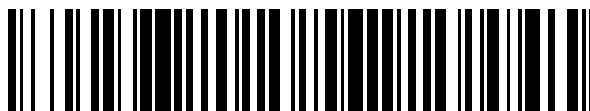


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 208**

51 Int. Cl.:

C10M 107/44 (2006.01)

C09D 175/00 (2006.01)

E21B 17/042 (2006.01)

F16L 15/00 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2011** **E 11794653 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015** **EP 2658955**

54 Título: **Procedimiento para recubrir un componente tubular roscado, componente tubular roscado y conexión resultante**

30 Prioridad:

29.12.2010 FR 1005156

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.11.2015

73 Titular/es:

VALLOUREC OIL AND GAS FRANCE (50.0%)
54 rue Anatole France
59620 Aulnoye-Aymeries, FR y
NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL
CORPORATION (50.0%)

72 Inventor/es:

PINEL, ELIETTE;
GARD, ERIC;
PETIT, MIKAEL y
GOUIDER, MOHAMED

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 552 208 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

Procedimiento para recubrir un componente tubular roscado, componente tubular roscado y conexión resultante

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un componente tubular utilizado para la perforación y la explotación de pozos de hidrocarburos, y se refiere más en concreto al extremo roscado de un componente de este tipo, siendo dicho extremo de tipo macho o hembra y con capacidad de conectarse a un extremo correspondiente de otro componente para formar una conexión.
- 10 **[0002]** La invención se refiere igualmente a un procedimiento para producir una película resistente al gripaje y a la corrosión, sobre un componente tubular de este tipo.
- 15 **[0003]** Un componente que se “utiliza para la perforación y la explotación de pozos de hidrocarburos” significa todo elemento de forma sustancialmente tubular destinado a ser conectado a otro elemento del mismo tipo o no, con el fin de constituir finalmente una sarta para perforar un pozo de hidrocarburos, una columna montante (*riser*) o una columna montante de reacondicionamiento, o para una sarta de recubrimiento o sarta de entubamiento utilizada en la explotación de pozos. La invención se puede aplicar también a componentes utilizados en una sarta de perforación, tales como tuberías de perforación, tuberías de perforación pesadas, collares de perforación y las partes de conexiones de tuberías y de tuberías pesadas conocidas como conexiones de tuberías (*tool joints*).
- 20 **[0004]** Cada componente tubular comprende un extremo dotado de una zona roscada macho y/o un extremo dotado de una zona roscada hembra que están destinados cada uno de ellos a conectarse por enroscamiento con el extremo correspondiente de otro componente, definiendo el conjunto una conexión.
- 25 **[0005]** Los componentes tubulares roscados se conectan bajo cargas definidas con el fin de satisfacer las exigencias de un ajuste con apriete y sellado que imponen las condiciones de servicio, sabiendo que en los pozos los componentes tubulares roscados pueden tener que verse sometidos a varios ciclos de enroscamiento-desenroscamiento.
- 30 **[0006]** Las condiciones de utilización de estos componentes tubulares roscados dan lugar a distintos tipos de cargas que hacen que sea necesaria la utilización de recubrimientos en las partes sensibles de estos componentes, tales como las zonas roscadas, los topes o las superficies de sellado.
- 35 **[0007]** Las operaciones de enroscamiento se llevan a cabo generalmente bajo una fuerte carga axial, como por ejemplo el peso de un tubo de varios metros de longitud a conectar por medio de la conexión roscada, posiblemente localizada por una ligera desalineación del eje de los elementos roscados a conectar, lo cual induce riesgos de gripaje en las zonas roscadas y en las superficies de sellado metal/metal. Es por ello necesario recubrir con lubricantes las zonas roscadas, las superficies de tope y las superficies de sellado metal/metal.
- 40 **[0008]** Además, los componentes tubulares roscados se almacenan (a veces durante varios años) y después se enroscan en un entorno agresivo. Éste es por ejemplo el caso de la situación que se da mar adentro con las salpicaduras marinas y de la situación que se da en la costa con la presencia de arena, polvo o u otros contaminantes. Es pues necesario utilizar recubrimientos que contrarresten la corrosión sobre las superficies que deben cooperar por enroscamiento (zonas roscadas) o por contacto de apriete (superficies de sellado metal/metal). Es igualmente necesario tratar las superficies contra la corrosión.
- 45 **[0009]** Sin embargo, en cuanto al medio ambiente, parece que el uso de grasas para enroscamiento que se ajustan a la norma RP 5A3 del API (*American Petroleum Institute*) no constituye una solución a largo plazo, en la medida en que estas grasas, que contienen metales pesados, pueden ser expulsadas fuera de los componentes tubulares y liberadas de nuevo al medio ambiente o al pozo, dando como resultado tapones que requieren operaciones de limpieza especiales. Además, estas grasas se deben aplicar in situ para cada operación de enroscamiento.
- 50 **[0010]** A fin de superar los problemas de la necesidad de una resistencia duradera a la corrosión y resistencia al gripaje y de cumplir las prerrogativas ligadas al medio ambiente, los principales actores en el terreno de las conexiones roscadas han estado desarrollando con ímpetu recubrimientos sólidos y secos (es decir, no pastosos y no pegajosos como las grasas) que son a la vez lubricantes y protectores frente a la corrosión, y que se pueden aplicar de manera definitiva, en fábrica, a los componentes tubulares al final de su proceso de fabricación, quedando dichos componentes tubulares entonces listos para su enroscamiento.
- 55 **[0011]** Se están desarrollando en particular recubrimientos que son inertes frente al entorno y resistentes al desgaste y a las condiciones atmosféricas y climáticas.
- 60 **[0012]** Además, la publicación WO 2001/070918 da a conocer un procedimiento de deposición de un recubrimiento antigripaje sobre una conexión roscada que tiene resinas de poliuretano como posibles aglutinantes alternativos. La función antigripaje se aporta por medio de compuestos orgánicos o inorgánicos capaces de liberar gas a altas

temperaturas, como las que se dan en el pozo, generando así un aumento del volumen libre compresible en el contacto para facilitar el enroscamiento/desenroscamiento sin gripaje. El aglutinante es principalmente un poliuretano termoplástico, o bien mono-componente o bien bi-componente, en función de la reactividad, o en dispersión acuosa. El documento FR -2 557 953 da a conocer un protector para las roscas y superficies de contacto de un conector roscado en el extremo de una tubería metálica.

[0013] Finalmente, la publicación WO 2005/045188 propone, para una conexión roscada tubular de tipo "expansible", un procedimiento de deposición de un recubrimiento con una matriz líquida o pastosa del tipo polisulfuro, aunque también del tipo poliuretano elastomérico, bicomponente, el cual se puede curar en ausencia combinada de oxígeno y de humedad. Se privilegian las prestaciones en materia de alargamiento con respecto a las prestaciones mecánicas (resistencia a la rotura por tracción, dureza, resistencia a la abrasión, fuerza adherente), en contraposición a lo que pretende la invención.

[0014] La presente invención se basa en el descubrimiento de que el uso de matrices particulares de poliuretano y de poliurea significa que se pueden obtener películas lubricantes secas que son muy resistentes al desgaste, antigripantes, de alta resistencia mecánica, con un bajo coeficiente de rozamiento y resistentes a las condiciones extremas de explotación de los pozos de hidrocarburos. Las soluciones utilizadas son también adaptables a las diversas calidades de metal de las conexiones para los componentes tubulares citados anteriormente.

[0015] Más concretamente, la invención trata sobre un componente tubular roscado, para la perforación o explotación de pozos de hidrocarburos, presentando dicho componente tubular en uno de sus extremos una zona roscada realizada en su superficie periférica exterior o interior en función de si el extremo roscado es de tipo macho o hembra, en el cual al menos una parte del extremo está recubierta con al menos una película seca de dureza Shore D superior a 50 y que comprende una matriz de poliuretano y poliurea, en la cual la funcionalidad uretano es predominante con respecto a la funcionalidad urea en una proporción de al menos un 55% en peso.

[0016] Se definen a continuación características opcionales, las cuales con complementarias o sustitutorias.

[0017] La matriz de poliuretano y poliurea es de tipo monocomponente.

[0018] La matriz de poliuretano y poliurea es obtenida a partir de un monómero de tipo poliol de alto peso molecular, un agente de extensión de cadena e isocianatos aromáticos libres que se pueden curar por poliadición por medio de humedad.

[0019] La matriz de poliuretano y poliurea comprende:

- un prepolímero de isocianato multifuncional con una funcionalidad de al menos 2, preparado a partir de una mezcla de poliéter, polibutadieno o poliéster polioles hidroxilados, con una masa molecular en el intervalo de entre 300 y 6.000 g/mol e isocianatos aromáticos del tipo diisocianato de difenilmetano, en exceso;
- un correactivo del tipo mono- o bis-oxazolidona con el fin de iniciar la reacción y diluir el prepolímero;
- un agente de curado de poliisocianato alifático del tipo diisocianato de hexametileno para mantener el curado;
- un catalizador para el prepolímero del tipo dimorfolinodietiléter o laurato de dibutilestano;
- un plastificante para controlar la espumación durante la formación de la película, en particular del tipo fosfato de trietilo.

[0020] La matriz de poliuretano y poliurea comprende además un eliminador de humedad para estabilizar el prepolímero durante el almacenamiento mediante captación del agua residual, siendo dicho eliminador de humedad del tipo p-toluensulfonilisocianato, ortoformiato de trimetilo u ortoacetato de trimetilo.

[0021] La matriz de poliuretano y poliurea comprende además un eliminador de CO₂ del tipo óxido de calcio u óxido de magnesio para controlar la espumación y la formación de burbujas durante la reacción.

[0022] La matriz de poliuretano y poliurea es del tipo bicomponente.

[0023] La matriz de poliuretano y poliurea es obtenida a partir de una mezcla de polioles y poliaminas termofusibles de bajo peso molecular, curables por policondensación por medio de un poliisocianato alifático.

[0024] La matriz de poliuretano y poliurea comprende:

- un prepolímero de poliol elegido de entre poliéster, poliéter y polibutadieno polioles de masa molecular comprendida entre 300 y 6.000 g/mol y curado por medio de un poliisocianato alifático;
- una poliamina termofusible con una funcionalidad superior o igual a 2 y de masa molecular comprendida entre 168 y 600 g/mol, en particular 4,4'-metilen-bis(2-cloranilina); y
- un agente de curado de poliisocianato alifático del tipo diisocianato de hexametileno, en exceso.

- [0025] La matriz de poliuretano y poliurea comprende además al menos un lubricante sólido como agente reductor de la fricción, elegido de la categoría de los lubricantes sólidos de clase 1, 2, 3 ó 4 en una proporción en peso comprendida entre un 5% y un 30%.
- 5 [0026] El lubricante sólido se elige de entre:
- un lubricante sólido de clase 2 del tipo Bi_2S_3 ,
 - un lubricante sólido de clase 4 de tipo PTFE; y una combinación de los mismos.
- [0027] La matriz de poliuretano y poliurea comprende además un inhibidor de la corrosión.
- 10 [0028] Toda la zona roscada está recubierta con película de poliuretano.
- [0029] El componente tubular roscado comprende una superficie de sellado metal/metal, estando dicha superficie de sellado recubierta con la película de poliuretano.
- 15 [0030] La invención trata también sobre una conexión tubular roscada que comprende un componente tubular roscado macho y un componente tubular roscado hembra enroscados uno en el otro, en los cuales al menos uno de dichos componentes tubulares roscados es tal como se ha definido anteriormente.
- 20 [0031] La invención trata también sobre un procedimiento de recubrimiento de un componente tubular roscado para la perforación o explotación de pozos de hidrocarburos, presentando dicho componente tubular en uno de sus extremos una zona roscada realizada en su superficie periférica exterior o interior en función de si el extremo roscado es de tipo macho o hembra, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:
- 25
- La elaboración de una matriz de poliuretano y poliurea tal como se ha definido anteriormente, en el estado líquido;
 - La aplicación de la matriz de poliuretano y poliurea en el estado líquido por pulverización sobre una parte del extremo de dicho componente tubular roscado; y
 - El curado de la matriz para formar una película de poliuretano con una estructura esencialmente rígida.
- 30 [0032] Se definen a continuación características opcionales del procedimiento de recubrimiento, las cuales son complementarias o sustitutorias.
- [0033] La matriz de poliuretano y poliurea es una matriz monocomponente según se ha definido anteriormente.
- 35 [0034] El curado de la película de poliuretano se inicia mediante la aplicación de una humedad relativa de al menos un 60% RH a una temperatura de al menos 20°C, seguida opcionalmente de un secado.
- [0035] El secado se efectúa en un horno de secado por infrarrojos o por convección alimentado con vapor de agua.
- 40 [0036] La matriz de poliuretano y poliurea es una matriz bicomponente según se ha definido anteriormente.
- [0037] El curado de la película de poliuretano se efectúa por medio de un dispositivo de pulverización bicomponente con mezclado externo del endurecedor.
- 45 [0038] El curado de la película de poliuretano viene seguido de una operación de estufado o de postcurado a una temperatura de 90°C.
- [0039] Se describirán más detalladamente las características y ventajas de la invención en la siguiente descripción, con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:
- 50
- la figura 1 es una vista esquemática de una conexión que resulta de conectar por enroscamiento dos componentes tubulares;
 - la figura 2 es una vista esquemática de una curva de enroscamiento para dos componentes tubulares roscados;
 - la figura 3 es una vista esquemática de un sustrato recubierto con una película seca lubricante;
 - la figura 4 es una vista esquemática de una configuración de ensayo;
 - la figura 5 es una vista esquemática de otra configuración de ensayo;
 - la figura 6 es una vista esquemática de otra configuración de ensayo;
 - las figuras 7 y 8 muestran curvas de ensayos.
- 55
- 60 [0040] La conexión roscada representada en la figura 1 comprende un primer componente tubular con un eje de revolución 10 y dotado de un extremo macho 1 y un segundo componente tubular con un eje de revolución 10 y dotado de un extremo hembra 2. Los dos extremos 1 y 2 terminan cada uno de ellos en una superficie terminal orientada radialmente con respecto al eje 10 de la conexión roscada y están respectivamente dotados de zonas roscadas 3 y 4 que cooperan entre ellas para la conexión mutua por enroscamiento de los dos componentes. Las zonas roscadas 3 y 4

pueden ser del tipo rosca trapecial, autoblocante, etc. Además en los extremos macho y hembra en las inmediaciones de las zonas roscadas 3, 4 están dispuestas respectivamente superficies de sellado metal/metal 5, 6 que están destinadas a entrar en contacto de apriete sellado una contra la otra tras la conexión por enroscamiento de los dos componentes roscados. Finalmente, el extremo macho 1 termina en una superficie terminal 7 que queda aplicada a tope contra una superficie correspondiente 8 dispuesta en el extremo hembra 2 cuando los dos extremos son enroscados uno en el otro.

[0041] El Solicitante ha previsto también otras configuraciones en las que el tope formado en el presente caso por las dos superficies de contacto 7 y 8 es sustituido por una cooperación en apriete autoblocante de las zonas roscadas 3, 4 (véanse los documentos US 4 822 081, US RE 30 647 y US RE 34467).

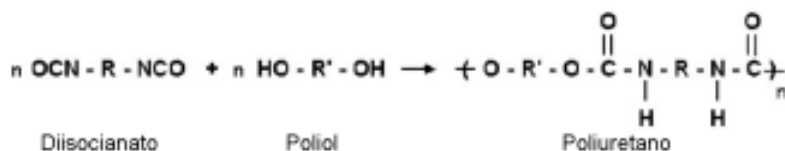
[0042] Tal como puede observarse en las figuras 1 y 3, al menos una de las conexiones tubulares roscadas está recubierta en una parte de su extremo 1, denominada sustrato 11, con una película 12 de poliuretano de dureza Shore superior o igual a 50, que comprende una matriz de poliuretano y poliurea, en donde la funcionalidad uretano es predominante con respecto a la funcionalidad urea en una proporción superior a un 55% en peso.

[0043] Puesto que la funcionalidad uretano predomina con respecto a la funcionalidad urea, se obtiene cierta rigidez y cierta dureza de la película, lo cual garantiza una buena resistencia a la abrasión. Esta predominancia de la funcionalidad uretano con respecto a la funcionalidad urea se obtiene por medio de una acertada elección de ciertos parámetros del procedimiento, tal como la elección de componentes y de los pesos moleculares.

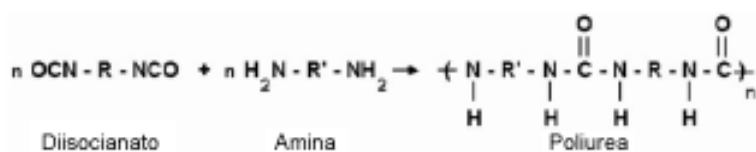
[0044] Estos recubrimientos de poliuretano rígidos se distinguen por la naturaleza del oligómero y del agente de curado utilizados, pero también en la naturaleza de la reacción que se produce, en el grado de curado y en el procedimiento, que es en estado sólido al 100% (sin disolución, ni dispersión del poliuretano).

[0045] Según D.K. Chattopadhyay (*Prog. Polym. Sci.* 32 (2007), 352–418), en el origen de la obtención de recubrimientos de poliuretano rígidos se encuentran dos reacciones:

- una reacción exotérmica entre un diisocianato y un monómero funcionalizado con función hidroxilo (poliéter, poliéster-poliol, Esquema 1) o monómero funcionalizado con función amina (poliamina, Esquema 2) para un bicomponente:

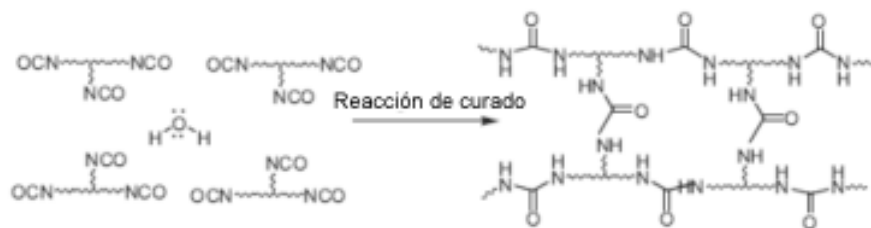


Esquema 1



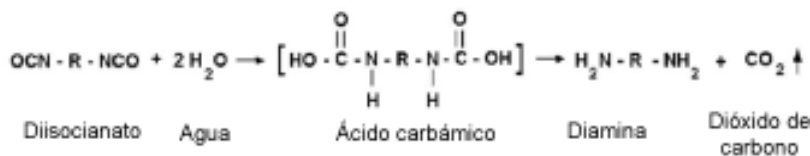
Esquema 2

- una reacción exotérmica en dos etapas a partir de un prepolímero de poliéster funcionalizado con función isocianato iniciada por hidratación (Esquema 3) para un monocomponente:



Esquema 3

[0046] Una primera etapa consiste en hacer que las funciones isocianato reaccionen con agua en condiciones de temperatura y de humedad relativa (Esquema 4).



Esquema 4

[0047] Las poliaminas pueden reaccionar en una segunda etapa con los poliisocianatos libres (Esquema 2).

[0048] Así pues, el Solicitante ha tratado preferentemente con poliuretanos rígidos por sus propiedades mecánicas de dureza, flexibilidad y rigidez bajo carga, pero sobre todo a fin de superar las restricciones medioambientales ligadas a las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC).

[0049] Además, se usaban polímeros de polioliol de baja masa molecular para lograr aglutinantes de baja viscosidad a fin de reducir el uso de disolventes orgánicos que emiten VOC, pero esto contribuía a aumentar la reactividad y hacía que la manipulación de los productos resultase restrictiva. Una de las alternativas se correspondía con la utilización de un correactivo basado en oxazolidina en particular en polímeros monocomponente en donde el curado es iniciado por la humedad. Las oxazolidinas facilitan a la vez la disminución de la viscosidad de los polímeros polioliol o poliaminas de alta masa molecular, pero su naturaleza química de alcohol aminado bloqueado significa que pueden iniciar y acelerar el curado por hidrólisis de las funciones reactivas hidroxilo y amina expuestas a condiciones favorables de humedad.

[0050] Así, de entre los recubrimientos rígidos de poliuretano existentes, el Solicitante prestó particular atención a los recubrimientos rígidos de poliuretano y poliurea en razón de su elevado grado de curado, lo cual induce una densa red intermolecular que confiere unas propiedades de dureza, de resistencia a la corrosión y de resistencia química superiores a las de otras calidades.

[0051] Una de las principales diferencias entre un poliuretano rígido y un poliuretano blando (o elastomérico) viene dada por la relación entre el prepolímero funcionalizado con función isocianato y el polímero polioliol y/o poliamina. Cuanto más igual a 1 sea la relación, tanto más rígido será el recubrimiento de poliuretano/poliurea obtenido. Uno de los medios para medir la rigidez y por consiguiente el grado de curado es la dureza de la película según distintas escalas (Shore D y Shore A, o dureza al lápiz) usando un durómetro. La dureza Shore más elevada (> 50 Shore D) es la que se mide para una relación de 1, mientras que una dureza Shore baja (30 Shore A), que se corresponde con un recubrimiento blando o elastomérico, se mide para relaciones inferiores a 0,4.

[0052] La Solicitante se interesó en particular en recubrimientos híbridos de poliuretano/poliurea que presentan otras ventajas que van ligadas a la combinación de funciones uretano y urea en el mismo recubrimiento. La fracción de poliurea, contrariamente a la fracción de poliuretano en la película curada, aporta una energía cohesiva, una estabilidad térmica y una adherencia superiores gracias a una mayor polaridad. La polaridad se ve acentuada por el aumento de la parte hidrófila ligada a la función urea.

[0053] La fracción de poliurea aporta al recubrimiento flexibilidad e insensibilidad relativa a la humedad durante el procedimiento, contrariamente al sistema de sólo poliuretano.

[0054] Puesto que la cinética de reacción entre la función amina y un isocianato es preferencial con respecto a la que se da entre la función hidroxilo y un isocianato, es casi imposible la espumación de los sistemas de poliurea o de sistemas que incorporan las poliureas. En todos los otros casos, en particular si hay presente un catalizador para la reacción, la espumación puede conducir a una disminución de la densidad de la red, a porosidad y a prestaciones inferiores.

[0055] La matriz que se ha citado anteriormente puede ser o bien del tipo monocomponente, o bien del tipo bicomponente.

[0056] La matriz de poliuretano monocomponente se obtiene a partir de un monómero de tipo polioliol de alto peso molecular, de un agente de extensión de cadena y de isocianatos aromáticos libres curables por poliadiación por medio de humedad.

[0057] La matriz monocomponente puede comprender, por ejemplo:

- un prepolímero de isocianato multifuncional con una funcionalidad de por lo menos 2, preparado a partir de una mezcla de poliéter, polibutadieno o poliéster-polioliol hidroxilados de masa molecular comprendida entre 300 y 6.000 g/mol e isocianatos aromáticos de tipo diisocianato de difenilmetano, en exceso;
- un correactivo del tipo mono- o bis-oxazolidona para iniciar la reacción y diluir el prepolímero;
- un agente de curado de poliisocianato alifático del tipo diisocianato de hexametileno para mantener el curado;
- un catalizador para el prepolímero del tipo dimorfolinodietiléter o laurato de dibutilestaño; y
- un plastificante para controlar la espumación durante la formación de la película, en particular del tipo fosfato de trietilen.

- 5 **[0058]** Esta matriz monocomponente puede comprender además un eliminador de humedad para estabilizar al prepolímero durante el almacenamiento por captación del agua residual, en particular de tipo p-toluensulfonilisocianato, ortoformiato de trimetilo u ortoacetato de trimetilo.
- [0059]** Si fuera necesario, puede comprender también un eliminador de CO₂ del tipo óxido de calcio u óxido de magnesio para controlar la espumación y la formación de burbujas durante la reacción.
- 10 **[0060]** La matriz de poliuretano bicomponente se obtiene a partir de una mezcla de polioles y poliaminas termofusibles de bajos pesos moleculares, curables por policondensación por medio de un poliisocianato alifático.
- [0061]** La matriz bicomponente puede comprender, por ejemplo:
- un prepolímero de polioli elegido de entre poliéter, polibutadieno y poliéster-polioles hidroxilados con una masa molecular comprendida entre 300 y 6.000 g/mol;
 - 15 - una poliamina termofusible con una funcionalidad superior o igual a 2 y de masa molecular comprendida entre 168 y 600 g/mol, en particular 4,4'-metilen-bis(2-cloroanilina); y
 - un agente de curado de poliisocianato alifático de tipo diisocianato de hexametileno, en exceso.
- 20 **[0062]** La matriz de la invención puede igualmente comprender partículas de lubricante sólido de al menos una de las clases 1, 2, 3 y 4 en una proporción en peso comprendida entre un 5% y un 30%. Preferiblemente, este lubricante sólido se elige de entre un lubricante sólido de clase 2 del tipo Bi₂S₃, un lubricante sólido de clase 4 del tipo PTFE, y una combinación de los mismos.
- 25 **[0063]** Se entiende aquí por "lubricante sólido" un cuerpo sólido y estable que, al interponerse entre dos superficies en fricción, puede disminuir el coeficiente de rozamiento y reducir el desgaste y el deterioro de las superficies. Estos cuerpos pueden clasificarse en distintas categorías definidas por su mecanismo de funcionamiento y su estructura, a saber:
- clase 1: cuerpos sólidos que deben sus propiedades lubricantes a su estructura cristalina, como por ejemplo el
 - 30 - grafito, el óxido de cinc (ZnO) o el nitruro de boro (BN);
 - clase 2: cuerpos sólidos que deben sus propiedades lubricantes a su estructura cristalina y también a un elemento químico reactivo de su composición, como por ejemplo el disulfuro de molibdeno MoS₂, el fluoruro de grafito, los sulfuros de estaño, los sulfuros de bismuto, el disulfuro de tungsteno o el fluoruro de calcio;
 - 35 - clase 3: cuerpos sólidos que deben sus propiedades lubricantes a su reactividad química, como por ejemplo ciertos compuestos químicos del tipo tiosulfato, o el Desilube 88® comercializado por Desilube Technologies Inc.;
 - clase 4: cuerpos sólidos que deben sus propiedades lubricantes a un comportamiento plástico o viscoplástico bajo esfuerzo de rozamiento, como por ejemplo el politetrafluoroetileno (PTFE) o las poliamidas.
- 40 **[0064]** La matriz puede incorporar además otros aditivos, como por ejemplo un inhibidor de la corrosión.
- [0065]** El procedimiento de recubrimiento de la invención consiste esencialmente en aplicar por pulverización la película de poliuretano en estado líquido al componente tubular roscado, y luego en polimerizarla, lo cual significa que se puede obtener un recubrimiento con propiedades superiores de rozamiento, de resistencia a la abrasión y de adherencia.
- 45 **[0066]** Se trata de una película de poliuretano rígida de dureza Shore D superior a 50 obtenida por medio de una matriz de poliuretano y poliurea que no incluye y no requiere aportación alguna de disolvente o diluyente.
- [0067]** El procedimiento de recubrimiento puede ser llevado a cabo rápidamente o bien sobre la parte macho o bien sobre la parte hembra de un componente tubular.
- 50 **[0068]** La invención se puede usar ventajosamente para sustituir un recubrimiento acrílico-epoxi curado por medio de rayos ultravioleta en la parte macho de la conexión, aportando así prestaciones superiores o equivalentes en cuanto a rendimiento de deslizamiento y protección contra la corrosión con un poliuretano rígido monocomponente.
- 55 **[0069]** Además la invención permite alcanzar con un poliuretano rígido bicomponente coeficientes de rozamiento inferiores a 0,06 sean cuales fueren la presión y la zona del roscado, y por lo tanto pueden obtenerse valores relativamente bajos del par de aproximación (*shouldering*).
- 60 **[0070]** La superior dureza de los recubrimientos de poliuretano rígido apunta a un modelo de fricción por deslizamiento en el contacto para aumentar la longevidad del recubrimiento, contrariamente a otros recubrimientos que son friables incluso bajo cargas pequeñas.
- [0071]** El Solicitante ha elegido preferencialmente depositar por pulverización, es decir un procedimiento 100% en estado sólido, una matriz de poliuretano y poliurea con una estructura rígida asociada a una elevada dureza:

- una matriz de poliuretano monocomponente, obtenida por poliadicción por medio de una iniciación mediante humedad;
- una matriz de poliuretano bicomponente, obtenida por policondensación.

[0072] La reacción de curado de la película monocomponente se inicia por encima de una humedad relativa de un 60% RH a 20°C. Dicha reacción de curado puede venir seguida de un secado. La velocidad de curado aumenta con el aumento del nivel tasa de humedad y de la temperatura.

[0073] En el caso de una película monocomponente, el curado inicial para la obtención de un barniz seco es realizable en dos etapas:

La primera comprende las operaciones siguientes:

- aplicación de una humedad relativa mínima de 70% RH durante 10 minutos a 30°C; o
- aplicación de una humedad relativa de 70% RH durante 10 minutos a 90°C.

La segunda comprende las operaciones siguientes:

- secado en un horno a 80°C durante 2 horas; o
- secado en un horno a 130°C durante 15 minutos.

[0074] Se obtiene un tacto seco 25 minutos después del curado. En todos los casos tras el enfriamiento el curado se lleva a cabo a humedad relativa y temperatura ambiente al aire de manera que se completa tras haber transcurrido 24 horas como mínimo.

[0075] Además, no existen o bien hay pocos riesgos de corrosión instantánea u oxidación instantánea (*flash rusting*) en la etapa de secado, puesto que el carácter hidrófilo de la parte isocianato que está presente ligeramente en exceso es suficiente para evitar que el agua quede atrapada en forma de vapor o condensada a modo de interfase entre el recubrimiento formado y el sustrato. Toda el agua residual reacciona con las funciones isocianato por hidrólisis para favorecer la polimerización hasta el final del curado.

[0076] El secado es realizable en un horno de secado por infrarrojos o por convección. El horno puede ser alimentado con vapor de agua por un generador de humedad controlada de ser necesario.

[0077] El curado de películas bicomponente es mucho más rápido. Puesto que el tiempo de fraguado puede ser inferior a 2 minutos a temperatura ambiente, el curado se lleva a cabo por medio de un sistema de pulverización bicomponente, por ejemplo tal como el propuesto por Walther o Devilbiss con una pistola con mezclado externo del endurecedor. Se pone en práctica haciendo reaccionar el compuesto de polioli y/o poliamina A y el compuesto o endurecedor B en estado líquido en una relación comprendida entre 1,07 y 1,12.

[0078] Un estufado o un postcurado a una temperatura de 90°C directamente tras la aplicación puede hacer aumentar la velocidad de curado y evitar reactividad con la humedad del aire ambiente.

[0079] El Solicitante ha efectuado un cierto número de ensayos de evaluación.

[0080] Las propiedades de resistencia al agua se evaluaron por medio de ensayos acelerados de exposición a condiciones húmedas, y las propiedades triborrológicas del material o recubrimiento lubricante formulado se determinaron por medio de un ensayo de rayado (*Scratch test*) para el valor de rozamiento y la adherencia.

[0081] La resistencia al gripaje se evaluó por medio de un ensayo tribológico Falex en una configuración que se ajusta a la de la conexión

[0082] Los ensayos de corrosión consisten en un ensayo de pulverización salina realizado en una cámara climática en las condiciones siguientes: 35°C con una solución salina de 50 g/l de densidad comprendida entre 1,029 y 1,036 a 25°C, de pH comprendido entre 6,5 y 7,2 a 25°C y recuperada a una velocidad media de 1,5 ml/h.

[0083] Las muestras que resultaron intactas sin oxidación se corresponden con la clase ReO de la norma ISO 9227 tras exposición. El método proporciona un medio para verificar que se mantiene la calidad comparativa de un material metálico con o sin recubrimiento protector (recubrimiento metálico u orgánico sobre material metálico) contra la corrosión.

[0084] Los ensayos de resistencia al agua consisten en someter las muestras a un ensayo de corrosión acelerada, según la norma DIN 50017, realizado en cámara climática. Este ensayo, que comprende un ciclo por día, consiste en hacer que se deposite por condensación vapor de agua en las condiciones siguientes: 35°C, 90% de humedad relativa

durante 8 horas, y después dejar que se seque la muestra. Tras 7 ciclos, se constata que no se haya corroído el sustrato protegido por el recubrimiento seco.

- 5 **[0085]** Una resistencia excelente debe corresponderse con las clasificaciones de la norma ISO 4628: ausencia de corrosión, ausencia de formación de ampollas, ausencia de agrietamiento y ausencia de desconchado en una placa de acero al cromo o al carbono o bien tal como sale mecanizada o bien tratada por fosfatación con cinc (depósito de 8 a 20 g/m² de fosfato) o con manganeso (4 a 16 g/m² de fosfato). El sustrato de referencia puede igualmente ser tratado con un deposición electrolítica de una aleación ternaria de Cu-Sn-Zn con una capa intermedia de Ni.
- 10 **[0086]** El ensayo de inmersión en agua es mucho más severo que el ensayo de resistencia al agua de la norma DIN 50017. Consiste en someter a ensayo la resistencia al agua de los recubrimientos. Se deriva de la norma ASTM D870–09 relativa a pinturas industriales y de la automoción.
- 15 **[0087]** La inmersión en agua puede provocar la degradación de los recubrimientos. El conocimiento de la forma en que un recubrimiento resiste a la inmersión en agua es útil para predecir su vida de servicio. La rotura o el fallo en un ensayo de inmersión en agua puede ser ocasionado por varios factores, en particular por una deficiencia en el propio recubrimiento, por la contaminación del sustrato o por una insuficiente preparación de la superficie. El ensayo es pues útil para evaluar los recubrimientos en solitario o sistemas de recubrimiento completos.
- 20 **[0088]** El ensayo consiste en someter una muestra 20 a una semi-inmersión en agua desmineralizada 21 por espacio de un periodo de tiempo de 168 horas a 40°C en un horno 22 como se muestra en la figura 5. Se observan visualmente la adherencia, la formación de ampollas, la oxidación y las sopladuras para indicar la sensibilidad del recubrimiento al agua. El ensayo puede ir seguido de una evaluación de la adherencia en húmedo por medio de un Ensayo de rayado.
- 25 **[0089]** El ensayo conocido como Ensayo de rayado, que se muestra esquemáticamente en la figura 4, permite determinar la fuerza adherente o la adherencia de una película a una superficie o a una preparación de superficie. El método, que consiste en cizallar y deformar una película con una perla esférica sometida a una carga creciente, permite también determinar dos parámetros tribológicos importantes, a saber el coeficiente de rozamiento y la carga crítica que se corresponde con la aparición de una pérdida de cohesión de la película. El ensayo es particularmente adecuado para recubrimientos que tienen un modelo de fricción por deslizamiento, tales como los poliuretanos.
- 30 **[0090]** Las muestras se recubren por pulverización neumática. Las condiciones de curado de la película son específicas y dependen principalmente de las características fisicoquímicas del aglutinante.
- 35 **[0091]** Las condiciones experimentales utilizan un indentador esférico formado a partir de Inconel 718 de 5 mm de diámetro y una muestra metálica formada a partir de acero al carbono XC48 ó acero al cromo Z20C13, según sale de la mecanización o con una preparación de superficie del tipo fosfatación al cinc o de depósito electrolítico de Cu-Sn-Zn.
- 40 **[0092]** Los parámetros son: una carga creciente de 10 N a 310 N con una velocidad de aumento de carga de 15 N/s o una carga creciente de 250 N a 750 N con una velocidad de aumento de la carga de 25 N/s para los recubrimientos más resistentes a la abrasión. La velocidad de desplazamiento de la perla es de 2 mm/s a lo largo de un periodo de tiempo de 20 s (la longitud del recorrido es 40 mm).
- 45 **[0093]** Se considera que el coeficiente de rozamiento medido es bajo cuando el mismo está comprendido entre $\mu = 0,05$ para una carga de 10 N y $\mu = 0,09$ para una carga de 310 N. Se midió un μ de 0,07 para una carga de 310 N sobre una superficie de acero al carbono. Hay que señalar que es necesario establecer claramente las condiciones de carga y funcionamiento del ensayo para cada tipo de recubrimiento.
- 50 **[0094]** El ensayo del corte enrejado consiste en determinar la resistencia de un recubrimiento mono- o multi-capa a ser separado de un sustrato cuando se practican en el recubrimiento cortes enrejados mediante incisiones hasta dicho sustrato, según una clasificación en seis categorías. Una adherencia excelente del recubrimiento al sustrato debe corresponderse con la clase 0 de la norma ISO 2409 (2007): bordes de las incisiones perfectamente lisos, ningún cuadrado desprendido del corte enrejado. A fin de tener en cuenta el entorno, el ensayo del corte enrejado se lleva a cabo tras colocarlo en un medio húmedo (35°C y 90% RH). Son características de una buena resistencia a la humedad una ausencia de cambio de aspecto, de formación de ampollas, de corrosión, de agrietamiento y de desconchado en correspondencia con las clasificaciones de la norma ISO 4628, y una ausencia de pérdida de adherencia.
- 55 **[0095]** El ensayo de la resistencia al desgaste bajo alta presión (también denominado ensayo Falex) hace uso de un pin 23 en rotación comprimido entre dos bloques 24 y 25 en forma de V como se describe en la figura 6. El ensayo Falex se utiliza en particular a altas velocidades para evaluar las propiedades de antidesgaste y de extrema presión de fluidos lubricantes según las normas ASTM D 2670 y ASTM D 3233, pero se utiliza también a bajas velocidades para evaluar lubricantes sólidos según el método ASTM D 2625. El ensayo Falex está adaptado para dar acomodo a las conexiones roscadas utilizadas en la explotación de pozos de hidrocarburos en la medida en que utiliza:
- 60

- una geometría de contacto semicerrada (para garantizar el atrapamiento de un tercer cuerpo lubricante);
- una geometría cilíndrica de los pines adaptada a la aplicación de un recubrimiento del tipo poliuretano;
- un intervalo de presión-velocidad (diagrama de PV) en adecuación con el de la conexión;
- la posibilidad de realizar ensayos en sentido único o bien en modo alternativo para la simulación de operaciones de enrosque y desenrosque.

[0096] Las condiciones del ensayo son las siguientes:

- Carga = 785 N;
- Velocidad de rotación del pin = 60 rpm;
- Presión media de contacto metal/metal = 560 MPa;
- Velocidad de deslizamiento del pin = 20 mm/s.

[0097] La finalidad de este ensayo es la de simular, determinar y comparar la resistencia (resistencia al gripaje) de los diversos recubrimientos sin que sea necesario llevar a cabo la determinación sobre conexiones.

[0098] El criterio de gripaje queda definido según la norma ASTM D 2625-94 relativa a la medición de la capacidad de carga de la película de lubricante sólido y se corresponde con un aumento brusco del par, con respecto al estado inicial, del orden de 1.130 N.mm o del coeficiente de rozamiento del orden de 0,15 para una carga de 785 N.

[0099] La película de poliuretano rígido mono- o bi-componente de la invención ofrece las siguientes ventajas principales:

- Dureza del recubrimiento superior o igual a la de las resinas epoxi, proporcionado esto un modelo reforzado de fricción por deslizamiento con respecto a superficies sin el fenómeno de adherencia-deslizamiento (*stick-slip*), lo cual permite prescindir de un tratamiento de superficie antigripaje como por ejemplo los depósitos electrolíticos de Cu-Sn-Zn.
- Las propiedades del recubrimiento son así mantenidas en el tiempo, garantizando la reproducibilidad de los M&B (enrosques y desenrosques);
- Resistencia superior a impactos, en particular con respecto a resinas de acrílico-epoxi, que refuerza las prestaciones mecánicas bajo cargas de cizallamiento/compresión;
- Adherencia y flexibilidad superiores de la película sobre el sustrato en comparación con resinas epoxi, lo cual refuerza la aplicabilidad en geometrías complejas tales como las roscas;
- Efecto reforzado de barrera del electrólito (no hay en particular agua residual en el secado), lo cual garantiza una mejor protección anticorrosión, incluso sin inhibidores de la corrosión;
- Escaso impacto ecológico y alta seguridad de cara al usuario gracias a la ausencia de compuestos orgánicos volátiles (VOC);
- Conservación de las propiedades mecánicas entre -40°C y +125°C, puesto que las temperaturas de transición vítrea están excluidas de este intervalo.

[0100] En la interpretación actual es posible distinguir varios ejes tecnológicos que tienen sendas lagunas:

Las resinas acrílicas-epoxi curadas por medio de UV, particularmente utilizadas como recubrimiento protector y descritas por las publicaciones WO 2006/104251 y WO 2009/072486, presentan el inconveniente de no poder ser aplicadas a una conexión hembra o cámara debido a la geometría del roscado.

[0101] Las resinas de poliuretano que se aplican en la técnica a conexiones roscadas son calidades termoplásticas reactivas elastoméricas que permiten ventajosamente proporcionar sellado a una conexión, pero cuyas propiedades mecánicas son inferiores a las de los poliuretanos rígidos.

[0102] Las técnicas basadas en resinas epoxi termoestables requieren aplicar una capa inferior protectora contra la corrosión, posiblemente una capa de imprimación de anclaje y una capa superior lubricante, lo cual hace necesariamente que aumente el tiempo de fabricación.

[0103] En respuesta a esta tecnología, la obtención de un recubrimiento termocurado ultrarresistente del tipo poliuretano rígido permite combinar en una sola capa las propiedades de rozamiento y de anclaje sobre distintas superficies o preparaciones de superficie y la protección necesaria para una respuesta adecuada a la problemática de una conexión sea cual fuere la zona del roscado en la que se aplique la carga.

[0104] El Solicitante se centró en la obtención de recubrimientos de poliuretano rígido como los que se indican a continuación:

- monocomponente de poliuretano comercializado por el proveedor HK Wentworth bajo el nombre comercial Electrolube NVOC, por su dureza al lápiz 7H superior a la del fluorouretano, por su flexibilidad y por su excelente adherencia a sustratos metálicos;

- un poliuretano/poliurea bicomponente comercializado por el proveedor Merylithe bajo el nombre comercial Isolythe 115, por su procedimiento rápido de producción, su elevada dureza de 750 Hv en comparación con los aceros al carbono, su flexibilidad y su elevada resistencia mecánica.
- 5 **[0105]** En primer lugar, el Solicitante ha determinado las condiciones experimentales de preparación de un recubrimiento de poliuretano monocomponente.
- [0106]** El poliuretano monocomponente NVOC puede ser diluido en un disolvente orgánico no hidroxilado sin VOCs (Compuestos Orgánicos Volátiles) del tipo carbonato de propileno a fin de ajustar su viscosidad. La viscosidad debe estar comprendida entre 70 y 200 cPs a 20°C para garantizar una buena cobertura por pulverización neumática.
- 10 **[0107]** Es contemplable la adición de un tensioactivo siliconado de polidimetilsiloxano para mejorar la humectación del soporte.
- 15 **[0108]** La reacción de los polioles sobre las funciones isocianato libera una importante cantidad de CO₂ que puede quedar incluida en burbujas o ampollas. Puede añadirse como eliminador de CO₂ un compuesto alcalino del tipo óxido de magnesio o de calcio.
- 20 **[0109]** La aplicación al sustrato a temperatura ambiente comprendida entre 10°C y 30°C se realizó por pulverización por medio de una pistola neumática con una boquilla de 1,7 mm y una presión de 4 a 6 bares.
- [0110]** El sustrato recubierto se introdujo a continuación en un horno a 90°C y se curó durante 10 minutos con una humedad relativa de al menos un 80% obtenida por medio de vapor de agua generado por medio de un matraz Erlenmeyer que contiene agua que se pone en ebullición, dispuesto en el exterior del horno y conectado en el horno a un dispositivo de cámara dimensionada a la medida de la muestra por medio de un tubo flexible con aislante térmico. La iniciación del curado vino seguida de una etapa de secado a temperatura ambiente durante 72 horas.
- 25 **[0111]** Una alternativa consiste en poner un recipiente de agua caliente de un volumen superior a 1 l en el interior del horno.
- 30 **[0112]** Se pueden prever otros métodos, y los mismos consisten en calentar el sustrato por inducción. El vapor de agua es generado por medio de un matraz Erlenmeyer que contiene agua que se pone en ebullición y se difunde en las inmediaciones de la muestra. La humedad relativa es más difícilmente controlable, pero permanece en un nivel medido de entre un 65% y un 90%.
- 35 **[0113]** El espesor de la película húmeda debe ser aproximadamente un 20% superior al deseado de la película seca, dada la pérdida de CO₂ durante la reacción por evaporación. El espesor de la película seca está comprendido entre 30 y 50 µm.
- 40 **[0114]** En segundo lugar, el Solicitante determinó las condiciones experimentales de preparación de un recubrimiento de poliuretano bicomponente.
- [0115]** Los bicomponentes de poliuretano/poliurea estudiados comprendían un componente A preparado a partir de una mezcla de poliéster-poliol y 4,4'-metilen-bis(2-cloroanilina). El componente A presentaba la particularidad de ser líquido a partir de 70°C debido a la presencia de la poliamina con un punto de fusión en el intervalo de entre 85 °C y 90°C.
- 45 **[0116]** A fin de poder realizar la aplicación en el laboratorio, el Solicitante calentó y homogeneizó el componente A a 90°C. A fin de evitar una recristalización precoz, el componente A se diluyó a un 30% en peso con un disolvente orgánico compatible sin VOC, del tipo éster dibásico, tal como un éster metílico, preferiblemente un éster isobutílico.
- 50 **[0117]** En estas condiciones, el componente A diluido presentaba una viscosidad inferior a 200 mPa.s a 20°C e inferior a 100 mPa.s a 90°C, y puede ser almacenado al menos dos meses a temperatura ambiente sin riesgo de cristalización.
- [0118]** El componente B líquido de viscosidad comprendida entre 1 y 2 Pa.s se mezcló con el componente A a temperatura ambiente y preferiblemente con el componente A a 90°C para facilitar la homogeneidad.
- 55 **[0119]** Las cantidades en peso que se utilizan para la mezcla fueron de un 52% de componente A diluido y un 48% de componente B.
- 60 **[0120]** Tras haber homogeneizado durante un periodo de tiempo de 30 a 40 segundos bajo agitación mecánica lenta a fin de evitar la incorporación de burbujas de aire, la mezcla se aplicó al soporte a temperatura ambiente por medio de un aplicador de películas.

[0121] El soporte se introdujo a continuación en un horno de postcurado durante 15 minutos a 90°C. El espesor de la película seca obtenida estaba comprendido entre 20 y 40 µm.

[0122] Se describen ahora los resultados obtenidos.

[0123] En primer lugar, el Solicitante evaluó las prestaciones de adherencia de los recubrimientos de poliuretano mono- y bicomponentes sin carga, a fin de compararlas, entre otras, con las obtenidas para recubrimientos del tipo epoxi, acrílico-epoxi y fluorouretano.

[0124] El recubrimiento epoxi consistía en una dispersión acuosa de oligómero del tipo resina bisfenol A endurecida por medio de un endurecedor del tipo diamina-funcionalizado. Este tipo de recubrimiento epoxi se menciona en particular en la publicación WO 2008/090411.

[0125] El recubrimiento de acrílico-epoxi consistía en una mezcla resínica de (1-metil-1,2-etanodiol) bis[oxi(metil-2,1-etanodiol)] diacrilato y triacrilato de trimetilolpropano curada por medio una radiación ultravioleta. Este tipo de recubrimiento, que tiene una duración al lápiz 3H, es mencionado en particular por las publicaciones WO 2006/104251 y WO 2009/072486.

[0126] El recubrimiento de fluorouretano consistía en una dispersión acuosa de polímero de fluoroetileno-viniléter endurecida por medio de un endurecedor de poliisocianato alifático.

[0127] La adherencia a distintos sustratos metálicos se determinó por medio del Ensayo de rayado para cargas crecientes entre 10 N y 750 N, que se corresponden con presiones de contacto de acero/acero comprendidas entre 1,0 y 4,5 GPa. Los valores del módulo de Young tomados de la bibliografía para polímeros termoestables del tipo poliuretano rígido estaban comprendidos entre 4 y 5 GPa. Teniendo en cuenta estos valores, resultó posible estimar que la presión media variaba entre 150 y 450 MPa para cargas comprendidas entre 10 y 310 N. Estas presiones se corresponden con las presiones teóricas determinadas para los roscados durante la aproximación (*shouldering*).

[0128] La Tabla 1 resume las rugosidades determinadas por medio de un rugosímetro según la norma ISO 1997 para las muestras utilizadas.

Tabla 1: Rugosidad de las muestras sometidas a ensayo en función de la preparación de superficie

Preparación de superficie	XC48 AsM	13Cr	PhZn	PhMn	TA
Ra (µm)	0,9 ± 0,05	0,09	0,8 ± 0,05	1,6 ± 0,1	1 ± 0,2
Rz (µm)	4,8 ± 0,2	0,9 ± 0,1	5,1 ± 0,3	11,1 ± 1,0	8 ± 1,4

[0129] Las cargas críticas para el Ensayo de rayado así como las adherencias utilizando el ensayo del corte enrejado según la norma ISO 2409 (clase 0 para una adherencia excelente, clase 5 para una adherencia mediocre) están indicadas en las Tablas 2, 3, 4 y 5 respectivamente para un sustrato de acero al carbono tal como sale de la mecanización (XC48 AsM), acero al carbono con fosfatización al cinc o al manganeso (PhZn), acero inoxidable laminado con un 13% de cromo (13Cr) y acero al carbono recubierto con un depósito electrolítico de CuSnZn (TA).

Tabla 2: Comparación de la adhesividad sobre XC48 AsM

Ensayo/Naturaleza química	Ref A	Ref B	Ref C	Ref D	Ref E
Resina de FEVE	X	-	-	-	-
Resina Epoxi	-	X	-	-	-
Resina Acrílica-epoxi	-	-	X	-	-
Resina de PU 1K, 100% estado sólido	-	-	-	X	-
Resina de PU 2K, 100% estado sólido	-	-	-	-	X
Ensayo de rayado - Carga crítica o Lc (N):	288	> 310	< 10	606	600
Ensayo del corte enrejado (ISO 2409)-Clase de adherencia:	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5

Tabla 3: Comparación de la adhesividad sobre PhZn

Ensayo / Naturaleza química	Ref A	Ref B	Ref C	Ref D
Resina de FEVE	X	-	-	-
Resina Epoxi	-	X	-	-
Resina Acrílica epoxi	-	-	X	-
Resina de PU 1K 100% estado sólido	-	-	-	X
Resina de PU 2K, 100% estado sólido	-	-	-	-
Ensayo de rayado - Carga crítica o Lc (N):	375	> 310	< 10	644
Ensayo del corte enrejado (ISO 2409)-Clase de adherencia:	0/5	0/5	0/5	0/5

Tabla 4: Comparación de la adhesividad sobre 13Cr

Ensayo / Naturaleza química	Ref A	Ref B	Ref C	Ref D
Resina de FEVE	X	-	-	-
Resina Epoxi	-	X	-	-
Resina Acrílica epoxi	-	-	X	-
Resina de PU 1K 100% estado sólido	-	-	-	X
Ensayo de rayado - Carga crítica o Lc (N):	415	> 310	< 10	638
Ensayo del corte enrejado (ISO 2409) - Clase de adherencia:	0/5	0/5	0/5	0/5

Tabla 5: Comparación de la adhesividad sobre TA

Ensayo / Naturaleza química	Ref A	Ref B	Ref C
Resina de FEVE	X	-	-
Resina epoxi	-	X	-
Resina de PU 1K, 100% estado sólido	-	-	X
Ensayo de rayado - Carga crítica o Lc (N):	415	> 310	475
Ensayo del corte enrejado (ISO 2409) - Clase de adherencia:	0/5	0/5	0/5

5 **[0130]** Los recubrimientos de poliuretano rígidos mono- y bi-componente presentaban adherencias relativamente elevadas sea cual fuere la naturaleza química de la preparación de superficie. El ensayo permitía expresar la capacidad del recubrimiento para mantenerse en su sitio en el contacto bajo esfuerzo de cizallamiento/compresión. Una fuerza adherente y una cohesión elevadas permiten una suficiente separación de las superficies para aumentar la longevidad y la resistencia al gripaje. La resistencia del recubrimiento de poliuretano es comparable a la de una resina epoxi y superior sustancialmente a la de una resina acrílica-epoxi curable por UV.

10 **[0131]** Las resinas de poliuretano rígidas y particularmente la resina monocomponente con curado iniciado por la humedad se seleccionaron por su flexibilidad e impermeabilidad en comparación con otras naturalezas químicas. La Tabla 6 muestra los resultados de adherencia tras 168 horas de inmersión en agua desmineralizada a 40°C.

15

Tabla 6a: Comparación de la adherencia tras inmersión en agua desmineralizada de un recubrimiento de poliuretano rígido monocomponente sobre XC48 AsM

Ensayo / Naturaleza química	Ref A	Ref B	Ref C
Resina de FEVE	X	-	-
Resina Acrílica epoxi	-	X	-
Resina de PU 1K 100% estado sólido	-	-	X
Ensayo de rayado - Carga crítica o Lc (N):	124	122	469

Tabla 6b: Comparación de la adherencia tras inmersión en agua desmineralizada de un recubrimiento monocomponente de poliuretano rígido 100% estado sólido sobre distintos sustratos

20

Ensayo / Naturaleza química	PhZn			13Cr			TA
Resina de FEVE	X	-	-	X	-	-	-
Resina Acrílica epoxi	-	X	-	-	X	-	-
Resina de PU 1K 100% estado sólido	-	-	X	-	-	X	X
Ensayo de rayado - Carga crítica o Lc (N):	444	127	537	513	30	568	606

25 **[0132]** El poliuretano rígido monocomponente presentaba una impermeabilidad notable y una adherencia húmeda excelente. En cuanto a las cargas críticas, es importante señalar que en la adherencia no influyó el ensayo de inmersión y puede verse reforzada en las condiciones del ensayo, confirmando así la importancia de esta tecnología puesto que el curado podría proseguir en el tiempo si la humedad relativa es superior al umbral de activación de la reacción. La humedad es consumida hasta la saturación, limitando así los problemas de formación de ampollas o de unión deficiente de la capa interfacial.

30 **[0133]** Para ilustrar la impermeabilidad del recubrimiento, el Solicitante llevó a cabo mediciones del ángulo de contacto sobre una gota de agua destilada de 3 µl depositada sobre la superficie del recubrimiento seco por medio de un goniómetro DSA100 Kruss (diámetro aguja = 0,52 mm), presentándose dichas mediciones en la Tabla 7.

Tabla 7

Ensayo / Naturaleza química	Ref A	Ref B
Resina de FEVE	X	-
Resina de PU 1K 100% estado sólido	-	X
Goniómetro KRUS DSA100 - Ángulo de contacto θ :	84,9 ± 10,9	117,4 ± 9,3

[0134] En segundo lugar, el Solicitante evaluó las prestaciones tribológicas de los recubrimientos de poliuretano rígidos mono- y bi-componente sin carga a fin de compararlas, entre otras, con las obtenidas para los recubrimientos del tipo epoxi, acrílico-epoxi y fluoruretano.

Tabla 8

Ensayo/Naturaleza química	XC48 AsM				PhZn			TA		
Resina de FEVE	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-
Resina Acrílica epoxi	-	X (13Cr)	-	-	-	X	-	-	-	-
Resina de PU 1K 100% estado sólido	-	-	X	-	-	-	X	-	X	-
Resina de PU 2K 100% estado sólido	-	-	-	X	-	-	-	-	-	X
Ensayo de rayado, COF medio (10-310N):	-	0,242	0,079	0,061	-	0,324	0,080	0,090	0,078	0,053
Ensayo de rayado, COF medio (250-750N):	-	0,298	0,083	0,128	-	0,236	0,084	0,210	0,109	0,111

[0135] Con independencia del procedimiento de deposición, el coeficiente de rozamiento para un recubrimiento de poliuretano rígido resultó inferior a $\mu = 0,080$ para cargas inferiores o iguales a 310 N, que se corresponden con presiones de contacto de metal/metal que llegan a los 3,5 GPa con independencia del sustrato, lo cual garantizó una buena lubricación incluso sin aditivo reductor del rozamiento. El coeficiente de rozamiento estaba comprendido entre $\mu = 0,080$ y $\mu = 0,13$ para cargas comprendidas entre 250 y 750 N, que se corresponden con presiones de contacto de metal/metal que llegan a 4,5 GPa. Las curvas de fricción sobre acero al carbono recubierto que ilustran estos resultados en las figuras 7 y 8 presentan un coeficiente de rozamiento bajo y estable para la resina de PU 2K (2 componentes) de un 100% estado sólido en comparación con la resina acrílica epoxi curable mediante radiación UV, que presentaba a partir de una carga de 200 N una severa delaminación marcada por una fricción errática y elevada. La fricción en la figura 8 era creciente en función de la carga aplicada, pero se mantuvo inferior a $\mu = 0,12$.

[0136] El bajo valor de rozamiento fue inducido por la elevada dureza y la fuerza adherente relativamente elevada de los poliuretanos rígidos seleccionados, demostrando así un modelo superior de fricción por deslizamiento.

[0137] Coeficientes de rozamiento estables inferiores a $\mu = 0,06$ para presiones comprendidas entre 150 y 400 MPa, que se corresponden con presiones medias que se dan en las roscas durante la aproximación (*shouldering*) en el transcurso de un enroscamiento convencional, significan que cuando se realiza un enroscamiento de conexiones de 7" 29# L80 VAM TOP HT, las cuales son muy sensibles al gripaje (el par de enroscamiento es de 29.900 N.m), pueden preverse valores del par de aproximación relativamente bajos, por contraposición a los pares de aproximación de entre un 68% y un 74% correspondientes a una resina de fluoruretano con valores altos de fricción en particular sobre una muestra de acero al carbono con depósito electrolítico de Cu-Sn-Zn (FR 906320).

[0138] En tercer lugar, el Solicitante determinó las propiedades anticorrosivas intrínsecas de los recubrimientos de la invención.

[0139] Se presentan en las Tablas 9 y 10 los resultados obtenidos en distintas preparaciones de superficie respectivamente con un recubrimiento de poliuretano rígido monocomponente y poliuretano rígido bicomponente.

Tabla 9: Resistencia a la corrosión para poliuretano rígido monocomponente, NVOC

Preparación de superficie	Tiempo de exposición						
	24 h	48 h	250 h	500 h	750 h	1.000 h	1.500 h
XC48 AsM	Re0	Re0	Re1	Re1	Re1	Re2	Re3
13Cr	Re0	Re0	Re0/1	Re0/1	Re0/1	Re0/1	Re0/1
PhZn	Re0	Re0/1	Re1	Re1/2	Re1/2	Re2	Re2
TA	Re0	Re0	Re0	Re0/1	Re1	Re1/2	Re2

Tabla 10: Resistencia a la corrosión para poliuretano rígido bicomponente, Isolythe 115

Preparación de superficie	Tiempo de exposición						
	24 h	48 h	250 h	500 h	750 h	1.000 h	1.500 h
XC48 AsM	Re0	Re0/1	Re1	Re1/2 + ampollas 3S3	Re2 + ampollas 4S3	-	-
TA	Re0	Re2	Re4	-	-	-	-

[0140] A título de comparación, la Tabla 11 compara las prestaciones anticorrosivas de recubrimientos de poliuretano rígidos con otras resinas que no contienen ningún inhibidor de la corrosión sobre la misma preparación de superficie.

Tabla 11: Comparación de la resistencia a la corrosión sobre acero al carbono y fosfatación al cinc

Naturaleza química	Preparación de superficie	Tiempo de exposición						
		24 h	48 h	250 h	500 h	750 h	1.000 h	1.500 h
Resina, 100% estado sólido, 1K	PhZn	Re0	Re0/1	Re1	Re1/2	Re1/2	Re2	Re2
Resina de FEVE		Re0	Re0	Re0	Re0	Re0/1	Re1	Re2
Resina Acrílica epoxi		Re0	Re0	Re0	Re1	Re1	Re1/2	Re2
Resina, 100% estado sólido, 1K	XC48 AsM	Re0	Re0	Re1	Re1	Re1	Re2	Re3
Resina de FEVE		Re0	Re0	Re1	Re2	-	-	-
Resina Acrílica epoxi		Re0	Re0	Re0	Re1	Re2	-	-
Resina epoxi		Re0	Re0/1	Re1	Re3	-	-	-

- 5 **[0141]** El procedimiento de deposición de un recubrimiento de poliuretano rígido monocomponente con un 100% de estado sólido con iniciación del curado por medio de la humedad es más protector que el poliuretano rígido bicomponente y puede alcanzar 750 horas de exposición con un bajo grado de oxidación sobre acero al carbono tal como sale de la mecanización.
- 10 **[0142]** En comparación con otros recubrimientos, los recubrimientos de poliuretano rígidos, y en particular aquellos cuyo curado es iniciado por la humedad, presentan una protección superior contra la corrosión y una pasivación superior de la preparación de superficie, incluso sin inhibidor de la corrosión.
- 15 **[0143]** Hay que señalar sin embargo que el procedimiento debe controlarse totalmente para evitar la formación de burbujas durante la homogeneización y la aplicación. Las burbujas podrían facilitar la difusión de electrolitos hacia la zona interfacial e iniciar el mecanismo de corrosión.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Componente tubular roscado para la perforación o la explotación de pozos de hidrocarburos, presentando dicho componente tubular en uno de sus extremos (1; 2) una zona roscada (3; 4) dispuesta en su superficie periférica exterior o interior en función de si el extremo roscado es del tipo macho o hembra, caracterizado por que al menos una parte del extremo (1; 2) está recubierta con al menos una película seca (12) de dureza Shore D superior a 50 y que comprende una matriz de poliuretano y poliurea, en la cual la funcionalidad uretano es predominante con respecto a la funcionalidad urea en una proporción de al menos un 55% en peso.
- 10 2. Componente tubular roscado según la reivindicación 1, caracterizado por que la matriz de poliuretano y poliurea es del tipo monocomponente.
- 15 3. Componente tubular roscado según la reivindicación 2, caracterizado por que la matriz de poliuretano y poliurea se obtiene a partir de un monómero del tipo poliol de alto peso molecular, un agente de extensión de cadena e isocianatos aromáticos libres curables por poliadición por medio de humedad.
- 20 4. Componente tubular roscado según la reivindicación 3, caracterizado por que la matriz de poliuretano y poliurea comprende:
 - un prepolímero de isocianato multifuncional con una funcionalidad de al menos 2, preparado a partir de una mezcla de poliéter, polibutadieno o poliéster polioles hidroxilados con una masa molecular comprendida entre 300 y 6.000 g/mol e isocianatos aromáticos del tipo diisocianato de difenilmetano, en exceso;
 - 25 - un correactivo del tipo mono- o bis-oxazolidona para iniciar la reacción y diluir el prepolímero;
 - un agente de curado de poliisocianato alifático del tipo diisocianato de hexametileno para mantener el curado;
 - un catalizador para el prepolímero, del tipo dimorfolinodietiléter o laurato de dibutilestaño;
 - 30 - un plastificante para controlar la espumación durante la formación de la película, en particular del tipo fosfato de trietileno.
- 35 5. Componente tubular roscado según la reivindicación 4, caracterizado por que la matriz de poliuretano y poliurea comprende además un eliminador de humedad para estabilizar el prepolímero durante el almacenamiento por captación del agua residual, siendo dicho eliminador de humedad del tipo p-toluensulfonilisocianato, ortoformiato de trimetilo u ortoacetato de trimetilo.
- 40 6. Componente tubular roscado según la reivindicación 4 ó la reivindicación 5, caracterizado por que la matriz de poliuretano y poliurea comprende además un eliminador de CO₂ del tipo óxido de calcio u óxido de magnesio para controlar la espumación y la formación de burbujas durante la reacción.
- 45 7. Componente tubular roscado según la reivindicación 1, caracterizado por que la matriz de poliuretano y poliurea es del tipo bicomponente.
- 50 8. Componente tubular roscado según la reivindicación 7, caracterizado por que la matriz de poliuretano y poliurea se obtiene a partir de una mezcla de polioles y poliaminas termofusibles de bajo peso molecular, curable por policondensación por medio de un poliisocianato alifático.
- 55 9. Componente tubular roscado según la reivindicación 8, caracterizado por que la matriz de poliuretano y poliurea comprende:
 - un prepolímero de poliol elegido de entre poliéster, poliéter y polibutadieno polioles de masa molecular comprendida entre 300 y 6.000 g/mol y curado por medio de un poliisocianato alifático (componente A);
 - una poliamina termofusible con una funcionalidad superior o igual a 2 y de masa molecular comprendida entre 168 y 600 g/mol; y
 - un agente de curado de poliisocianato alifático del tipo diisocianato de hexametileno, en exceso.
- 60 10. Componente tubular roscado según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la matriz de poliuretano y poliurea comprende además al menos un lubricante sólido como agente reductor de la fricción, elegido de la categoría de lubricantes sólidos de la clase 1, 2, 3 ó 4 en una proporción en peso comprendida entre un 5% y un 30%, siendo lubricantes de la clase 1 grafito u óxido de cinc (ZnO) o nitrato de boro (BN),

siendo lubricantes de la clase 2 disulfuro de molibdeno MoS_2 , fluoruro de grafito, sulfuros de estaño, sulfuros de bismuto, disulfuro de tungsteno o fluoruro de calcio, siendo lubricantes de la clase 3 compuestos del tipo tiosulfato, o Desilube 88®; siendo lubricantes de la clase 4 politetrafluoroetileno (PTFE) o poliamidas.

- 5 11. Componente tubular roscado según la reivindicación 10, caracterizado por que el lubricante sólido se elige de entre:
 - un lubricante sólido de clase 2 del tipo Bi_2S_3 ;
- 10 - un lubricante sólido de clase 4 del tipo PTFE; y una combinación de los mismos.
12. Componente tubular roscado según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la matriz de poliuretano y poliurea comprende además un inhibidor de la corrosión.
- 15 13. Componente tubular roscado según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que toda la zona roscada (3; 4) está recubierta con película de poliuretano (12).
14. Componente tubular roscado según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que comprende una superficie de sellado metal/metal, estando dicha superficie de sellado recubierta con película de poliuretano (12).
- 20 15. Conexión tubular roscada que comprende un componente tubular roscado macho y un componente tubular roscado hembra enroscados uno en el otro, caracterizada por que al menos uno de dichos componentes tubulares roscados es conforme a una de las reivindicaciones 1 a 14.
- 25 16. Procedimiento de recubrimiento de un componente tubular roscado para la perforación o la explotación de pozos de hidrocarburos, presentando dicho componente tubular en uno de sus extremos (1; 2) una zona roscada (3; 4) producida en su superficie periférica exterior o interior en función de si el extremo roscado es del tipo macho o hembra, caracterizado por que el procedimiento comprende las etapas siguientes:
 - 30 - producción de una matriz de poliuretano y poliurea de la película seca según se define en una de las reivindicaciones 1 a 12, en estado líquido;
 - aplicación de la matriz de poliuretano y poliurea en estado líquido por pulverización sobre una parte del extremo (1; 2) de dicho componente tubular roscado; y
 - 35 - curado de la matriz para formar una película de poliuretano (12) de estructura esencialmente rígida.
17. Procedimiento de recubrimiento de un componente tubular roscado según la reivindicación 16, caracterizado por que la matriz de poliuretano y poliurea es una matriz monocomponente de la película seca según se define en una de las reivindicaciones 2 a 6.
- 40 18. Procedimiento de recubrimiento de un componente tubular roscado según las reivindicaciones 16 y 17, tomadas en combinación, caracterizado por que el curado de la película de poliuretano es iniciado mediante la aplicación de una humedad relativa de al menos un 60% RH a una temperatura de al menos 20°C, seguida opcionalmente de un secado.
- 45 19. Procedimiento de recubrimiento de un componente tubular roscado según la reivindicación 18, caracterizado por que el secado se efectúa en un horno de secado por infrarrojos o por convección alimentado con vapor de agua.
- 50 20. Procedimiento de recubrimiento de un componente tubular roscado según la reivindicación 16, caracterizado por que la matriz de poliuretano y poliurea es una matriz bicomponente de la película seca según se define en una de las reivindicaciones 7 a 9.
- 55 21. Procedimiento de recubrimiento de un componente tubular roscado según las reivindicaciones 16 y 20, tomadas en combinación, caracterizado por que la película de poliuretano se cura por medio de un dispositivo de pulverización bicomponente con mezclado externo del endurecedor.
22. Procedimiento de recubrimiento de un componente tubular roscado según la reivindicación 21, caracterizado por que el curado de la película de poliuretano viene seguido de una operación de estufado o postcurado a una temperatura de 90°C
- 60

1/3

Fig.1

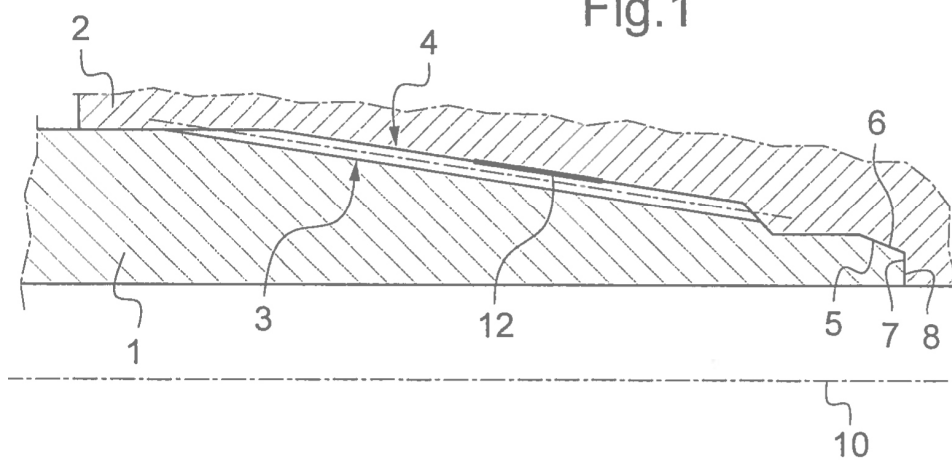


Fig.2

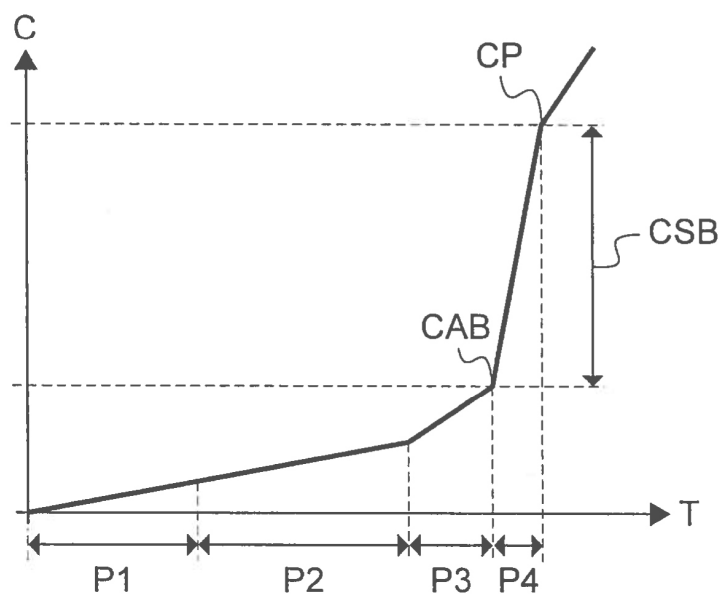
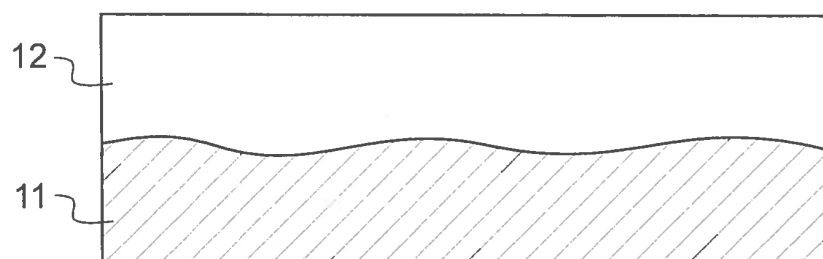


Fig.3



2/3

Fig.4

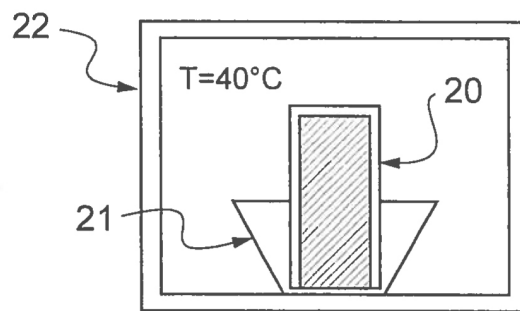
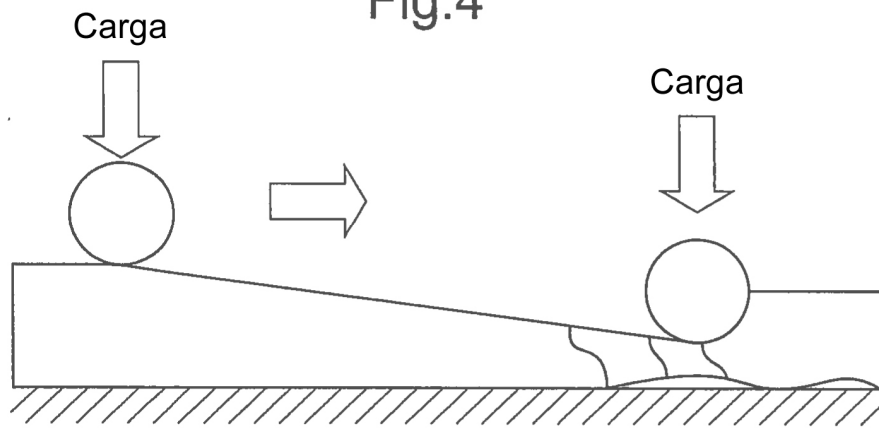


Fig.5

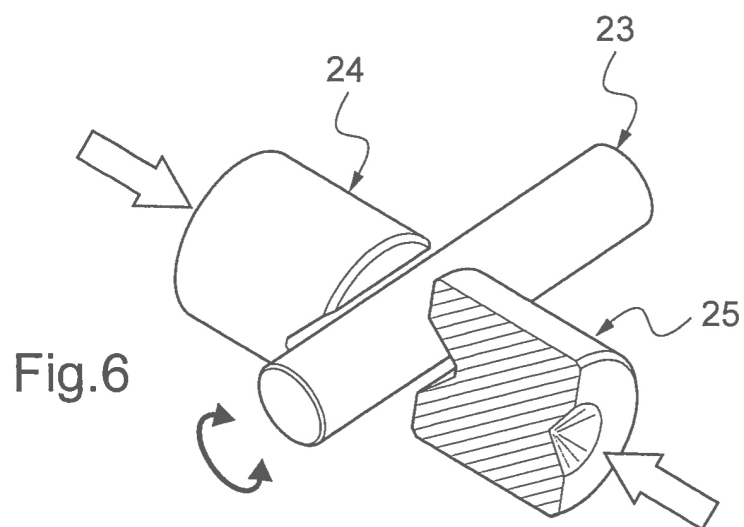


Fig.6

Fig.7

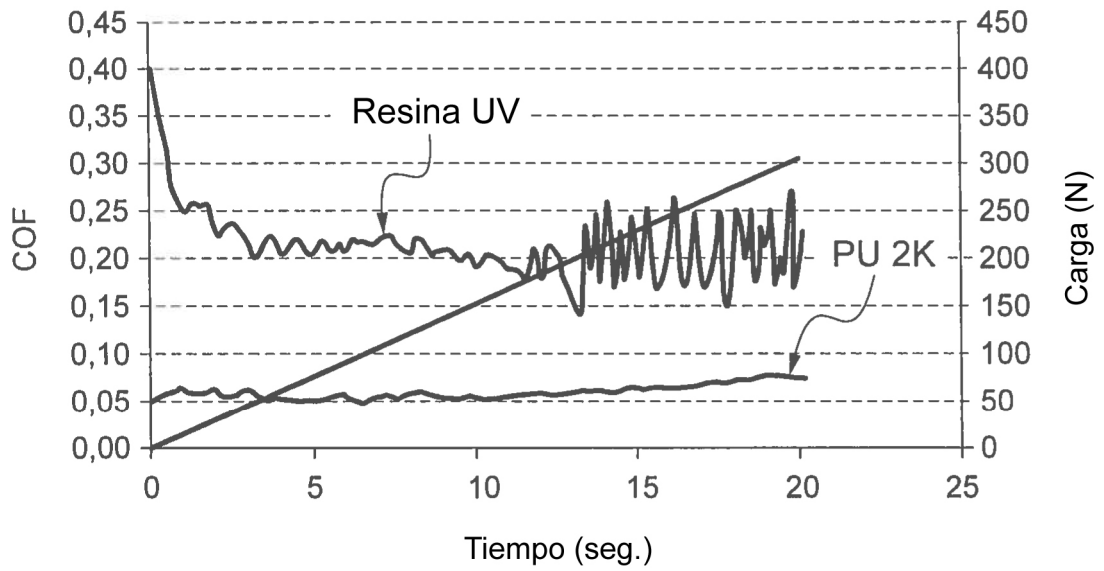


Fig.8

