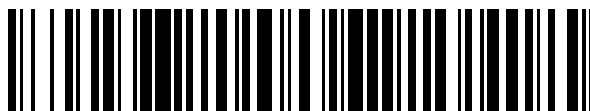


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 568**

51 Int. Cl.:

C09D 201/00 (2006.01)

B05D 3/06 (2006.01)

C09D 133/06 (2006.01)

C09D 4/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.07.2013 PCT/EP2013/064247**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.01.2014 WO14006181**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2013 E 13734101 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2870211**

54 Título: **Tubos para tuberías con revestimiento interno y procedimiento para aplicarlo**

30 Prioridad:

06.07.2012 EP 12175250

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.10.2016

73 Titular/es:

**ONDERZOEKSCENTRUM VOOR AANWENDING
VAN STAAL N.V. (100.0%)
Pres. J.F. Kennedylaan 3
9060 Zelzate, BE**

72 Inventor/es:

**LEGROS, PHILIPPE;
STONE, VINCENT, WILLIAM, MARCEL y
DIAZ GONZALES, EVA**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 587 568 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

Tubos para tuberías con revestimiento interno y procedimiento para aplicarlo

5 Campo de la invención

[0001] La presente invención está relacionada con un tubo para tuberías para el transporte de fluidos tales como gas natural, petróleo o agua a través de largas distancias, y con un recubrimiento aplicado a la superficie interior de dichos tubos. La invención se refiere a un tubo provisto de un revestimiento curado por irradiación ultravioleta (UV), y a un procedimiento para aplicar y curar dicho revestimiento.

Estado de la técnica

[0002] La fricción del revestimiento entre un fluido que fluye a través de un tubo y su pared interior, proporcionará una contribución importante a la caída de presión que surge a lo largo de la tubería. Esta caída de presión es el principal obstáculo para el transporte a grandes distancias de petróleo y gas líquido, como en el caso de las tuberías de transporte de gas, donde la distancia entre un compresor y un centro de distribución o una instalación de almacenamiento puede llegar a más de un millar kilómetros.

[0003] Los sistemas de una capa de recubrimiento con un espesor de 70-100 μm se aplican habitualmente en fábrica de forma interna en tubos de acero para tuberías de transporte que transportan fluidos no corrosivos (por ejemplo, gas natural seco), con el fin de reducir la caída de presión haciendo la pared interior más lisa. La reducción de la fricción de la pared dará lugar a varios beneficios económicos importantes tales como el aumento de la capacidad de la tubería a una presión dada, o bien, a una capacidad dada de la tubería, el diámetro menor de la tubería, la reducción de los costes de combustible y la reducción del número de estaciones de compresión. Un revestimiento interno con un acabado liso también proporcionará en estas aplicaciones una resistencia adicional deseada a la corrosión durante el transporte o el almacenamiento de campo de la tubería revestida y durante el uso de la tubería. Esto hará que la superficie interna sea más fácil de limpiar e inspeccionar. Las soldaduras circunferenciales realizadas durante la construcción de la tubería también se pueden recubrir internamente en el sitio en algunos casos. Esta operación tendrá poco impacto sobre la eficiencia hidráulica total, pero evitará la corrosión interna que de otro modo puede comenzar desde las áreas internas no recubiertas. Los sistemas de una o dos capas más gruesas se aplican en tuberías que transportan fluidos corrosivos (por ejemplo, de gas natural húmedo) cuando los requisitos sobre resistencia a la corrosión y resistencia a los productos químicos son más fuertes. En la actualidad, las químicas de revestimiento que se utilizan como revestimientos internos en tuberías son, en su mayoría, epoxi y/o fenólicos: revestimientos epoxi líquidos de dos componentes a base de disolventes, revestimientos epoxi líquidos de dos componentes sin disolventes, revestimientos epoxi de unión por fusión (revestimientos FBE), revestimientos de novolac epoxi, revestimientos fenólicos epoxi y revestimientos fenólicos.

[0004] Las tecnologías de revestimiento epoxi líquido a base de disolventes existentes adolecen de varios inconvenientes relacionados con el rendimiento y los procesos. Aunque se sabe que las reducciones más altas de la caída de presión se pueden conseguir con las rugosidades más bajas, las técnicas de revestimiento conocidas dan lugar a superficies internas que tienen una profundidad de rugosidad media típica (R_z) de más de 5 micras. Además, los revestimientos epoxi líquidos son sistemas de dos componentes que se aplican por pulverización y se curan a temperaturas reducidas con el fin de lograr una calidad de superficie aceptable. Se necesitan horas o días para lograr los recubrimientos curados finales. El uso de revestimientos epoxi líquidos hace que sea poco rentable para comprobar el rendimiento final de las soldaduras circunferenciales con revestimiento interno, sobre todo cuando el revestimiento interno tiene que aplicarse en barcasas en alta mar. El sistema a base de disolvente requiere medidas costosas para reducir la emisión de dichos disolventes.

[0005] Dado que los fluidos tienen que ser transportados desde/a regiones cada vez más remotas, los tubos revestidos se envían cada vez más a ubicaciones remotas y se almacenan en ambientes agresivos durante largos períodos de tiempo. Por tanto, las paredes internas de los tubos son sometidos a la corrosión interna durante el transporte y el almacenamiento. Por otra parte, los contaminantes ácidos en los fluidos transportados también plantean problemas de corrosión interna durante su uso.

[0006] La escasa resistencia al metanol también se cita a menudo como un gran inconveniente para los revestimientos epoxi a base de disolventes. El rendimiento de los revestimientos puede verse afectado cuando la tubería se seca antes de ponerla en uso. Además, el revestimiento puede rasparse con los contaminantes sólidos o las partículas, por ejemplo, generados a partir de zonas corroídas. La corrosión del impacto químico y la abrasión de

los sólidos aumenta la rugosidad de la superficie, reduciendo así la eficiencia hidráulica y sumándose a la caída de presión.

5 **[0007]** Por lo tanto es necesaria una técnica de recubrimiento basada en una composición libre de disolventes que se cure rápidamente y proporcione un mejor equilibrio global entre suavidad de la superficie, resistencia a la corrosión, resistencia a productos químicos tales como metanol y resistencia a la abrasión.

10 **[0008]** Los revestimientos epoxi líquidos de dos componentes sin disolvente pueden resolver algunos problemas técnicos: no contienen disolventes y algunos dan lugar a un revestimiento liso ($R_z < 5\mu\text{m}$). Sin embargo, el curado y el tiempo de empleo útil de estas composiciones siguen siendo problemáticas. Por lo tanto sigue siendo necesaria una composición de revestimiento de un solo componente que se pueda curar rápidamente y proporcione el equilibrio anteriormente mencionado entre suavidad de la superficie y resistencia a los productos químicos, tales como metanol, resistencia a la corrosión y resistencia a la abrasión.

15 **[0009]** WO 2010/140703 describe una junta roscada en tubos de acero para la industria petrolera, donde la superficie (exterior) de un perno y/o la superficie (interior) de una caja para una junta roscada se recubren con una composición fotocurable y la composición se cura por irradiación. El objeto de la junta tratada de este modo es asegurar una conexión estanca a los gases entre el perno y la caja. Esto se hace para evitar el uso de grasas compuestas. Evidentemente, la composición fotocurable curada no cubre la pared interna del tubo de acero, con lo
20 que no proporciona una superficie lisa y resistente.

[0010] WO96/06299 describe un procedimiento para el recubrimiento de la superficie interior de un cuerpo hueco. El proceso se puede utilizar en particular para el recubrimiento de tuberías de gas y agua, especialmente tuberías de aguas residuales y alcantarillas. El revestimiento está destinado a reparar daños en las tuberías,
25 rellenando las grietas y evitando la aparición de nuevas grietas. Los tubos se hacen generalmente de hormigón o cerámica, u otro material similar. Se debe proporcionar una tubería estanca a los gases y también un tubo que sea resistente a los compuestos corrosivos en las aguas residuales. El proceso comprende la introducción de una sonda de recubrimiento en el cuerpo hueco, la aplicación de un material curable en la superficie interior y el curado del material. El recubrimiento puede ser un revestimiento epoxi y de uretano. Sin embargo, también pueden ser
30 derivados de oligoméricos de ácido acrílico y metacrílico, que pueden ser curados y se reticulan por medio de radiación UV o haz de electrones. El espesor de cualquiera de los revestimientos es de 0,1 a 50 mm, preferiblemente de 1 a 25 mm. Esta aplicación no está relacionada con la suavidad de las tuberías. Además, el problema de la abrasión no se produce en estos tubos ya que los fluidos de alcantarillado tienden a fluir lentamente.

35 **[0011]** CN102079937 (XP002710327) se refiere a una pintura anti-fricción de curado ultravioleta en tubos de acero. El acrilato de epoxi y el acrilato de poliéster se usan en combinación como prepolímeros, y la resina de acrilato modificada con fosfato se utiliza como un promotor de adherencia. No describe el uso del pigmento rojo del óxido de hierro.

40 Resumen de la invención

[0012] Sorprendentemente se acaba de descubrir que los revestimientos curables por UV en tubos de tuberías proporcionan una superficie excelentemente lisa y flexible, que muestra además una buena resistencia a la abrasión, resistencia a la corrosión y resistencia a los productos químicos, tales como metanol, si los revestimientos
45 comprenden uno o más promotores de la adherencia.

[0013] La presente invención proporciona una alternativa para los sistemas de revestimiento actuales que no sufre al menos algunas de las desventajas descritas anteriormente. Sorprendentemente, se ha descubierto que la presencia de un promotor de la adherencia en el revestimiento proporciona tuberías con flexibilidad, además de
50 otras ventajas. A tal efecto, la invención está relacionada con los productos y procedimientos descritos en las reivindicaciones adjuntas. Además de proporcionar un procedimiento que se puede aplicar industrialmente para el recubrimiento de tubos completos antes de su instalación en un sistema de tuberías, la invención proporciona también una tecnología portátil para el recubrimiento de la superficie interior de los tubos después de la instalación de la tubería, dado que el curado requiere un período de tiempo muy corto, es decir, solo unos cuantos segundos.
55 Además no requiere el calentamiento del tubo, la composición puede ser libre de disolventes y, por lo tanto, se puede aplicar fácilmente en el lugar. Dependiendo de los componentes utilizados y del espesor del revestimiento aplicado, la invención proporciona soluciones de recubrimiento para el transporte de una pluralidad de fluidos: revestimientos resistentes a la corrosión para el transporte de fluidos químicamente agresivos, revestimientos que proporcionan una resistencia mínima al flujo para el transporte de fluidos no corrosivos.

[0014] La invención está igualmente relacionada con un material de revestimiento líquido curable por UV que tiene una composición que comprende o que consiste en los siguientes componentes o que consta de los siguientes componentes y siendo el resto agua o uno o más disolventes:

5

- * uno o más oligómeros, siendo resinas de (met)acrilato fotocurables,
- * uno o más monómeros de (met)acrilato,
- * uno o más promotores de la adherencia,
- * uno o más iniciadores de la fotopolimerización, y
- * pigmento rojo de óxido de hierro.

10

[0015] De acuerdo con una realización de dicho material de revestimiento:

- * dicho o dichos oligómeros son oligómeros funcionalizados, preferiblemente seleccionados entre el grupo que consiste en acrilatos epoxi, acrilatos de uretano y acrilatos de poliéster;
- * dicho o dichos monómeros se seleccionan entre el grupo que consiste en un monómero de (met)acrilato monofuncional y un monómero de (met)acrilato difuncional
- * dicho o dichos promotores de la adherencia se seleccionan de entre el grupo constituido por organosilanos, compuestos a base de tiol, organotitanatos, organocirconatos, circoaluminatos y (met)acrilatos, teniendo dichos (met)acrilatos un grupo fosfato.

15

20

[0016] Dicha composición puede comprender además:

- * partículas resistentes a la abrasión,
- * uno o más inhibidores de la corrosión,
- * uno o más diluyentes,
- * más pigmentos de color,
- * uno o más agentes de humectación y/o nivelación.

25

30

[0017] De acuerdo con una realización, dicho o dichos oligómeros comprenden una resina de acrilato de poliéster, una resina de acrilato de epoxi o una resina de acrilato de uretano que tiene una dureza y/o propiedades de mejora de la abrasión.

35

[0018] De acuerdo con una realización, dicho o dichos oligómeros comprenden al menos el 35% en masa de una resina de acrilato de uretano de mejora de la dureza y/o la abrasión o al menos el 35% en masa de una resina de acrilato de poliéster de mejora de la dureza y/o la abrasión.

40

[0019] De acuerdo con una realización, la composición del material de revestimiento comprende al menos el 20% en masa, preferiblemente al menos el 25% en masa de una dispersión de partículas coloidales en un monómero de (met)acrilato. Adecuadamente, la composición del revestimiento comprende al menos el 10% en masa de las partículas coloidales dispersadas en el monómero de (met)acrilato. En la memoria descriptiva por (met)acrilato se entiende acrilato y/o metacrilato. En particular, la presente invención se define por las presentes reivindicaciones.

45 Breve descripción de las figuras

[0020]

La figura 1 es una vista en 3D de una instalación de curado UV adecuada para la aplicación del procedimiento de la invención.

50

La figura 2 muestra una vista frontal y lateral de la instalación de la figura 1.

La figura 3 muestra un detalle de la instalación de las figuras 1 y 2.

55

Descripción detallada de la invención

[0021] La invención se refiere a lo siguiente:

* un tubo para una instalación de tubería, provisto de un revestimiento curado UV,

* un procedimiento para aplicar una capa de un material de revestimiento líquido curable por UV en la superficie interna de un tubo para una instalación de tubería, y para el curado del material de revestimiento, formando de ese modo un revestimiento curado UV,

5 * un material de revestimiento líquido curable por UV de una composición dada, adecuado para su uso en la superficie interior de un tubo para tuberías.

[0022] El tubo es apropiado para las tuberías. Esto implica que el tubo se hace generalmente de un metal, preferiblemente de acero. Por lo tanto, el tubo es preferiblemente un tubo de acero. Por acero se entiende una
10 aleación que comprende hierro y carbono. En el acero de baja aleación puede estar presente una variedad de otros elementos en una cantidad del 1 al 8% en peso, en base a la composición total del acero. Dichos elementos incluyen manganeso y silicio. Otros componentes de la aleación incluyen boro, vanadio, níquel, cromo, molibdeno. Menos comunes son aluminio, cobalto, cobre, cerio, niobio, titanio, tungsteno, estaño, zinc, plomo y circonio. El acero de alta aleación contiene más del 8% en peso de otros elementos. El principal ejemplo de acero de alta aleación es el
15 acero inoxidable, que comprende grandes cantidades de cromo y níquel. La presente invención es especialmente adecuada para el acero de baja aleación.

[0023] Según el procedimiento de la invención, un tubo que es adecuado para su uso en un sistema de tuberías está provisto de una capa de un material de revestimiento líquido curable por UV en su superficie interior,
20 preferiblemente pulverizando el material de revestimiento sobre la superficie. De acuerdo con una realización preferida, dicho material tiene una composición que comprende los siguientes componentes, donde la invención también se relaciona con una composición de revestimiento que comprende dichos componentes:

* Uno o más oligómeros, siendo resinas de (met)acrilato fotocurables. Estos oligómeros son oligómeros preferiblemente funcionalizados. Tales oligómeros funcionalizados pueden seleccionarse entre el grupo que
25 consiste en acrilatos epoxi, acrilatos de uretano y acrilatos de poliéster. Estos pueden ser oligómeros que mejoran la adherencia del revestimiento y protegen contra la corrosión (en lo sucesivo denominados "oligómeros de adherencia/corrosión"). Este último tipo de oligómero puede ser un oligómero de acrilato epoxi, como el producto comercial Ebecryl® 3300 de Allnex, o CN® UVE 151MM70 de Sartomer.
30 Posiblemente en combinación con un oligómero de adherencia/corrosión, se puede aplicar un oligómero que aumenta la dureza y/o la resistencia a la abrasión del recubrimiento (en adelante llamado "oligómero de dureza/abrasión"). Este último puede ser un oligómero de acrilato de poliéster como el CN® 2609 de Sartomer, o puede ser un oligómero de acrilato de uretano, como el CN® 9761A75 de Sartomer.

* Uno o más monómeros de (met)acrilato, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en un
35 monómero de (met)acrilato monofuncional y un monómero de (met)acrilato difuncional. Se pueden utilizar monómeros que tengan un efecto de dilución (por ejemplo, DPGDA - diacrilato de glicol dipropileno o TPGDA - diacrilato de glicol tripropilenglicol), un efecto de mejora de la adherencia y de protección de la corrosión (por ejemplo, acrilato formal trimetilopropano cíclico (en adelante CTFA), como el producto comercial Sr®531 de Sartomer), o un efecto de mejora de la dureza y/o de protección de la corrosión, como el diacrilato de
40 dimetanol triciclohexano (en adelante DCPDA) (por ejemplo, el Sr® 833S de Sartomer), o un efecto de mejora de la adherencia y/o la flexibilidad (por ejemplo, acrilato de fenol etoxilado, como el producto comercial Ebecryl® 110 de Allnex),

* Uno o más promotores de la adherencia curables por radiación UV o compatible con UV. Los promotores de la adherencia útiles en esta invención son conocidos como silanos funcionales del alqueno, que tiene un
45 resto orgánico no saturado unido al átomo de silicona, por ejemplo un grupo no saturado acrílico, vinilo, alilo, metalilo, propenilo, hexenilo, etinilo, butadienilo, hexadienilo, ciclopentenilo, ciclopentadienilo, ciclohexenilo, vinilciclohexiletilo, divinilciclohexiletilo, norbornenilo, vinilfenilo o estirilo. Otros compuestos organometálicos funcionales de alqueno incluyen titanatos, tales como titanatos de vinilalquilo, circonatos, diacrilato de zinc y
50 dimetacrilatos de zinc. Se prefieren los compuestos que contienen fósforo con mono-ésteres de ácido fosfínico, mono- y diésteres de ácidos fosfónico y fosfórico que tienen una unidad acrílica no saturada. Los promotores de adherencia contienen preferiblemente dos grupos de polímeros reactivos diferentes, tales como grupos no saturados y de silano, grupos no saturados e hidroxilo, grupos no saturados y ácidos, y grupos no saturados y de isocianato. Se prefiere la insaturación acrílica.

[0024] Son representativos de los promotores de adherencia que contienen fósforo reactivo el ácido fosfórico; el 2-metacrililoioxietil fosfato; el bis-(2-metacrililoioxietil) fosfato; el 2-acrililoioxietil fosfato; el bis-(2-acrililoioxietil) fosfato; el metil-(2-metacrililoioxietil) fosfato; el etil metacrililoioxietil fosfato; el metil acrililoioxietil fosfato; el etil acrililoioxietil fosfato; el propil acrililoioxietil fosfato, el isobutilo acrililoioxietil fosfato, el etilhexilo acrililoioxietil fosfato, el halopropilo acrililoioxietil fosfato, el haloisobutilo acrililoioxietil fosfato o el haloetilhexilo acrililoioxietil fosfato, el ácido

vinil fosfónico, el ácido ciclohexeno-3-fosfónico; el ácido [alfa]-hidroxibuteno-2 fosfónico, el ácido 1-hidroxi-1-fenilmetano-1,1-difosfónico, el ácido 1-hidroxi-1-metil-1-difosfónico, el ácido 1-amino-1 fenil-1,1-difosfónico, el ácido 3-amino-1-hidroxiopropano-1,1-disfosfónico, el ácido amino-tris(metilenfosfónico), el ácido gamma-amino-propilfosfónico, el ácido gamma-glicidoxipropilfosfónico, el ácido fosfórico-mono-2-aminoetil éster, el ácido fosfónico alilo, el ácido fosfínico alilo, el ácido fosfínico [beta] -metacrililoiloxietil el ácido dialilfosfínico y el ácido fosfínico metacrililoiloxietil alilo. Un promotor de la adherencia preferido es el fosfato de 2-hidroxietilo.

[0025] Esto puede ser por ejemplo el fosfato de metacrilato de hidroxietilo, como Ebecryl® 168 de Allnex. Otro ejemplo es el éster de ácido trifuncional, que comprende unidades de acrilato en un grupo fosfato, comercializado como Sr® 9051 de Sartomer.

* Uno o más iniciadores de la fotopolimerización. Un iniciador de fotopolimerización adecuado incluye alfa hidroxilo cetona, como 2-hidroxi-2-metil-1-fenil propanona (HDMAP, comercializado como Darocur® 1173 de la firma BASF o Additol® HDMAP de Allnex), óxido de acil fosfina, como óxido de fosfina difenilo 2,4,6-trimetilbenzoi (comercializado como Additol® TPO de Allnex), benzofenona y derivados de los mismos, cetosulfonas, como 1- [4- [(4-benzoilfenil) tio]fenil]-2-metil-2-[(4-metilfenil)sulfonil]-1-propanona (comercializado como Esacure® 1001 M de Lamberti). El tipo de iniciador de fotopolimerización puede depender de algunos de los otros componentes o de los componentes añadidos, además de dichos componentes. Por ejemplo, el tipo de iniciador de fotopolimerización puede depender de la presencia de pigmentos que podrían absorber la misma longitud de onda que un iniciador de la fotopolimerización particular: en ese caso se tiene que introducir otro iniciador de la fotopolimerización que absorba en otro rango de longitudes de onda del espectro UV.

[0026] La composición del material de revestimiento como se describe anteriormente puede comprender:

- * entre un 10 y un 60% en masa de dicha o dichas resinas de met(acrilato) fotocurables,
- * entre un 5 y un 70% en masa de dicho o dichos monómeros de (met)acrilato,
- * entre un 1 y un 10% en masa de dicho o dichos promotores de la adherencia, y
- * entre un 1 y un 10% en masa de dicho o dichos iniciadores de la fotopolimerización.

[0027] De acuerdo con una realización preferida, el uso de al menos el 35% en masa de un oligómero de dureza/abrasión de tipo uretano o al menos el 35% en masa de un oligómero de dureza/abrasión de tipo poliéster da lugar a características superiores de abrasión y dureza del revestimiento curado. Un ejemplo de una resina de poliéster de dureza/ abrasión es CN® 2634. Un ejemplo de una resina de uretano de dureza/ abrasión es CN® 9761A75.

[0028] De acuerdo con una realización del procedimiento y el material de revestimiento de la invención, la composición del material de recubrimiento está formada por los componentes descritos anteriormente, o por dichos componentes y un resto que sea agua y/o uno o varios disolventes.

[0029] De acuerdo con una realización, además de los componentes anteriores, se pueden añadir componentes adicionales a la composición del material de revestimiento, en particular, uno o más de los siguientes:

- * Al menos una dispersión de partículas coloidales en un monómero de (met)acrilato. Esto puede ser una dispersión de partículas de sílice en un monómero de (met)acrilato, como una dispersión de partículas de SiO₂ (por ejemplo, 50% en masa) en CTFA (disponible como Nanocryl® C130 de Evonik), o una dispersión de partículas de SiO₂ (por ejemplo, del 35 al 65% en peso) en tetraacrilato de pentaeritritol alcoxilado (disponible como Nanocryl® C165 de Evonik) o diacrilato de neopentilglicol alquilado. Los restos en la alcoxilación son etoxi o propoxi y el número de grupos alcoxi puede variar de 1 a 15;
- * Uno o más inhibidores de la corrosión seleccionados preferiblemente entre pigmentos anticorrosivos de fosfato, sílice de intercambio de iones de calcio, sales metálicas de compuestos nitro orgánicos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de inhibidores de la corrosión comerciales incluyen hidrato de silicato de polifosfato de aluminio de calcio, hidrato de polifosfato de aluminio estroncio (por ejemplo Novinox® PAS de SNCZ), hidrato de ortofosfato de molibdeno de aluminio zinc orgánico modificado, hidrato de ortofosfato de aluminio zinc, hidrato de silicato de ortofosfato de aluminio estroncio calcio zinc, hidrato de ortofosfato de molibdeno zinc básico, hidrato de ortofosfato aluminio zinc, hidrato de ortofosfato de zinc básico modificado, sal de zinc de ácido ftálico, gel de sílice modificado de calcio, fosfato de zinc modificado, hidrato de polifosfato de aluminio magnesio, hidrato de polifosfato de aluminio estroncio, fosfato alcalinotérrico, hidrato de polifosfato de aluminio zinc, fosfosilicato de estroncio calcio zinc, ortofosfato de zinc

básico orgánicamente modificado, pigmentos anticorrosivos a base de sílice, molibdato-fosfato de zinc, hidrato de fosfatos de zinc de hierro, ortofosfato de aluminio y zinc hidratados, tetrahidrato de ortofosfato de zinc básico, cromato de estroncio, cromato de zinc, cromato de potasio zinc, tetraoxocromato de zinc.

5 **[0030]** Este inhibidor de la corrosión puede ser hidrato de silicato de ortofosfato de aluminio estroncio calcio zinc, por ejemplo, donde el Zn está presente en una cantidad del 30- 40% en peso como ZnO, Ca en una cantidad del 10 a 20% en peso como CaO, Sr en una cantidad del 2 a 10% en peso como SrO y fósforo en una cantidad del 15 a 20 % en peso como P₂O₅ y Si en una cantidad del 10 a 20% en peso como SiO₂ (disponible por ejemplo como el producto Heucophos®ZCP de Heubach), o un hidrato de ortofosfato de molibdeno aluminio zinc orgánico
10 modificado, que incluye Zn en una cantidad del 50 - 65% en peso como ZnO, Al en una cantidad del 0,5 al 5% en peso como Al₂O₃, Mo en una cantidad del 0,1 al 1,5% en peso como MoO₃, y fósforo en una cantidad del 20 al 30% en peso como P₂O₅, (disponible como Heucophos ® ZAM de Heubach), todos los porcentajes basados en el peso total de la composición libre de agua seca, o zinc-5-nitroisofalato (por ejemplo Heucorin® RZ de Heubach).

15 * Uno o más diluyentes, por ejemplo, un talco microcristalino, es decir, talco con un tamaño de partícula inferior a 30 micras, preferentemente, con un tamaño medio de partícula de 1 a 10 micras. Un ejemplo comercial es Mistron® Monomix G de Imerys Talc,
* óxido de hierro (rojo), tales como Bayferrox® 130M de Lanxess, u óxido de hierro y más pigmentos de color,
* Uno o más agentes para mejorar la humedad y/o de nivelación (mejorando este último la lisura del
20 recubrimiento); un agente de nivelación adecuado es una solución de un poliéster acrílico modificado funcional de poli-dimetil-siloxano en diacrilato de glicol 2-neopentil propoxilado. Este producto presenta una mejora controlada de la capacidad de deslizamiento y permite el ajuste fácil del deslizamiento superficial. Mejora la nivelación, la humectación del soporte y la orientación de los agentes de alisado. Tiene funcionalidad acrílico y está preferiblemente libre de otros disolventes. Un ejemplo comercial de la misma es
25 BYK® UV-3570 de BYK.

[0031] Una realización preferida de la composición del material de revestimiento incluye al menos un 20% en masa, preferiblemente al menos un 25% en masa de una dispersión de partículas coloidales (preferiblemente partículas de sílice) en el monómero de (met)acrilato, que proporciona mayor dureza y resistencia a la abrasión.
30

[0032] El procedimiento de la invención comprende las etapas de:

* aplicación de una capa de un material de recubrimiento líquido curable por UV, preferiblemente una capa de cualquiera de las composiciones de material de recubrimiento líquido descritos anteriormente sobre la
35 superficie interior de un tubo,
* curación de dicha capa mediante la irradiación de la misma con luz UV.

[0033] El espesor de la capa después del curado está preferiblemente entre 20 micras y 120 micras, más preferiblemente entre 25 micras y 80 micras o, incluso más preferiblemente entre 30 micras y 60 micras. Se encontró
40 que el procedimiento y la composición del material de revestimiento de la invención permite obtener recubrimientos con buenas características, en términos de dureza y resistencia a la abrasión, con un espesor de alrededor de 30 micras.

[0034] La etapa de aplicación del recubrimiento puede tener lugar mediante la pulverización del material
45 sobre la superficie, utilizando un equipo conocido como pulverización sin aire, con una pistola de pulverización que se mueve linealmente y posiblemente gira montada en el interior del tubo. La velocidad lineal típica de la pistola de pulverización es de 3 m/min. Algunas formulaciones UV podrían ser sensibles a la cizalla y la humedad. Por esta razón, se podrían utilizar bombas de pistón específicas (como las bombas de fuelle desarrollados por Graco). Estas bombas se combinan la acción suave de la bomba de fuelle con una reducción de la exposición al medio ambiente
50 externo.

[0035] Dependiendo de la viscosidad y el espesor que deba aplicarse, el material de recubrimiento líquido se puede calentar a una temperatura moderada (<80°C) antes y durante la pulverización, por ejemplo, a una temperatura entre 40 y 60 °C, con el fin de facilitar la aplicación del recubrimiento sobre la superficie. También es
55 factible precalentar la superficie interna del tubo a una temperatura de 40 a 60°C antes de aplicar el material de revestimiento. Este rango de temperatura también se puede alcanzar durante o después de los pre-tratamientos de superficie que se mencionan en esta aplicación. El calentamiento es beneficioso para obtener una rugosidad baja de la superficie del recubrimiento (que es una propiedad beneficiosa para mejorar el flujo). Se pueden utilizar otras tecnologías de pulverización, tales como la pulverización electrostática, en particular, si el revestimiento no es

demasiado grueso, por ejemplo en el caso de los sistemas de capas múltiples (ver abajo).

[0036] Además de la pulverización, el material de revestimiento se puede aplicar mediante cualquier otra técnica adecuada, como mediante el uso de rodillos o cepillos, siendo adecuados los dos últimos principalmente para la aplicación local del revestimiento (por ejemplo, en las instalaciones).

[0037] Después de la aplicación de la mezcla de revestimiento curable UV, la etapa de curado se realiza preferiblemente mediante la introducción de una o más lámparas UV dentro de la tubería con la ayuda de una estructura de soporte, por ejemplo, un carril. Las lámparas UV se colocan a una distancia adecuada de la superficie con el fin de permitir a un curado eficaz. Con el fin de no dañar la superficie, no se permite el contacto entre las lámparas o cualquier otro elemento de la estructura de soporte de las mismas, y la capa de revestimiento húmeda aplicada sobre la superficie interna. La etapa de curado de acuerdo con la invención se lleva a cabo mediante la rotación del tubo alrededor de su eje central, mientras que las lámparas se mueven con respecto al tubo en la dirección longitudinal del mismo. De acuerdo con una realización, la rotación y el movimiento longitudinal se llevan a cabo a una velocidad constante. El valor de la velocidad se puede elegir de acuerdo con el tipo de composición de revestimiento que se utiliza, el tamaño del tubo, el tamaño y número de las lámparas. Como alternativa, las lámparas pueden moverse linealmente a lo largo del eje central del tubo, mientras se hace girar alrededor de dicho eje, permaneciendo el tubo estacionario o con el tubo girando igualmente alrededor de su eje central.

[0038] La figura 1 ilustra un ejemplo de instalación de curado adecuada para la aplicación del procedimiento de la invención a tubos con diámetros internos suficientemente grandes (ID) (por ejemplo, ID > 50 cm). Dos lámparas UV 1 están montadas en un carril 2, estando este dispuesto concéntricamente con respecto al tubo 3 que ha recibido una capa de revestimiento curable por radiación UV en su superficie interior. Las lámparas UV están hechas de una bombilla de UV (ver más abajo) y un reflector, ambos encerrados en una carcasa. El reflector está presente para enfocar los rayos UV emitidos por la bombilla. Como la bombilla generará algo de radiación infrarroja, se generará algo de calor durante el funcionamiento. Si bien parte de este calor puede ser beneficioso para el desarrollo del rendimiento del recubrimiento, la generación de calor excesivo puede conducir a temperaturas que pueden tener un impacto perjudicial sobre la eficiencia y la vida útil de la bombilla. Preferiblemente, se sopla aire o se hace circular agua dentro de la carcasa de la lámpara con el fin de mantener la temperatura interna por debajo de niveles razonables (por ejemplo < 80°C).

[0039] Las lámparas están dispuestas para desplazarse a lo largo de la dirección longitudinal del carril. El tubo está montado de manera que pueda girar alrededor de su eje longitudinal central, es decir, coincidiendo con el carril. Las cubiertas de la lámpara tienen forma de recintos rectangulares con superficies emisoras 4 dispuestas a una distancia adecuada de la superficie a curada. Las figuras 2 y 3 muestran más vistas y un detalle de la instalación. Las dimensiones que se muestran en los dibujos se dan puramente a modo de ejemplo. La longitud de la tubería es de 12 m, con un diámetro interno de 100 cm. Las carcasas de la lámpara son de 100 cm de largo, medidas en la dirección longitudinal del tubo, de 15 cm de ancho en la dirección perpendicular a la misma, y 40 cm de ancho, medido en la dirección radial. La distancia entre la superficie emisora 4 de las lámparas y la superficie a curar es de aproximadamente 50 mm, medida en dicha dirección radial. Para diámetros de tubo internos más pequeños o más grandes de 100 cm, puede ser necesario ajustar las dimensiones de las cubiertas de la lámpara. Con el fin de procesar tubos con diámetros internos más grandes (por ejemplo, ID > 130 cm), la carcasa de la lámpara, por ejemplo, se coloca sobre pedestales regulables en altura fijados al carril con el fin de mantener la distancia necesaria entre la superficie emisora 4 y la superficie a curar.

[0040] Cuando es necesario procesar tubos con diámetros internos más pequeños (por ejemplo, ID < 50 cm), no puede haber espacio disponible para un reflector y una carcasa. En este caso, el carril puede equiparse con bombillas UV líquidas enfriadas. Estas bombillas disponibles en el mercado están hechas con una envoltura de cuarzo de doble pared en la que se hace circular un líquido (por ejemplo agua) para mantener la temperatura por debajo de un umbral dado. Debido a que parte de la radiación UV será absorbida por la envoltura de cuarzo, en este caso será necesario utilizar lámparas UV de mayor potencia para lograr un curado eficiente.

[0041] Curar la composición del revestimiento aplicado en un tubo puede tener lugar girando simultáneamente el tubo y moviendo las lámparas en la dirección longitudinal (por ejemplo, velocidad de rotación 3 m/min medida en la superficie interior del tubo en combinación con una velocidad lineal adecuada de las lámparas). Posiblemente las lámparas se mantienen en una posición dada, mientras que el tubo gira una vez, de este modo una porción se cura una parte de la superficie correspondiente a la longitud de las lámparas. Después, las lámparas se mueven a la siguiente parte y el proceso se repite (es decir, paso a paso de curado).

[0042] Una vez que se cura toda la superficie interna de un tubo, puede ser preferible apagar las lámparas UV durante el revestimiento del tubo antes de retirarlas del tubo y empezar el curado de la superficie interna de otro tubo. Esto reducirá el consumo de energía eléctrica necesaria para alimentar las lámparas y evitar la exposición del operador a la radiación ultravioleta. Con los sistemas convencionales, apagar y encender cada vez las lámparas UV produciría un impacto negativo en la vida útil de la bombilla. Este modo de operación también podría afectar al rendimiento de la línea de revestimiento de la tubería debido al tiempo necesario para llegar a la radiación UV completa después de que la lámpara se hubiera apagado completamente. Este tiempo se denomina "tiempo de arranque en caliente" y es típicamente del orden de 2 a 10 minutos. Para tuberías con diámetros internos suficientemente grandes, la solución preferida será el uso de un sistema de obturación que pueda "abrir" mecánicamente durante el funcionamiento y "cerrar" durante los tiempos de procesamiento de inactividad. Cuando el sistema obturador está cerrado, el nivel de potencia de las lámparas se reduce a, por ejemplo, 1/3 de la potencia total. Además de evitar la exposición a la radiación ultravioleta para el operador, de este modo se puede reducir el consumo de energía eléctrica sin afectar a la vida útil de la bombilla. Para los tubos con diámetros internos más pequeños, por lo general no habrá espacio disponible para un sistema de obturación. La solución preferida será el apagado en los sistemas de lámparas UV disponibles comercialmente que requieren tiempos más cortos de encendido en caliente, como la unidad de emisión ultravioleta de inicio rápido descrita en US 5.298.837. Estos sistemas de inicio rápido, disponible en el mercado como el de Kühnast Strahlungs Technik, utilizan bombillas de arco de paredes dobles o sencillas, e incorporan dichas bombillas en un circuito electrónico, de manera que se pueden lograr tiempos de reinicio en caliente de 1-2 segundos.

[0043] Se puede utilizar cualquier bombilla UV adecuada conocida en la técnica en el procedimiento de la invención. En términos de longitudes de onda, la gama ultravioleta es desde 200 nm a 450 nm. El UVC (200 a 280 nm) se compone de ondas cortas, buenas para el curado de la superficie, mejorando de este modo la resistencia a los arañazos y a la contaminación química. El UVB (280-320 nm) se compone de ondas medias y contribuye al curado masivo. El UVA (300-390 nm) se compone de ondas largas y se adentra en el revestimiento, incluso cuando se pigmenta el revestimiento. El UVV (390-450 nm) se compone de ondas muy largas y se adentra más profundamente en el revestimiento, incluso cuando el revestimiento es grueso y está pigmentado en blanco.

[0044] Aunque se puede utilizar cualquiera de las bombillas de arco o de microondas, se preferirán las bombillas de arco, debido a su menor coste y a la huella espacial típicamente más pequeña. Esta última característica es especialmente beneficiosa cuando es necesario procesar tubos con diámetros internos más pequeños. Una bombilla de arco es un tubo de cuarzo, lleno de un gas inerte (argón o xenón) y otros materiales de relleno y dos electrodos, uno en cada extremo, que están conectados a una fuente de alimentación adecuada que puede situarse fuera del tubo. El espectro más habitual de la bombilla es el espectro de mercurio, también conocido como espectro "H". Este se produce mediante el uso exclusivo del mercurio como material de relleno de la bombilla. A temperatura ambiente, el mercurio está en el estado líquido. Cuando un arco se aplica a los electrodos, el gas inerte cerrado se ioniza y la temperatura de la bombilla se eleva provocando la evaporación del mercurio. La descarga eléctrica a través del vapor de mercurio produce un plasma de mercurio que descarga la radiación electromagnética. Es posible utilizar bombillas UV dopadas con aditivos, por ejemplo hierro (bombilla D) o galio (bombilla V). La bombilla D tiene una salida fuerte en el rango de 350-400 nm y la bombilla V una salida muy eficiente en el rango de 400-450 nm.

[0045] Ninguna bombilla produce todo el rango UV de manera eficiente. La razón principal para la selección de una bombilla específica es su capacidad para generar longitudes de onda adecuadas necesarias para activar el iniciador de la fotopolimerización incluso en el caso de revestimientos gruesos y en presencia de pigmentos que absorben la luz UV.

[0046] Los espectros más comúnmente utilizados son los siguientes:

- 50 * Espectro de lámpara de bombilla UV de mercurio ("H"): Esta es la lámpara de curado UV de propósito general con una salida fuerte en el UVC (200-280 nm) y el UVB (280-320 nm). Se utiliza normalmente para el curado de las tintas litográficas y barnices.
- * Espectro de bombilla UV de hierro ("D"): Con un porcentaje mucho más alto de su salida en el UVA (320-400 nm), esta lámpara se utiliza cuando se requiere una penetración más profunda. Las aplicaciones incluyen revestimientos pigmentados gruesos y capas transparentes muy gruesas.
- 55 * Espectro de bombilla UV de galio ("V"): La fuerte salida en la región violeta del espectro visible (400-420 nm) hace que esta lámpara sea muy adecuada para el curado de revestimientos pigmentados blancos.

[0047] El curado puede tener lugar en un solo paso (una exposición a una sola lámpara UV), o en varios

pasos (varias exposiciones seguidas a la misma lámpara UV o a una de otro tipo). Por ejemplo, una formulación de revestimiento que contiene un pigmento puede requerir una primera etapa de curado con una lámpara D (UVA alto, por lo tanto, una buena penetración en la capa), seguido de un segundo paso con una lámpara H (curado de superficie para asegurar una buena calidad de la superficie de recubrimiento en términos de dureza y resistencia a la abrasión).

[0048] El procedimiento puede aplicarse en la superficie interior de acero de un tubo sin recubrimiento, pero también se puede aplicar en un tubo previamente revestido. Por ejemplo, los tubos que han recibido un revestimiento sin disolvente o con un disolvente epoxi pueden estar provistos de un revestimiento adicional curado UV de acuerdo con la invención, con el fin de mejorar ciertas características, por ejemplo la dureza o la suavidad de la superficie.

[0049] Los tubos pueden someterse a un pre-tratamiento (limpieza y/o tratamiento de conversión) antes de la aplicación del recubrimiento. Esto puede ser una limpieza de acuerdo con los procedimientos conocidos, por ejemplo, un desengrasado con disolventes o con una solución alcalina seguido de un lavado con agua y un secado con aire comprimido. Posiblemente este ciclo de limpieza puede estar seguido por un tratamiento de precalentamiento a una temperatura de, por ejemplo, 40°C.

[0050] En lugar de la limpieza o antes o después de ella y posiblemente del pre-tratamiento de calentamiento, se puede aplicar un pre-tratamiento de un chorro de arena de acuerdo con los estándares conocidos (por ejemplo la norma ISO 8501-1:2007). Posiblemente este granallado puede realizarse después del pre-calentamiento de la superficie a una temperatura de por ejemplo 50°C.

[0051] De acuerdo con una realización específica del procedimiento de la invención, se aplica el recubrimiento en varias secuencias de la aplicación (preferiblemente pulverización) una capa de material de revestimiento líquido de curado UV y curando dicho material con radiación UV, aplicando cada capa (excepto la primera) sobre el recubrimiento aplicado anteriormente. De acuerdo con una realización, se aplica una primera capa de composición de material de recubrimiento líquido a la superficie interior del tubo y se cura, siguiendo una o más secuencias de pulverización/curado, comprendiendo dicha composición del primer material de revestimiento al menos los siguientes componentes, o consistiendo en los siguientes componentes, o consistiendo en los siguientes componentes siendo el resto agua y/o uno o más disolventes:

- uno o varios oligómeros de adherencia/corrosión (por ejemplo, acrilatos de base epoxídica),
- uno o más monómeros que tengan un efecto de dilución y/o un efecto de mejora de la adherencia (por ejemplo DPGDA),
- uno o más promotores de adherencia (por ejemplo Ebecryl® 168),
- uno o más iniciadores de la fotopolimerización, (por ejemplo, Darocur® 1173).

[0052] De acuerdo con una realización, a la primera secuencia de pulverización/curado le sigue una secuencia de pulverización/curado adicional, la segunda composición de material de recubrimiento de la segunda capa comprende al menos los siguientes componentes, o consta de los siguientes componentes, o consiste en los siguientes componentes y un resto que es agua y/o uno o varios disolventes:

- uno o más oligómeros de dureza/abrasión (por ejemplo CN® 2634 o 9761 CN® A75),
- uno o más monómeros con efecto de dilución y/o mejora de la dureza (por ejemplo Sr® 833S),
- uno o más iniciadores de la fotopolimerización, (por ejemplo, Darocur®1173).

[0053] Los componentes adicionales que pueden añadirse a la primera composición de material de revestimiento son uno o más de los siguientes:

- uno o más inhibidores de la corrosión,
- uno o más diluyentes,
- más pigmentos,
- uno o más agentes humectantes.

[0054] Los componentes adicionales que pueden añadirse a la segunda composición de revestimiento son:

- una o más dispersiones de partículas coloidales en un monómero de (met)acrilato, por ejemplo, Nanocryl,

- uno o más agentes de nivelación.

[0055] El procedimiento de múltiples etapas permite optimizar las características del revestimiento, eligiendo los componentes para cada capa. Por ejemplo, los promotores de la adherencia se aplican sólo en la primera capa, mientras que los componentes de mejora de la dureza se aplican sólo en la segunda capa. En el procedimiento de dos pasos, las capas individuales pueden ser más delgadas que el espesor de la capa en el procedimiento de un solo paso. La primera y la segunda capa pueden ser de entre 10 y 60 micras, más preferiblemente entre 20 y 40 micras. La aplicación de capas más finas es beneficiosa para tener un curado mejor y más rápido. En lugar de utilizar 2 lámparas diferentes (por ejemplo H y D) para curar el revestimiento, sólo se puede utilizar una para cada capa.

[0056] La primera capa puede estar pigmentada (por ejemplo, en rojo) y contener los inhibidores de la corrosión necesarios. Al utilizar el iniciador correcto de la fotopolimerización (también denominado fotoiniciador) para la composición pigmentada y una lámpara D o V (salida UV A fuerte), la capa pigmentada de adherencia (imprimación) se curará bien. La segunda capa puede contener entonces los ingredientes necesarios para impulsar la resistencia química, a los arañazos y a la abrasión. La segunda capa se puede curar fácilmente mediante el uso de, por ejemplo, una lámpara de mercurio convencional (lámpara H).

[0057] La invención se refiere a un tubo provisto de un revestimiento curado por UV, que puede obtenerse por el procedimiento de la invención. De acuerdo con la realización preferida, este tubo se caracteriza por su composición de revestimiento, que comprende al menos los siguientes componentes, o que consta de los siguientes componentes, o que consta de los siguientes componentes y las impurezas inevitables:

*uno o más oligómeros, siendo resinas de (met)acrilato fotocurables. Estos oligómeros pueden ser oligómeros funcionalizados, posiblemente seleccionados entre el grupo que consiste en acrilatos epoxi, acrilatos de uretano y acrilatos de poliéster

*uno o más monómeros de (met)acrilato. Estos monómeros se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en un monómero de (met)acrilato monofuncional y un monómero de (met)acrilato difuncional,

*uno o más promotores de la adherencia. De acuerdo con una realización, los promotores de la adherencia adecuados se seleccionan de entre el grupo constituido por organosilanos, compuestos a base de tiol, organotitanatos, organocirconatos, circoaluminatos y (met)acrilatos, teniendo dichos (met)acrilatos un grupo fosfato,

*uno o más iniciadores de la fotopolimerización.

[0058] Posiblemente, el recubrimiento comprende además al menos uno de los siguientes componentes:

*partículas resistentes a la abrasión, originadas por la dispersión de partículas coloidales contenidas en el material de revestimiento,

*uno o más inhibidores de la corrosión,

*uno o más diluyentes,

* más pigmentos de color,

*uno o más agentes de humectación y/o nivelación.

[0059] La composición del material de revestimiento como se describe anteriormente puede comprender:

*entre un 10 y un 60% en masa de dicha o dichas resinas de met(acrilato) fotocurables,

*entre un 5 y un 70% en masa de dicho o dichos monómeros de (met)acrilato,

*entre un 1 y un 10% en masa de dicho o dichos promotores de adherencia,

*entre un 1 y un 10% en masa de dicho o dichos iniciadores de la fotopolimerización.

[0060] De acuerdo con las realizaciones preferidas, el recubrimiento comprende una resina de poliéster o una resina de uretano que tiene propiedades de mejora de la abrasión y la dureza. En particular, dicho recubrimiento puede comprender al menos un 35% en masa de una resina de uretano de mejora de la abrasión y la dureza o al menos un 35% en masa de una resina de poliéster de mejora de la abrasión y la dureza.

[0061] El recubrimiento puede tener una estructura de varias capas, por ejemplo, una estructura de dos capas, con una capa inferior y una capa superior. De acuerdo con una realización, la capa inferior comprende al menos los siguientes componentes, o consiste en los siguientes componentes, o consiste de los siguientes componentes y las impurezas inevitables:

- 5 *uno o más oligómeros que tienen un efecto de resistencia a la corrosión y/o mejora de la adherencia,
 *uno o más monómeros que tienen un efecto de dilución y/o un efecto de mejora de la adherencia,
 *uno o más promotores de la adherencia,
 *uno o más fotoiniciadores

y la capa superior que comprende al menos uno de los siguientes componentes, o que consiste en los siguientes componentes, o que consiste en los siguientes componentes y las impurezas inevitables:

- 10 *uno o más oligómeros que tienen un efecto de dilución y/o un efecto de mejora de la abrasión,
 *uno o más monómeros que tienen un efecto de dilución y/o un efecto de mejora de la dureza,
 *uno o más fotoiniciadores.

15 **[0062]** De acuerdo con una realización, la capa inferior comprende adicionalmente al menos uno de los siguientes componentes:

- 20 *uno o más inhibidores de la corrosión,
 *uno o más diluyentes,
 *uno o más agentes humectantes.

[0063] La capa superior puede comprender además uno o varios de los siguientes componentes:

- 25 *partículas resistentes a la abrasión,
 *uno o más agentes de nivelación.

[0064] El espesor del revestimiento curado con UV en un tubo de acuerdo con la invención puede ser de entre 20 micras y 120 micras, más preferiblemente entre 25 micras y 80 micras o incluso más preferiblemente entre 30 micras y 60 micras.

30 Ejemplo 1

[0065] La tabla 1 es un ejemplo de una formulación de recubrimiento líquido de acuerdo con la invención.

Tabla 1

35

Tipo de componente	Componente	Contenido (% en masa)
Oligómero	Ebecryl® 3300 (epoxi)	31,6
Monómero	TPGDA (diluyente)	32,6
	Ebecryl® 110 (potenciador de la adherencia/flexibilidad)	10,9
Promotor de la adherencia	Ebecryl® 168	3
Fotoiniciador	Additol® TPO (curado transversal)	2
	Additol® HDMAP (curado superficial)	1
Extensor	Mistron® Monomix G	14,9
Inhibidor de la corrosión	Heucophos® ZCP	3,6
	Heucorin® RZ	0,4

[0066] Esta formulación se aplicó a una serie de paneles de ensayo de acero. Los paneles se sometieron a uno de los pre-tratamientos descritos anteriormente. El material de recubrimiento se pulverizó sobre las muestras a presiones de 0,5 a 0,7 bares.

40

[0067] Las muestras se curaron usando radiación UV. Parámetros para las lámparas: dos lámparas de Hg funcionando al 100%, 240 W/cm cada una, a la distancia focal óptima de 5,2 cm. La velocidad de la cinta transportadora era de 10 m/min. El espesor del revestimiento aplicado osciló entre 20 micras y 100 micras.

45 **[0068]** Se midieron los siguientes parámetros:

- rugosidad, medida en términos de profundidad de rugosidad media, Rz
- adherencia, medida de acuerdo con ISO 2409
- resistencia a la corrosión, medida mediante la prueba de pulverización de niebla salina, de acuerdo con API 5L2, apéndice B)
- 5 - dureza, medida mediante la prueba de Buchholz (ISO 2815)
- resistencia a la abrasión, medida siguiendo el estándar ASTM D968, procedimiento A. Se han llevado a cabo pruebas rápidas y comparativas adicionales por medio del chorro de arena a baja presión durante unos segundos.
- ensayo de flexión, de acuerdo con ASTM D 522: Procedimiento A. Mandril cónico
- 10 - resistencia a los productos químicos (metanol), medidos de acuerdo con API 5L2.

[0069] Todas las muestras mostraron un aspecto de la superficie lisa sin defectos visibles a la inspección visual. El valor Rz fue inferior a 3 micras para la mayoría de las muestras, excepto para las muestras con un espesor de revestimiento muy bajo (hasta 20 micras). Para los paneles de chorro de arena, el espesor debe ser superior (preferiblemente mayor a 40 micras) con el fin de llegar a Rz < 3µm. La propiedades de adherencia eran buenas para todas las muestras. La adherencia más alta se alcanzó para paneles de chorro de arena. El coeficiente de abrasión osciló entre 15 y 27, con mayor resistencia a la abrasión para un mayor espesor de la capa. Los resultados de dureza mostraron valores Buchholz entre 83 y 250. La resistencia al metanol era buena para todas las muestras.

20 **[0070]** La resistencia a la corrosión era mejor para espesores de recubrimiento más gruesos y para las muestras de chorro de arena, debido a la mejor adherencia. Todas las muestras pasaron con éxito la prueba de flexión, demostrando que el revestimiento de UV tenía suficiente flexibilidad.

[0071] Por tanto, estas pruebas demuestran que un revestimiento curado por UV de acuerdo con la invención es capaz de satisfacer los criterios requeridos para el uso en la superficie interior de los tubos para tuberías, en particular en términos de la rugosidad, la dureza y la resistencia a la corrosión. Sin embargo, la resistencia a la abrasión se podría mejorar todavía.
Ejemplo 2

30 **[0072]** Las tablas 2 y 3 resumen más resultados de una serie de muestras de ensayo S1 a S7 del recubrimiento (no probado en un tubo, sino sobre muestras planas de metal). La tabla 2 muestra la formulación de revestimiento aplicada a las muestras (todos los valores en % en masa). La tabla 3 muestra los resultados en términos de resistencia a la abrasión, dureza y flexibilidad del recubrimiento después del curado UV (valores entre 0 y 5, en base a resultados del ensayo de flexión). Las muestras S1 a S6 se sometieron a un único revestimiento/etapa de curado. La muestra 7 se sometió a un recubrimiento doble/etapa de curado.

Tabla 2

Tipo de componente	Componente	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7/1	S7/2
Oligómero	CN@UVE 151 MM70 (Epoxi		27	27			27	55	
	CN@2609 (potenciador de la dureza de poliéster)	40			20	20			
	CN@2634 (potenciador de la dureza de poliéster)		28	14	40				55
	CN@9761A75 (potenciador de la dureza de uretano					40			
Monómero	Sr@531 (CTFA)	50	35	35	30	30	35	35	
Promotor de la adherencia	Sir@9051	5	5	5	5	5	5	5	
Fotoiniciador	Darocur® 1173	5	5	5	5	5	5	5	5
Aditivo contra la abrasión	Nanocryl® C130			14			28		40

40

Tabla 3

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Grosor (µm)	30	30	30	30	30	30	30 (20+10)
Resistencia a la abrasión, pérdida de peso en la prueba de chorro de arena a 1 bar y 10s (mg) /	19,2 / 53	1,5 / 77	1,6 / nm	4,7 / nm	6,7 / nm	1,8 / 67	nm / 63

coeficiente de abrasión, prueba de chorro de arena							
Dureza (coeficiente de Buchholz)	69	60	73	112	118	130	77
Flexibilidad *(valor sobre mandril)	4	5	4	2	3	4	4
(nm = «no medido»)							
*: pérdida de adherencia después de la inspección visual reducido a una escala de 0 a 5, siendo 5 la menor pérdida (producto más flexible).							

[0073] Se puede observar que la resistencia a la abrasión para todas estas muestras es mejor que para la composición del ejemplo de la tabla 1. Por tanto, es claro que una elección particular de oligómero, que tenga propiedades de mejora de la abrasión, posiblemente en combinación con una dispersión de partículas coloidales, mejora la resistencia a la abrasión de una manera significativa. En términos de la dureza del recubrimiento, se puede ver que o bien la utilización de resinas de poliéster para mejorar la dureza o de resinas de uretano para mejorar la dureza a un nivel de al menos el 35% en masa es responsable del aumento de la dureza, manteniendo una buena resistencia a la abrasión. Alternativamente, en lugar de añadir oligómeros que mejoren la dureza, pasar del 14% en masa de Nanocryl®C130 al 28% en masa claramente da como resultado un aumento de la dureza. La última combinación (muestra 6) es mejor que las anteriores (muestras 4 y 5), en términos de asegurar la flexibilidad óptima del recubrimiento.

Ejemplo 3

[0074] Para mostrar el efecto sobre el rendimiento de resistencia a la abrasión y el comportamiento de dureza se prepararon las siguientes formulaciones, como se indica en la Tabla 4, que muestra las formulaciones verticalmente y los tipos y cantidades de componentes contenidos en las formulaciones (en % en peso) en posición horizontal.

20

Tabla 4

		3-1, %p	3-2, %p	3-3, %p	3-4, %p	3-5, %p
Oligómero, acrilato de poliéster	Sartomer CN® 2634		20			
Oligómero, acrilato de poliéster	Sartomer CN® 2609					20
Oligómero, acrilato de uretano	Sartomer CN® 9012	40	20		20	
Oligómero, acrilato de epoxi	Sartomer CN® UVE151MM70			20		
Monómero, DCPDA	Sartomer SR® 833S	20	20			
Monómero, DPGDA		20	20	20	20	20
Promotor de la adherencia	Ebecryl® 168	3	3	3	3	3
Fotoiniciador 1	Esacure® 1001 M	3	3	3	3	3
Fotoiniciador 2	Darocur® 1173	3	3	3	3	3
Inhibidor de la corrosión 1	Heucophos® ZAM	9	9			
Inhibidor de la corrosión 2	Novinox® PAS				9	
Aditivo contra la abrasión	Nanocryl® C165			40	40	40
Talco	Mistron® Monomix G			9		9
Pigmento rojo	Bayferrox® 130M	2	2	2	2	2

[0075] A partir de las formulaciones se prepararon paneles de ensayo como se describe en el Ejemplo 1. El espesor de los recubrimientos era en todas las muestras de unas 30 micras. La dureza se ensayó mediante nanoindentación, es decir, presionando una punta dura sobre la muestra. La carga colocada en la punta se incrementa mientras la punta penetra más en la muestra y tan pronto como se alcanza un valor predeterminado, se elimina la carga. El área de la indentación residual en la muestra se mide y la dureza, H, se define como la carga máxima, dividida entre el área de indentación residual. H se expresa en pascales.

[0076] La resistencia a la abrasión se determinó de la misma manera que se hace para las muestras del Ejemplo 1, en los paneles de chorro de arena. La prueba se llevó a cabo después del envejecimiento térmico a 210°C durante 3 minutos con el fin de simular el curado de recubrimientos externos que pudiera realizarse industrialmente. Se registraron los espesores de los revestimientos que se eliminaron, es decir, cuanto menor sea el resultado, mejor será el rendimiento.

[0077] Los paneles tenían una resistencia a la corrosión y a los productos químicos (en particular al metanol) de buena a excelente. Los resultados de rendimiento en cuanto a dureza y resistencia a la abrasión se muestran en la Tabla 5.

[0078] A pesar de que todos los paneles tienen un rendimiento de flexibilidad satisfactorio, los paneles de ensayo de 3-3 y 3-4 también se sometieron a una prueba de mandril cónico después del envejecimiento térmico a 210°C durante 3 minutos. Esto permitió una mejor evaluación de las formulaciones, dando un valor entre 0 y 5, donde 0 significa que no hay grietas y 5 un alto nivel de grietas.

Tabla 5

	Dureza, GPa	Resistencia a la abrasión, μm	Flexibilidad
Muestra 3-1	0,179	0,1	
Muestra 3-2	0,138	2,0	
Muestra 3-3	0,197	0,4	2
Muestra 3-4	0,162	0,4	5
Muestra 3-5	0,034	nm	

[0079] De los resultados es evidente que los oligómeros de (met)acrilatos de poliéster son satisfactorios, pero no tienen un rendimiento tan bueno como los oligómeros de (met)acrilatos de epoxi y (met)acrilatos de uretano. Los dos últimos dan una excelente dureza y resistencia a la abrasión, donde las composiciones que contienen oligómeros de (met)acrilatos de epoxi muestran una flexibilidad algo mejor que las composiciones que contienen un oligómero de un (met)acrilato de uretano. Por lo tanto, se prefieren las composiciones que comprenden oligómeros de (met)acrilato de epoxi.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un recubrimiento sobre la superficie interior de un tubo para una instalación de tubería, que comprende la siguiente secuencia de pasos:
- 5 * aplicación de una capa de una composición de revestimiento líquida curable por radiación UV sobre dicha superficie,
 * curación de dicha capa mediante la irradiación de la misma con luz UV,
- 10 donde dicha composición comprende:
- * uno o más oligómeros, siendo resinas de (met)acrilato fotocurables,
 * uno o más monómeros de (met)acrilato,
 * uno o más promotores de la adherencia,
 15 * uno o más iniciadores de la fotopolimerización, y
 * pigmento rojo de óxido de hierro,
- en el que dicha etapa de curado se lleva a cabo colocando una o más lámparas UV configuradas para irradiar dicha superficie interior con un movimiento continuo o paso a paso, el movimiento de dichas lámparas con respecto al tubo tiene lugar en la dirección longitudinal de dicho tubo, mientras el tubo gira alrededor de su eje central y/o mientras las lámparas giran alrededor de dicho eje central.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde
- 25 * dicho o dichos oligómeros, siendo oligómeros funcionalizados;
 * dicho o dichos monómeros se seleccionan entre el grupo que consiste en un monómero de (met)acrilato monofuncional y un monómero de (met)acrilato difuncional, y/o
 * dicho o dichos promotores de la adherencia se seleccionan de entre el grupo constituido por organosilanos, compuestos a base de tiol, organotitanatos, organocirconatos, circoaluminatos y (met)acrilatos, teniendo dichos (met)acrilatos un grupo fosfato.
- 30 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde dicho o dichos oligómeros se seleccionan entre el grupo que consiste en acrilatos de epoxi, acrilatos de uretano y acrilatos de poliéster;
- 35 4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde dicha composición de revestimiento comprende además, al menos uno de los siguientes componentes:
- * una o más dispersiones de partículas coloidales en un monómero de (met)acrilato,
 * uno o más inhibidores de la corrosión,
 40 * uno o más diluyentes,
 * más pigmentos de color,
 * uno o más agentes de humectación y/o nivelación.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, donde la composición del revestimiento comprende 45 al menos un 10% en masa de partículas coloidales dispersadas en un monómero de (met)acrilato.
6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la composición de revestimiento comprende
- 50 * entre un 10 y un 60% en masa de dicha o dichas resinas de met(acrilato) fotocurables,
 * entre un 5 y un 70% en masa de dicho o dichos monómeros de (met)acrilato,
 * entre un 1 y un 10% en masa de dicho o dichos promotores de la adherencia, y
 * entre un 1 y un 10% en masa de dicho o dichos iniciadores de la fotopolimerización.
- 55 7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además secuencias adicionales de la aplicación y el curado de una capa de un material de recubrimiento líquido curable con UV sobre dicha superficie.
8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se utiliza una

lámpara UV, hecha de una bombilla de UV y un reflector, ambos dentro de una carcasa.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, donde la bombilla UV es una bombilla de arco.
- 5 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en el que se sopla aire o se hace circular agua dentro de la carcasa.
11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, donde la lámpara UV comprende además un sistema de obturación que está abierto durante el funcionamiento y cerrado durante el
10 tiempo de procesamiento de reposo.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, donde el nivel de potencia de la bombilla UV se reduce cuando el sistema obturador está cerrado.
- 15 13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, donde se utiliza un sistema de inicio rápido, que utiliza bombillas de arco de paredes dobles o paredes simples.
14. Un tubo para una instalación de tubería, teniendo el tubo una composición de recubrimiento líquido curable con UV en la superficie interior del mismo, con una composición de revestimiento líquida que comprende al
20 menos los siguientes componentes:
- * uno o más oligómeros, siendo resinas de (met)acrilato fotocurables,
 - * uno o más monómeros de (met)acrilato,
 - * uno o más promotores de la adherencia,
 - 25 * uno o más iniciadores de la fotopolimerización; y
 - * pigmento rojo de óxido de hierro.
15. Tubo de acuerdo con la reivindicación 14, donde dicha composición de revestimiento comprende
- 30 * dicho o dichos oligómeros, siendo oligómeros funcionalizados;
- * dicho o dichos monómeros, estando seleccionados entre el grupo que consiste en un monómero de (met)acrilato monofuncional y un monómero de (met)acrilato difuncional,
 - * dicho o dichos promotores de la adherencia se seleccionan de entre el grupo constituido por organosilanos, compuestos a base de tiol, organotitanatos, organocirconatos, circoaluminatos y (met)acrilatos, teniendo
35 dichos (met)acrilatos un grupo fosfato.
16. Tubo de acuerdo con la reivindicación 14 o 15, donde dicho o dichos oligómeros se seleccionan entre el grupo que consiste en acrilatos de epoxi, acrilatos de uretano y acrilatos de poliéster;
- 40 17. Tubo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, donde dicha composición de revestimiento comprende además, al menos uno de los siguientes componentes:
- * partículas resistentes a la abrasión,
 - * uno o más inhibidores de la corrosión,
 - 45 * uno o más diluyentes,
 - * más pigmentos de color,
 - * uno o más agentes de humectación y/o nivelación.
18. Tubo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, donde dicho recubrimiento
50 comprende
- * entre un 10 y un 60% en masa de dicha o dichas resinas de met(acrilato) fotocurables,
 - * entre un 5 y un 70% en masa de dicho o dichos monómeros de (met)acrilato,
 - * entre un 1 y un 10% en masa de dicho o dichos promotores de adherencia,
 - 55 * entre un 1 y un 10% en masa de dicho o dichos iniciadores de la fotopolimerización.
19. Composición de revestimiento líquido curable por UV para su uso en la superficie interior de un tubo para tuberías que comprende:

- 5
- * uno o más oligómeros, siendo resinas de (met)acrilato fotocurables,
 - * uno o más monómeros de (met)acrilato,
 - * uno o más promotores de la adherencia,
 - * uno o más iniciadores de la fotopolimerización, y
 - * pigmento rojo de óxido de hierro.

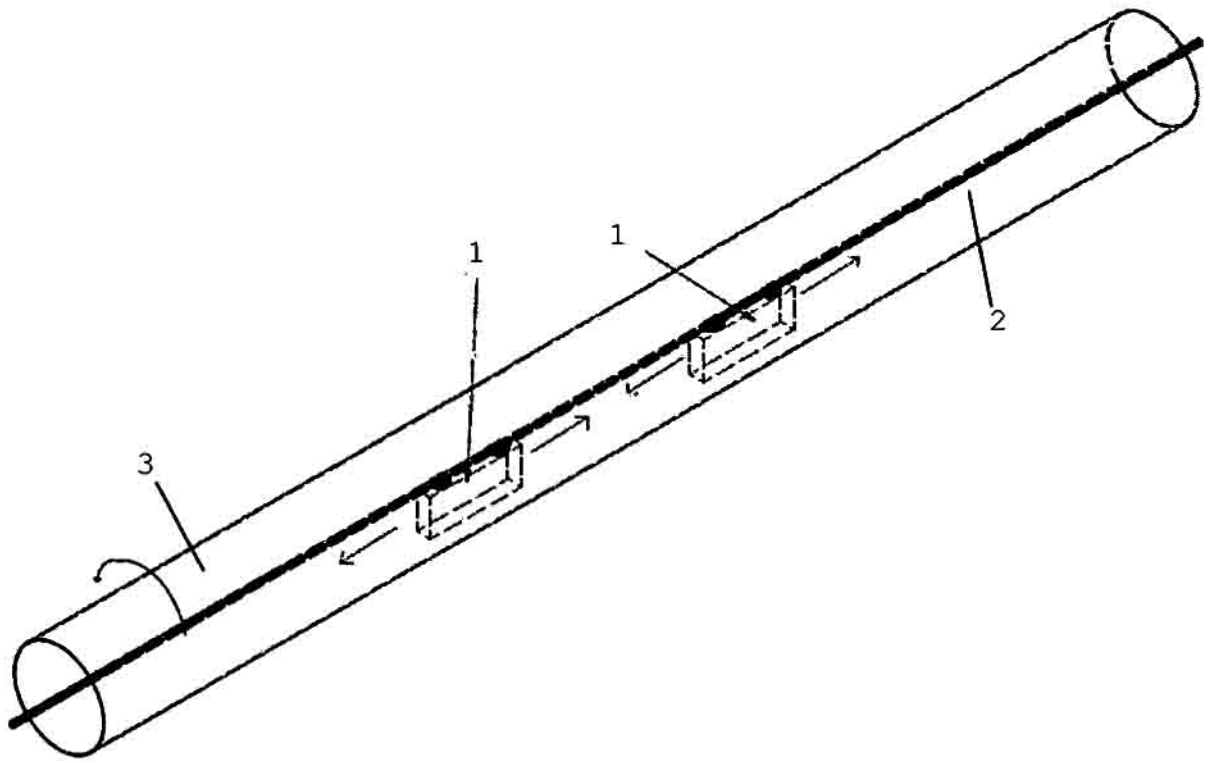


FIG. 1

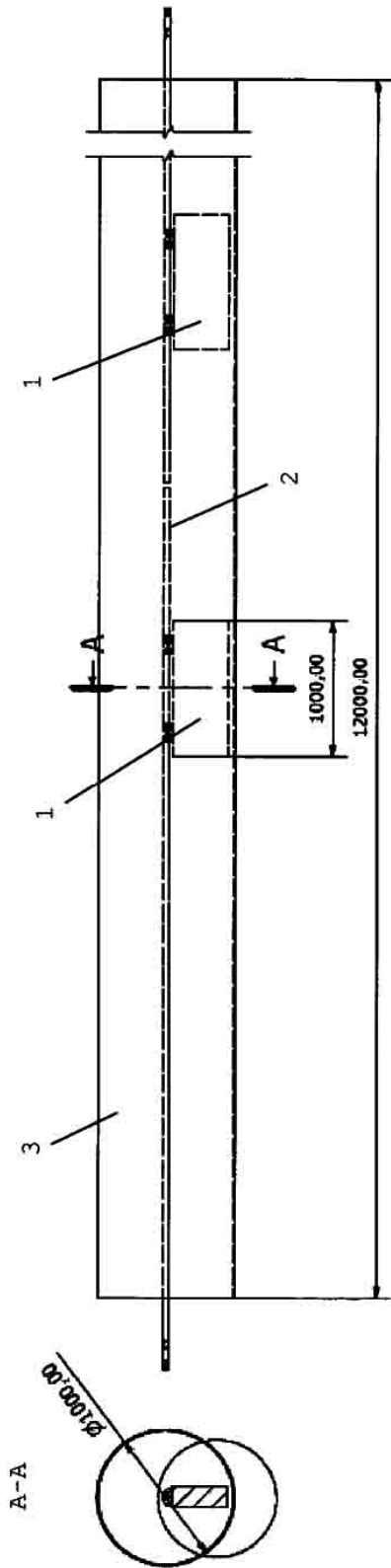


FIG. 2

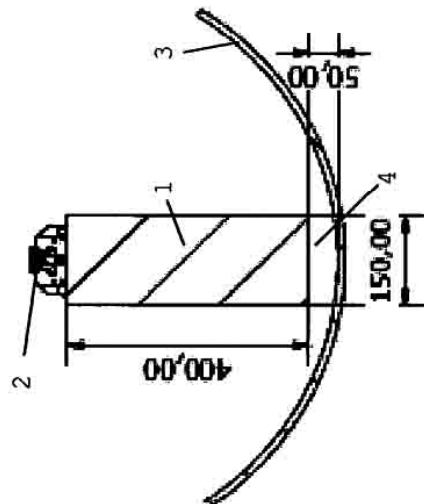


FIG. 3