallourec & Mannesmann Tubes.

10 Antes de la aplicación del revestimiento, el elemento roscado macho pasó por una fosfatación con cinc (peso de capa comprendido entre 4 y 20 g/m<sup>2</sup>) y el elemento roscado hembra por una fosfatación con manganeso (peso de capa comprendido entre 8 y 20 g/m<sup>2</sup>). Los elementos roscados son precalentados a 130 °C, se les aplica por pulverización térmica una capa de 35 µm de espesor de un producto mantenido fundido a 150 °C, el cual presenta la composición ponderal de uno de los Ejemplos I a VI que siguen, en los que:

- 15 - el Polietileno es el comercializado por la sociedad CLARIANT bajo la denominación PE 520,
- la Cera de carnauba es la comercializada por la sociedad NOVEON bajo la denominación LANCO 1955SF,
- el Estearato de cinc es el comercializado por la sociedad PETER GREVEN bajo la denominación LIGASTAB ZN70,
- 20 - el PAMA (Polimetacrilato de alquilo) es el comercializado por la sociedad ROHMAX bajo la denominación VISCOPLEX 6-950,
- el derivado de sulfonato de calcio es el comercializado por la sociedad LUBRIZOL bajo la denominación ALOX 606,
- la silicona (elemento tensioactivo) es la comercializada por la sociedad DOW CORNING bajo la denominación DC56,
- 25 - la silicona se presenta en forma de emulsión,
- los antioxidantes, por una parte una mezcla de amina y de fenoles aromáticos y por otra parte fenilfosfato, son los comercializados por la sociedad CIBA-GEIGY bajo las respectivas denominaciones IRGANOX L150 e IRGAFOS 168,
- el nitruro de boro es el comercializado por la sociedad ESK bajo la denominación BN,
- 30 - el óxido de cinc es el comercializado por la sociedad SILAR S.A. bajo la denominación ZnO,
- el fluoruro de grafito es el comercializado por la sociedad ARC bajo la denominación CFx,
- el disulfuro de estaño es el comercializado por la sociedad CHEMETALL bajo la denominación SnS2,
- el politetrafluoroetileno es el comercializado por la sociedad SILAR S.A. bajo la denominación PTFE,
- la poliamida 11 es la comercializada por la sociedad ARKEMA bajo la denominación RILSAN B.

35 **Ejemplo I: Lubricante sólido de Clase 1**

PE 520	9,0 %
LANCO 1955SF	15,0 %
LIGASTAB ZN70	15,0 %
VISCOPLEX 6-950	5,0 %
DC56	1,0 %
BN (Lubricante sólido Clase 1)	10,0 %
ALOX 606	44,5 %

## ES 2 389 808 T3

IRGANOX L150	0,3 %
IRGAFOS 168	0,2 %

### **Ejemplo II: Lubricante sólido de Clase 2**

PE 520	9,0 %
LANCO 1955SF	15,0 %
LIGASTAB ZN70	15,0 %
VISCOPEX 6-950	5,0 %
DC56	1,0 %
CFx (Lubricante sólido Clase 2)	10,0 %
ALOX 606	44,5 %
IRGANOX L150	0,3 %
IRGAFOS 168	0,2 %

### 5 **Ejemplo III: Lubricante sólido de Clase 4**

PE 520	9,0 %
LANCO 1955SF	15,0 %
LIGASTAB ZN70	15,0 %
VISCOPEX 6-950	5,0 %
DC56	1,0 %
PTFE (Lubricante sólido Clase 4)	10,0 %
ALOX 606	44,5 %
IRGANOX L150	0,3 %
IRGAFOS 168	0,2 %

### **Ejemplo IV: Conjunción sinérgica de dos lubricantes sólidos de Clase 1**

PE 520	9,0 %
LANCO 1955SF	15,0 %
LIGASTAB ZN70	15,0 %
VISCOPEX 6-950	5,0 %
DC56	1,0 %
BN (Lubricante sólido Clase 1)	2 %

## ES 2 389 808 T3

ZnO (Lubricante sólido Clase 1)	8,0 %
ALOX 606	44,5 %
IRGANOX L150	0,3 %
IRGAFOS 168	0,2 %

### **Ejemplo V: Conjunción sinérgica de dos lubricantes sólidos de Clase 2**

PE 520	9,0 %
LANCO 1955SF	15,0 %
LIGASTAB ZN70	15,0 %
VISCOPLEX 6-950	5,0 %
DC56	1,0 %
CF (Lubricante sólido Clase 2)	2 %
SnS2 (Lubricante sólido Clase 2)	8,0 %
ALOX 606	44,5 %
IRGANOX L150	0,3 %
IRGAFOS 168	0,2 %

### **5 Ejemplo VI: Conjunción sinérgica de dos lubricantes sólidos de Clase 4**

PE 520	9,0 %
LANCO 1955SF	15,0 %
LIGASTAB ZN70	15,0 %
VISCOPLEX 6-950	5,0 %
DC56	1,0 %
RILSAN B (Lubricante sólido Clase 4)	2 %
PTFE (Lubricante sólido Clase 4)	8,0 %
ALOX 606	44,5 %
IRGANOX L150	0,3 %
IRGAFOS 168	0,2 %

Los ejemplos I a VI se pueden ver como revestimientos cuya composición ponderal se halla dentro de los siguientes márgenes:

Matriz	70 al 95 %
lubricantes sólidos	5 al 30 %

## ES 2 389 808 T3

Por lo que se refiere a la matriz, puede ser vista como teniendo una composición ponderal dentro de los siguientes márgenes:

polietileno homopolímero	8 al 90 %
cera de carnauba	5 al 30 %
estearato de cinc	5 al 30 %
derivado de sulfonato de calcio	0 al 50 %
polimetacrilato de alquilo	0 al 15 %
Colorante	0 al 1 %
Antioxidante	0 al 1 %
silicona (elemento tensioactivo)	0 al 2 %

La silicona es preferentemente polidimetilsiloxano o DC56 (comercializado por la sociedad DOW CORNING).

5 Opcionalmente, el revestimiento comprende moléculas de al menos un fullereno de geometría esférica.

En la práctica, el espesor del revestimiento se halla comprendido generalmente entre 10  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$ .

El revestimiento se puede aplicar asimismo sobre una superficie de estanqueidad apta para hallarse en contacto de apriete estanco con una correspondiente superficie de estanqueidad de un segundo elemento roscado después del enlace por enroscado de los dos elementos roscados.

10 Para simular unas condiciones de trabajo, se procedió a un ensayo de enroscado y de desenroscado en el cual el manguito 40 (figura 5) que incorpora el elemento hembra se mantuvo verticalmente en la mordaza fija 41 de una llave de enroscado y el elemento macho, conformado en el extremo inferior de un tubo corto 42 llamado "pup joint" dispuesto verticalmente, se enroscó previamente con la mano dentro del elemento hembra.

15 Se prendió entonces el elemento macho en la mordaza móvil 44 de la llave de enroscado y se enroscó en el elemento hembra con una velocidad inicial de giro de 16 r/min, y disminución de la velocidad en la fase final hasta anulación cuando se alcanzó el par nominal de enroscado de la junta roscada no revestida, el cual en el ejemplo es de 20 100 N.m.

El desenroscado es efectuado de manera simétrica, es decir, a una velocidad de rotación creciente.

20 Se pudieron realizar varios ciclos de enroscado y de desenroscado en estas condiciones sin degradación de las partes constitutivas de los elementos roscados.

**REIVINDICACIONES**

1. Elemento roscado para una junta roscada tubular resistente al agarrotamiento, que incorpora una rosca recubierta con un revestimiento delgado en estado sólido no pegajoso al tacto y adherente al sustrato el cual comprende una matriz sólida y, dentro de esta matriz, una dispersión de partículas de al menos un lubricante sólido, **caracterizado porque** la matriz sólida es lubricante y presenta un comportamiento reológico del tipo plástico o viscoplástico.
- 5 2. Elemento roscado según la reivindicación 1, en el que la matriz incorpora al menos un polímero termoplástico y unos medios de reaglomeración de residuos, aptos para reaglomerar los residuos creados en la proximidad de la superficie de tal elemento roscado por rozamientos.
3. Elemento roscado según la reivindicación 2, en el que el polímero termoplástico es polietileno.
- 10 4. Elemento roscado según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la matriz comprende al menos un jabón metálico, preferiblemente de estearato de cinc.
5. Elemento roscado según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la matriz comprende al menos una cera de origen vegetal, animal, mineral o de síntesis, preferiblemente de cera de carnauba.
6. Elemento roscado según una de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha matriz comprende al menos un inhibidor de corrosión.
- 15 7. Elemento roscado según la reivindicación 6, en el que el inhibidor de corrosión es un derivado de sulfonato de calcio.
8. Elemento roscado según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la matriz comprende al menos un polímero líquido de una viscosidad cinemática a 100 °C al menos igual a 850 mm<sup>2</sup>/s.
- 20 9. Elemento roscado según la reivindicación 8, en el que el polímero líquido es insoluble en el agua y/o se elige de entre un polimetacrilato de alquilo, un polibuteno, un poliisobuteno y un polidialquilsiloxano.
10. Elemento roscado según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** dicha dispersión de partículas de al menos un lubricante sólido incorpora partículas de lubricante de una sola de las clases 1, 2, 3 ó 4.
- 25 11. Elemento roscado según la reivindicación 10, en el que las partículas de lubricantes sólidos se eligen de entre partículas de lubricante de la clase 1, excluyendo partículas de grafito y se eligen preferiblemente de entre el nitruro de boro y el óxido de cinc.
12. Elemento roscado según la reivindicación 10, en el que las partículas de lubricantes sólidos se eligen de entre partículas de lubricante de la clase 2, excluyendo partículas de bisulfuro de molibdeno y se eligen preferiblemente de entre el fluoruro de grafito, los sulfuros de estaño y los sulfuros de bismuto.
- 30 13. Elemento roscado según la reivindicación 10, en el que las partículas de lubricantes sólidos comprenden partículas de al menos un lubricante sólido de clase 4 elegido de entre el politetrafluoroetileno y la poliamida 11.
14. Elemento roscado según una de las reivindicaciones 10 a 13, en el que la composición ponderal de la matriz es como sigue:

polietileno homopolímero	8 al 90 %
cera de carnauba	5 al 30 %
estearato de cinc	5 al 30 %
derivado de sulfonato de calcio	0 al 50 %
polimetacrilato de alquilo	0 al 15 %
colorante	0 al 1 %
antioxidante	0 al 1 %
silicona (elemento tensioactivo)	0 al 2 %

35 y siendo la composición ponderal del revestimiento como sigue:

Matriz	70 al 95 %
lubricantes sólidos	5 al 30 %

- 5 15. Elemento roscado según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el espesor del revestimiento está comprendido entre 10 µm y 50 µm, porque la superficie que ha de revestirse de la rosca, preferentemente una superficie metálica, procede de un acabado que comprende un tratamiento de superficie para mejorar la adhesión del revestimiento, eligiéndose este tratamiento de superficie de entre los tratamientos mecánicos, los tratamientos químicos y los depósitos no reactivos para generar una rugosidad o unas porosidades de la superficie que ha de revestirse, preferentemente un tratamiento de conversión química para una superficie que ha de revestirse metálica, y porque dicha superficie que ha de revestirse de la rosca procede opcionalmente de un tratamiento de impregnación de la rugosidad o de las porosidades de la superficie que ha de revestirse (12) con nanomateriales de acción anticorrosiva, siendo dichos nanomateriales preferentemente partículas (11) de óxido de cinc.
- 10 16. Elemento roscado según una de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho revestimiento comprende moléculas de al menos un fullereno de geometría esférica.

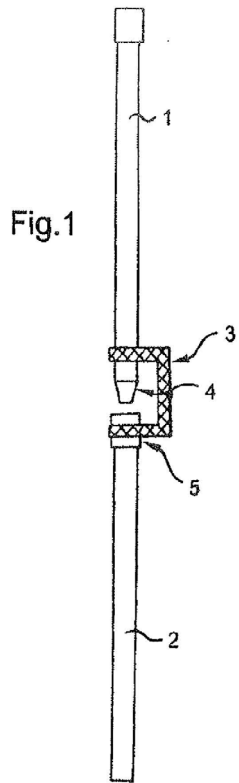


Fig.5

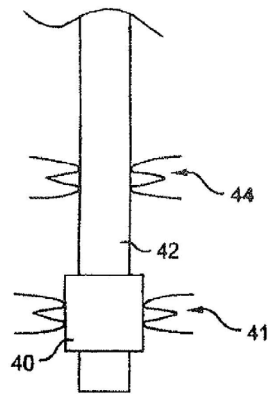
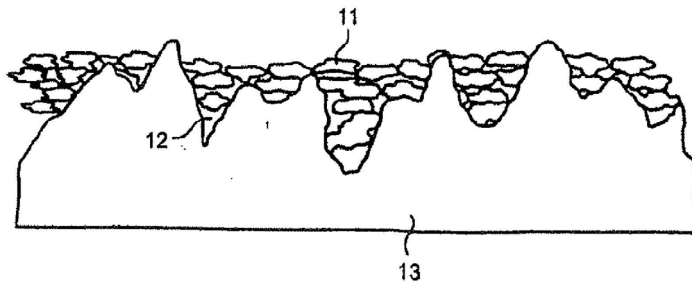
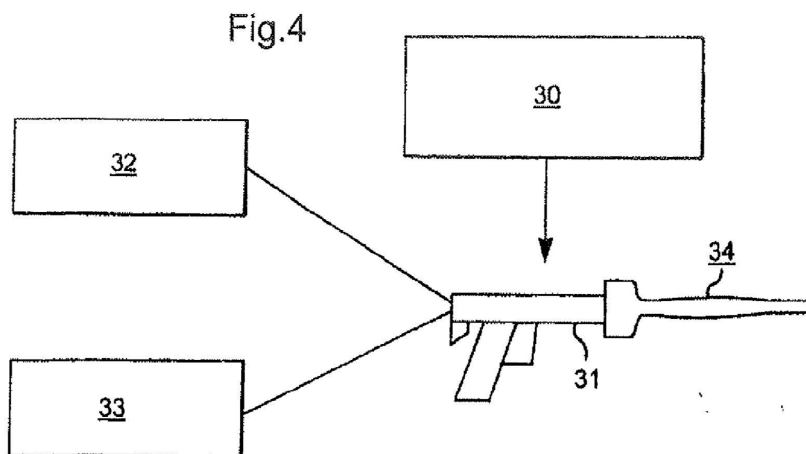
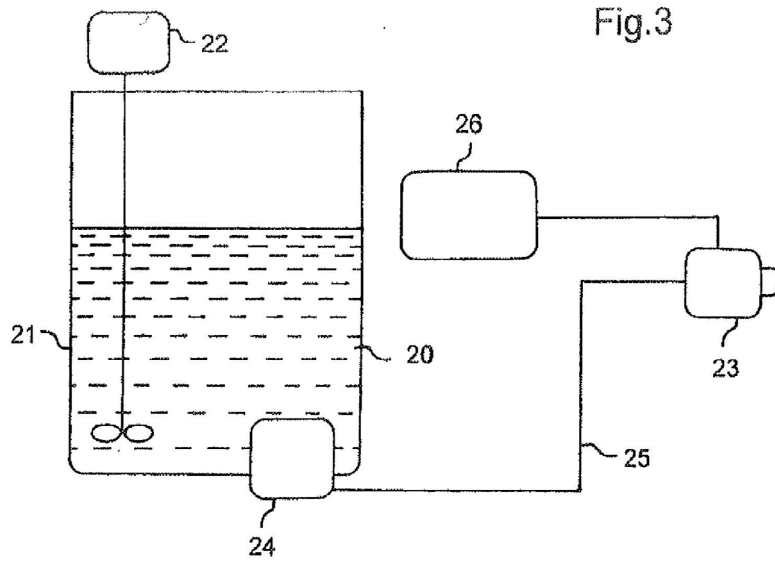


Fig.2







**DOCUMENTOS INDICADOS EN LA DESCRIPCIÓN**

En la lista de documentos indicados por el solicitante se ha recogido exclusivamente para información del lector, y no es parte constituyente del documento de patente europeo. Ha sido recopilada con el mayor cuidado; sin embargo, la EPA no asume ninguna responsabilidad por posibles errores u omisiones.

**5 Documentos de patente indicados en la descripción**

- US 6933264 B [0005]
- US 4414247 A [0006]
- US 4630849 A [0006]
- US 6027145 A [0006]
- US 6679526 B2 [0006] [0009]
- US 20040166341 A1 [0006]
- WO 2004033951 A [0006] [0009]
- EP 1313827 A [0059]

10