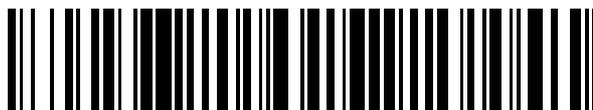


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 158**

51 Int. Cl.:

C08F 290/06 (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)
F16L 15/04 (2006.01)
F16L 58/04 (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01)
C09D 163/10 (2006.01)
C09D 167/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.06.2010 PCT/JP2010/059587**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.12.2010 WO10140703**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2010 E 10783485 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2438099**

54 Título: **Composición fotocurable adecuada para la prevención del óxido de una junta roscada para tubos de acero**

30 Prioridad:

02.06.2009 JP 2009132937

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2016

73 Titular/es:

NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION (50.0%)
6-1, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8071 , JP y
VALLOUREC OIL AND GAS FRANCE (50.0%)

72 Inventor/es:

NAGAREO TOMOMITSU;
KAMEDA YOSHINORI;
MATSUMOTO KEISHI;
KAMIMURA TAKAYUKI;
TAKAHASHI MASARU;
GOTO KUNIO y
IMAI RYUICHI

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 592 158 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

Composición fotocurable adecuada para la prevención del óxido de una junta roscada para tubos de acero

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición fotocurable y a su uso (tal como un recubrimiento fotocurado, un sustrato que tiene un recubrimiento fotocurado y una junta roscada para tubos de acero que tiene un recubrimiento fotocurado), a un método de prevención del óxido de una junta roscada para tubos de acero usando la composición y a un método de fabricación de una junta roscada para tubos de acero que tiene un recubrimiento fotocurado. Una composición fotocurable de acuerdo con la presente invención es adecuada en particular para el tratamiento de superficies para la prevención del óxido de una junta roscada para tubos de acero que se usa para conectar tubos de acero y, en particular, materiales tubulares para pozos de petróleo (OCTG, del inglés *oil country tubular goods*).

15 **Antecedentes de la técnica**

Los materiales tubulares para pozos de petróleo (tales como tuberías, a través de las cuales fluye el crudo u otro fluido y cubiertas que rodean las tuberías) utilizados para excavar pozos de petróleo para la explotación de crudo y gas natural normalmente tienen una longitud de unos diez metros y se conectan usando una junta roscada hasta conseguir una longitud que llegue al pozo de petróleo. En el pasado, la profundidad de los pozos de petróleo era de 2000 a 3000 metros. Sin embargo, recientemente, en pozos de petróleo profundos tales como para campos de petróleo submarinos, la profundidad de los pozos de petróleo puede alcanzar de 8000 a 10000 metros o más.

En este medio de uso, sobre una junta roscada utilizada para conectar materiales tubulares para pozos de petróleo actúan cargas tales como las fuerzas de tracción en la dirección axial, causadas por el peso de los materiales tubulares para pozos de petróleo y las juntas roscadas en sí mismas, la presión del compuesto, debida a la presión superficial interna y externa, y el calor geotérmico. Por tanto, una junta roscada para tubos de acero necesita ser capaz de mantener la estanqueidad al gas de los materiales tubulares para pozos de petróleo sin que se dañen incluso en un medio difícil de este tipo.

Una junta roscada típica utilizada para conectar materiales tubulares para pozos de petróleo tiene una estructura de pasador-caja tal como se muestra esquemáticamente en la Figura 1. Un pasador 1 es un componente de junta que tiene una rosca macho o externa 3a que se forma normalmente en el extremo de un material tubular para pozos de petróleo A. Una caja 2 es un componente de junta que tiene una rosca hembra o interna 3b que se forma normalmente en la superficie interior de un elemento de junta roscada B (un acoplamiento). Se forman porciones de contacto metálicas sin rosca cerca del extremo distal de la rosca macho 3a del pasador 1 y cerca del extremo proximal de la rosca hembra 3b de la caja 2. La estanqueidad al gas del material tubular para pozos de petróleo A se garantiza mediante la inserción de un extremo del material tubular para pozos de petróleo A en el elemento de junta roscada B y apretando las roscas macho 3a y las roscas hembra 3b de manera que las porciones de contacto metálicas sin rosca del pasador y de la caja están en contacto la una con la otra.

Durante el proceso de descenso de la tubería o cubierta en un pozo de petróleo, debido a diversos problemas, a veces se alza fuera del pozo una junta roscada que se había conectado previamente, se vuelve a apretar y después se baja dentro del pozo. El API (del inglés *American Petroleum Institute*) requiere una resistencia al desgaste y una estanqueidad al gas de manera que incluso si se realizan el ensamblaje (apretar) y el desensamblaje (aflojar) diez veces para una junta para tubería y tres veces para una junta para cubierta, no se produzca un agarrotamiento irreparable denominado desgaste y se mantenga la estanqueidad al gas de materiales tubulares para pozos de petróleo.

Con el fin de aumentar la estanqueidad al gas y la resistencia al desgaste en el momento del ensamble en el pasado se aplicaba un lubricante líquido viscoso que contenía polvos de metal pesado (denominado grasa compuesta) a las superficies de contacto (las porciones roscadas y las porciones de contacto metálicas sin rosca) de una junta roscada. Una grasa compuesta de este tipo se indica en el documento API BUL 5A2. La grasa compuesta también presenta resistencia a la corrosión (propiedades de prevención del óxido) ya que evita la formación de óxido en las superficies de contacto a las que se aplica.

Con el fin de aumentar la retención de grasa compuesta (la adhesión de grasa a las superficies de contacto de una junta roscada) y mejorar las propiedades lubricantes de una junta roscada, se ha propuesto realizar diversos tipos de tratamientos de superficies tales como la nitruración, el metalizado (tal como el metalizado a base de cinc o el metalizado por dispersión) o el tratamiento de fosfatado para formar una o más capas de tratamiento de superficie en las superficies de contacto de una junta roscada.

Sin embargo, el uso de grasa compuesta tiene el problema de que existe una preocupación por los efectos adversos en el medio ambiente y en seres humanos. La grasa compuesta contiene una gran cantidad de polvos de metal pesado tales como el cinc, el plomo y el cobre. Por tanto, en el momento del ensamble de una junta roscada, la grasa aplicada se retira por lavado o rebosa a la superficie exterior, y existe la posibilidad de que metales pesados

daños tales como el plomo y similares tengan efectos adversos en el medio ambiente (en particular la vida marina). Además, el proceso de aplicación de la grasa compuesta empeora el medio de trabajo, así que existe una preocupación por los efectos tóxicos en el cuerpo humano.

5 En años recientes, como resultado de la promulgación en 1998 de la Convención OSPAR (Convención de Oslo-París) relativa a evitar la contaminación marítima en el noreste Atlántico, las restricciones estrictas con respecto al medio ambiente están avanzando a escala mundial y el uso de grasa compuesta ya se está restringiendo en algunas regiones.

10 En consecuencia, con el fin de evitar efectos adversos en el medio ambiente y en seres humanos en la excavación de pozos de gas y pozos de petróleo, se ha desarrollado la exigencia de una junta roscada que pueda presentar una excelente resistencia al desgaste sin usar grasa compuesta.

Otro problema de la grasa compuesta es que contiene una gran cantidad de un lubricante sólido tipificado como grafito y forma un recubrimiento que no es transparente. Un pasador que tiene una porción roscada en la superficie exterior de un cuerpo tubular sufre daños más fácilmente durante el transporte o en el momento del ensamblaje en comparación con una caja que tiene una porción roscada en la superficie interior de un cuerpo tubular. Por tanto, un pasador con frecuencia se somete a inspección visual para detectar daños en la porción roscada antes de las operaciones de ensamblaje con el fin de evitar la aparición de desgaste repentino provocado por el daño a la porción roscada del pasador que se formó en la superficie exterior de un tubo. Cuando se ha aplicado una grasa compuesta, en el momento de la inspección es necesario limpiar el pasador retirando por lavado la grasa compuesta aplicada y después volviendo a aplicar la grasa compuesta después de la inspección. Como se ha descrito anteriormente, dicha operación es dañina para el medio ambiente y consume tiempo. Si el recubrimiento fuera transparente, la porción roscada podría inspeccionarse visualmente para detectar daños sin retirar el recubrimiento aplicado y el trabajo necesario para la inspección podría disminuir en gran manera.

Después de que se fabrica un material tubular para pozos de petróleo, a veces se almacena durante varios meses o más tiempo hasta que realmente se usa. Por tanto, se aplica "grasa de almacenamiento" a las superficies de contacto de una junta roscada. Como la grasa compuesta, la grasa de almacenamiento no es transparente, así que cada vez que se realiza la inspección, es necesario retirarla mediante lavado. Por tanto, como la grasa compuesta, la grasa de almacenamiento genera un problema medio ambiental.

En los Documentos de Patente 1 - 3 que se describen a continuación, uno de los presentes solicitantes propuso las siguientes juntas roscadas que pueden usarse para conectar materiales tubulares para pozos de petróleo sin aplicar grasa compuesta o grasa de almacenamiento.

Documento de Patente 1 (WO 2006/104251): Una junta roscada en la que las superficies de contacto de al menos uno de un pasador y una caja están recubiertas con un recubrimiento que tiene una estructura de dos capas (un recubrimiento de dos capas) que está constituido por un líquido viscoso inferior o un recubrimiento lubricante semisólido y un recubrimiento sólido seco superior. El recubrimiento sólido seco puede formarse a partir de una resina termoendurecida tal como una resina acrílica o una resina curable mediante luz ultravioleta. Puesto que el líquido viscoso o el recubrimiento lubricante semisólido son pegajosos, la materia extraña se adhiere fácilmente a los mismos, pero al formar un recubrimiento sólido seco encima, se elimina su adhesividad. El recubrimiento sólido seco se destruye en el momento del ensamblaje de una junta roscada y este recubrimiento superior no perjudica las propiedades lubricantes del recubrimiento lubricante que está debajo.

Documento de Patente 2 (WO 2007/042231): Una junta roscada que tiene un recubrimiento lubricante delgado no pegajoso formado en una porción roscada (ejemplo, de un pasador o una caja).

50 El recubrimiento lubricante contiene partículas lubricantes sólidas dispersas en una matriz sólida que presenta propiedades reológicas (propiedades de flujo) plásticas o viscoplásticas. La matriz sólida preferentemente tiene un punto de fusión en el intervalo de 80-320 °C. Este recubrimiento lubricante se forma mediante recubrimiento por pulverización en un estado fundido (pulverización de producto de fusión), pulverización de llamas usando un polvo o recubrimiento por pulverización de una emulsión acuosa. Una composición utilizada para la pulverización de producto de fusión comprende polietileno como polímero termoplástico, cera (tal como la cera carnauba) y un jabón de metal (tal como el estearato de cinc) como componente lubricante y sulfonato de calcio como inhibidor de la corrosión.

60 Documento de Patente 3 (WO 2006/075774): Una junta roscada en la que una superficie de contacto de al menos uno de un pasador y una caja está recubierta con un recubrimiento de dos capas constituido por un recubrimiento lubricante sólido inferior que comprende un polvo lubricante y un aglomerante y un recubrimiento anticorrosivo sólido superior que no contiene partículas sólidas.

65 Además, el Documento de Patente 4 (JP 2002-080511 A1) desvela una composición fotocurable que comprende (A) una resina de (met)acrilato fotocurable, (B) un monómero de (met)acrilato monofuncional que contiene un grupo carboxilo, (C) un compuesto de fosfato de (met)acrilato, (D) un monómero de (met)acrilato bifuncional, (E) un

monómero de (met)acrilato multifuncional trifuncional o superior, (F) un iniciador de fotopolimerización y, opcionalmente, un pigmento anticorrosivo. En un ejemplo del Documento de Patente 4, se ilustra una composición en la que se usa una sal de aluminio de fosfato condensado como pigmento anticorrosivo. De acuerdo con el Documento de Patente 4, mediante el uso de la composición fotocurable desvelada en el mismo puede formarse un recubrimiento con excelentes propiedades en términos de la adhesión a un tubo de acero, la prevención del óxido y el alisamiento de la superficie.

Documento de Patente 1: WO 2006/104251

Documento de Patente 2: WO 2007/042231

Documento de Patente 3: WO 2006/075774

Documento de Patente 4: JP 2002-080511 A1

Sumario de la invención

El recubrimiento de dos capas para una junta roscada descrito en el Documento de Patente 1 tiene propiedades lubricantes y una resistencia a la corrosión excelentes. Sin embargo, tiene los problemas de que (1) es necesario formar un recubrimiento de dos capas que comprenda un recubrimiento lubricante y un recubrimiento sólido seco formado encima, de manera que el proceso de recubrimiento es complicado, (2) en el momento del ensamblaje de la rosca, se forman escamas cuando se destruye el recubrimiento de dos capas, de manera que el aspecto externo posterior no es demasiado bueno y (3) el recubrimiento tiene poca transparencia. Además, se desea un recubrimiento que tenga una resistencia a la corrosión, una adhesión y otras propiedades superiores.

El recubrimiento para una junta roscada descrito en el Documento de Patente 2 también tiene propiedades lubricantes y una resistencia a la corrosión superiores. Sin embargo, puesto que este recubrimiento no es transparente, es difícil realizar la inspección con el fin de comprobar la presencia o ausencia de daño en la porción roscada.

El recubrimiento para una junta roscada descrito en el Documento de Patente 3 tiene una resistencia a la corrosión extremadamente alta. Sin embargo, debido al recubrimiento lubricante sólido que es un recubrimiento sólido duro, incluso si el recubrimiento sólido que previene la corrosión formado encima se rompe en pedazos en el momento del ensamblaje de una junta roscada, es difícil que las piezas se embeban en el recubrimiento lubricante sólido inferior. Como resultado, las propiedades lubricantes de este recubrimiento de dos capas son ligeramente inferiores.

Un recubrimiento formado a partir de una composición fotocurable descrita en el Documento de Patente 4 tiene propiedades excelentes en la adhesión a un tubo de acero, propiedades de prevención del óxido y un alisamiento de la superficie. Sin embargo, (1) su adhesión a un sustrato es problemática en un medio en el que las temperaturas altas y bajas se repiten, que es un medio típico de uso de un tubo de acero (en particular de un material tubular para pozos de petróleo), tal como regiones que alcanzan una temperatura alta, regiones que se vuelvan extremadamente frías en invierno y regiones que experimentan extremos de calor y frío durante el día y la noche, y (2) aunque se considera necesario tener una resistencia a la corrosión que pueda evitar la formación de óxido incluso en dichos medios, el rendimiento de este recubrimiento es inadecuado a este respecto.

Un objeto de la presente invención es resolver los problemas de la técnica anterior descritos anteriormente. En concreto, es un objeto de la presente invención proporcionar una composición fotocurable que puede formar un recubrimiento que tiene excelentes propiedades en términos de estanqueidad al gas, adhesión a un sustrato, propiedades lubricantes, resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión sin usar una grasa compuesta ni una grasa de almacenamiento y que puede formar una película fina que tiene alta transparencia.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un recubrimiento fotocurado, un sustrato con un recubrimiento fotocurado y una junta roscada para tubos de acero que tiene un recubrimiento fotocurado que se forman usando la composición fotocurable, así como un método para la prevención del óxido para una junta roscada para tubos de acero y un método de fabricación de una junta roscada para tubos de acero que tiene un recubrimiento fotocurado formado a partir de una composición fotocurable.

De acuerdo con la presente invención, los objetos descritos anteriormente pueden lograrse mediante una composición fotocurable que comprende los siguientes componentes (A) a (G):

(A) una resina de (met)acrilato fotocurable,

(B) un monómero de (met)acrilato seleccionado entre un monómero de (met)acrilato monofuncional y un monómero de (met)acrilato bifuncional,

(C) un monómero de (met)acrilato trifuncional o multifuncional superior,

(D) un iniciador de fotopolimerización,

(E) un agente anticorrosivo de benzotriazol,

(F) un pigmento anticorrosivo seleccionado entre un pigmento anticorrosivo de fosfato y sílice con iones de calcio intercambiados, y

(G) un éster de fosfato.

Algunas realizaciones preferidas de una composición fotocurable de acuerdo con la presente invención tienen las siguientes características:

- el éster de fosfato (G) es un (met)acrilato que tiene un grupo fosfato en su molécula;
- 5 - la resina de (met)acrilato fotocurable (A) es al menos un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en un (met)acrilato de poliéster, un (met)acrilato de epoxi, un (met)acrilato de poliéter y un (met)acrilato de poliuretano;
- la composición contiene, en partes en masa, 5-50 partes del componente (A), 5-50 partes del componente (B), 5-30 partes del componente (C), 1-15 partes del componente (D), 0,1-5 partes del componente (E), 1-10 partes del
- 10 componente (F) y 1-5 partes del componente (G), en la que la suma de los componentes (A)-(G) es 100 partes en masa;
- además contiene (H) un lubricante; y
- además contiene (I) un agente iluminador fluorescente.

15 La presente invención también proporciona:

- uso de la composición fotocurable descrita anteriormente como material para formar un recubrimiento de prevención del óxido para una junta roscada para tubos de acero;
- un recubrimiento fotocurado formado a partir de la composición fotocurable;
- 20 - el recubrimiento fotocurado descrito anteriormente que tiene una turbidez de como máximo el 40 %;
- un sustrato con un recubrimiento fotocurado que tiene el recubrimiento fotocurado descrito anteriormente;
- una junta roscada para tubos de acero con un recubrimiento fotocurado que tiene el recubrimiento fotocurado descrito anteriormente en la superficie de un pasador y/o una caja de una junta roscada para tubos de acero;
- un método para la prevención del óxido para una junta roscada para tubos de acero que comprende las etapas
- 25 de aplicar la composición fotocurable descrita anteriormente a la superficie de un pasador y/o una caja de una junta roscada para tubos de acero y que después irradiar la superficie recubierta con rayos de energía activa para curar la composición aplicada y formar un recubrimiento fotocurado; y
- un método de fabricación de una junta roscada para tubos de acero con un recubrimiento fotocurado que comprende las etapas de aplicar la composición fotocurable descrita anteriormente a la superficie de u pasador
- 30 y/o una caja de una junta roscada para tubos de acero y después irradiar la superficie recubierta con rayos de energía activa para curar la composición aplicada y formar un recubrimiento fotocurado.

Una composición fotocurable de acuerdo con la presente invención puede formar un recubrimiento fotocurado (en lo sucesivo en el presente documento denominado un recubrimiento fotocurado de la presente invención) que tiene

35 excelentes propiedades en términos de estanqueidad al gas, adhesión a un sustrato, propiedades lubricantes, resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión, y que es una película fina con alta transparencia en la superficie de un sustrato y en particular en la superficie de una junta roscada para tubos de acero y en particular para materiales tubulares para pozos de petróleo. Las propiedades lubricantes y la resistencia a la corrosión que presenta el recubrimiento fotocurado de la presente invención son comparables a las de una grasa compuesta y una grasa de

40 almacenamiento.

Como resultado, la presente invención puede conseguir los siguientes efectos.

- 45 (1) No es necesario usar una grasa compuesta o una grasa de almacenamiento en el momento de formar un recubrimiento sobre una junta roscada o en el momento del ensamblaje, eliminando de este modo los efectos adversos en el medio ambiente y en los seres humanos provocados por el uso de una grasa de este tipo.
- (2) Una junta roscada que tiene un recubrimiento fotocurable de la presente invención tiene una excelente resistencia a la corrosión. Por tanto, incluso cuando los materiales tubulares para pozos de petróleo se conectan después de un largo periodo de almacenamiento, no es necesario realizar ningún tratamiento de restauración
- 50 especial y puede usarse una junta roscada tal cual.
- (3) Una junta roscada que tiene un recubrimiento fotocurado de la presente invención puede inspeccionarse para comprobar la porción roscada de la misma para determinar daños mientras mantiene el recubrimiento fotocurado porque el recubrimiento es fino y tiene alta transparencia. Por tanto, no es necesario despegar el recubrimiento antes de la inspección.
- 55 (4) Se exportan tubos de acero (y en particular materiales tubulares para pozos de petróleo) a regiones que experimentan altas temperaturas, regiones que son extremadamente frías durante el invierno y regiones que tienen variaciones grandes entre el frío y el calor en el día y la noche. Por tanto, se requiere un recubrimiento formado sobre juntas roscadas para tubos de acero que tengan adhesión a un sustrato de manera que no se despegue el sustrato incluso en un medio que tenga temperaturas altas y bajas repetidas. Un recubrimiento fotocurado de la presente invención satisface dichas exigencias. En consecuencia, el recubrimiento no se despegue cuando realmente se ensambla una junta roscada y las propiedades lubricantes de la junta durante el
- 60 ensamblaje no se deterioran.
- (5) Un recubrimiento fotocurado de la presente invención tiene una superficie con buenas propiedades lubricantes (o un bajo coeficiente de fricción). Como resultado, cuando un pasador de una junta roscada para
- 65 tubos de acero se inserta en una caja, la junta roscada puede apretarse suavemente sin el enroscamiento cruzado de las roscas macho y hembra y sin daño de ninguna rosca por una rosca emparejada.

(6) Un recubrimiento fotocurado de la presente invención no interfiere con la resistencia al desgaste de un lubricante o un recubrimiento lubricante que se usa normalmente cuando se conectan tubos de acero.

Breve explicación de los dibujos

5 La Figura 1 es una vista esquemática de una estructura de pasador-caja de una junta roscada típica utilizada para conectar materiales tubulares para pozos de petróleo.

Realizaciones de la invención

10 A continuación se explicarán en detalle una composición fotocurable y usos de la misma (tal como un recubrimiento fotocurado, un sustrato con un recubrimiento fotocurado y una junta roscada para tubos de acero que tiene un recubrimiento fotocurado), un método para la prevención del óxido para una junta roscada para tubos de acero usando esta composición fotocurable y un método de fabricación de una junta roscada para tubos de acero que
15 tiene un recubrimiento fotocurado, junto con formas preferidas de los mismos. Una composición fotocurable de acuerdo con la presente invención es adecuada en particular como material para formar un recubrimiento de prevención del óxido para una junta roscada para tubos de acero.

20 En la presente invención, diversos términos tienen las siguientes definiciones.

Un pasador se refiere a un componente de junta que tiene roscas macho. Por ejemplo, es un componente de junta que tiene roscas macho formadas en los extremos de un material tubular para pozos de petróleo. Una caja se refiere a un componente de junta que tiene roscas hembra. Por ejemplo, es un componente de junta que tiene roscas hembra formadas en la superficie interior de un elemento de junta roscada (un acoplamiento).

25 Una junta roscada para tubos de acero es una junta roscada típica que se usa para la conexión de tubos de acero (tales como materiales tubulares para pozos de petróleo). Una junta roscada típica para tubos de acero que se usa para conectar materiales tubulares para pozos de petróleo tiene una estructura de pasador-caja. Se forman porciones de contacto metálicas sin rosca cerca del extremo distal de las roscas macho del pasador y cerca del
30 extremo proximal de las roscas hembra de la caja. La estanqueidad al gas de una junta roscada puede garantizarse mediante la inserción de un extremo de un material tubular para pozos de petróleo en un elemento de junta roscada y apretando las roscas macho y las roscas hembra hasta que las porciones de contacto metálicas sin rosca del pasador y la caja entren en contacto entre sí y formen un sello de metal con metal.

35 Los diversos tipos de juntas roscadas para tubos de acero que tienen este tipo de estructura de pasador-caja incluyen (1) una junta roscada para tubos de acero constituida por un tubo de acero que tiene un pasador en la superficie exterior de ambos de sus extremos y un elemento de junta roscada (un acoplamiento) que es un elemento de conexión separado del tubo de acero y que tiene una caja en su superficie interior en ambos lados del mismo, (2)
40 una junta roscada para un tubo de acero constituida por un tubo de acero que tiene una caja en su superficie interior en ambos de sus extremos y un elemento de junta roscada que tiene un pasador en su superficie exterior en ambos lados del mismo, (3) una junta roscada integral constituida por un tubo de acero que tiene un pasador (que tiene roscas macho formadas en el mismo) en la superficie exterior de un extremo del tubo y una caja (que tiene roscas hembra formadas en la misma) en la superficie interior de su otro extremo (es decir, los tubos de acero se conectan directamente entre sí sin usar un elemento de junta roscada). Por tanto, una junta roscada para tubos de acero se refiere en conjunto a la combinación de un tubo de acero y un elemento de conexión roscado ((1) y (2) mencionados
45 anteriormente) y tubos de acero individuales ((3) anteriormente descrito).

[Composición fotocurable]

50 Una composición fotocurable de acuerdo con la presente invención comprende (A) una resina de (met)acrilato fotocurable, (B) un monómero de (met)acrilato seleccionado entre un monómero de (met)acrilato monofuncional y un monómero de (met)acrilato bifuncional, (C) un monómero de (met)acrilato trifuncional o multifuncional superior, (D) un iniciador de fotopolimerización, (E) un agente anticorrosivo de benzotriazol, (F) un pigmento anticorrosivo seleccionado entre un pigmento anticorrosivo de fosfato y silíce con iones de calcio intercambiados y (G) un éster de fosfato.
55

Además, la composición fotocurable puede contener diversos aditivos (tales como (H) un lubricante y (I) un agente iluminador fluorescente) como componentes opcionales. En cada uno de los componentes esenciales y componentes opcionales descritos anteriormente, puede usarse un elemento seleccionado entre la clase de los
60 componentes de forma individual, o pueden usarse dos o más elementos seleccionados entre los mismos en combinación.

Los componentes (A) - (G) anteriormente descritos de los cuales está comprendida la composición fotocurable descrita anteriormente son todas sustancias conocidas y las composiciones que comprenden algunos de estos
65 componentes se han desvelado en la técnica anterior. Sin embargo, un recubrimiento formado a partir de una composición que comprende algunos de estos componentes no necesariamente tiene un buen equilibrio entre la

resistencia a la corrosión y la adhesión a un sustrato en un medio con temperaturas altas y bajas repetidas. Al contrario, una composición fotocurable de acuerdo con la presente invención, que comprende los componentes (A) - (G) anteriormente descritos como componentes esenciales, tiene las siguientes características.

- 5 (1) Los componentes (A), (B) y (C) son componentes formadores de una película resinosa en una composición fotocurable de acuerdo con la presente invención y todos ellos son fotopolimerizables. En otras palabras, una composición fotocurable de acuerdo con la presente invención sustancialmente no contiene componentes de resina que no experimenten la fotopolimerización. Por tanto, la composición global se cura rápidamente mediante la irradiación con rayos de energía activa y puede formar un recubrimiento que tiene en su totalidad un grado uniforme de reticulación. Un recubrimiento de este tipo tiene una excelente adhesión a un sustrato incluso en un medio con temperaturas altas y bajas repetidas y tiene un alto grado de resistencia a la corrosión.
- 10 (2) Debido a la acción de prevención del óxido del agente anticorrosivo de benzotriazol (E) y el pigmento anticorrosivo (F) seleccionado entre un pigmento anticorrosivo de fosfato y sílice con iones de calcio intercambiados con respecto a un material metálico sustrato, un recubrimiento fotocurado de la presente invención presenta una excelente resistencia a la corrosión que es comparable a la de la grasa compuesta y la grasa de almacenamiento. En consecuencia, este recubrimiento tiene un buen equilibrio entre el aspecto externo terminado, la adhesión a un sustrato en un medio con temperaturas altas y bajas repetidas y la resistencia a la corrosión. Cada una de estas propiedades es particularmente importante para un material que se usa para formar un recubrimiento de prevención del óxido en una junta roscada para tubos de acero. Desde este punto de vista, una composición fotocurable de acuerdo con la presente invención es un material superior para formar un recubrimiento de prevención del óxido en una junta roscada para tubos de acero en comparación con una composición convencional.
- 15 (3) Mediante el uso de un agente anticorrosivo de benzotriazol (E), la superficie de un recubrimiento fotocurado de la presente invención tiene propiedades lubricantes mejoradas. Por tanto, aunque la razón es incierta, se piensa que un agente anticorrosivo de benzotriazol (E) es adsorbido más fácilmente por una superficie de acero de sustrato en comparación con otros componentes que constituyen la composición fotocurable, de manera que la composición desarrolla una distribución de concentración que varía en la dirección del grosor del recubrimiento, como resultado de la cual se desarrolla un gradiente de dureza en la dirección del grosor del recubrimiento (la dureza disminuye hacia el sustrato) y este gradiente de dureza tiene un efecto beneficioso sobre las propiedades lubricantes. Por otra parte, se piensa que este gradiente de dureza no se obtiene adecuadamente cuando uno o más de los componentes esenciales de una composición fotocurable de acuerdo con la presente invención está ausente.
- 20
- 25
- 30

A continuación, se explicará en detalle cada uno de los componentes descritos anteriormente.

35 (A) Resina de (met)acrilato fotocurable

Como resina de (met)acrilato fotocurable (A), por ejemplo, se usa al menos un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en un (met)acrilato de poliéster, un (met)acrilato de epoxi, un (met)acrilato de poliéter y un (met)acrilato de poliuretano.

Un ejemplo del (met)acrilato de poliéster es un (met)acrilato de poliéster obtenido haciendo reaccionar ácido (met)acrílico con un poliéster preparado a partir de un ácido polibásico o un anhídrido del mismo y un alcohol polihídrico. Los ejemplos del ácido polibásico incluyen el ácido ftálico, el ácido succínico, el ácido adípico, el ácido glutárico, el ácido sebácico, el ácido isosebásico, el ácido tetrahidroftálico, el ácido hexahidroftálico, el ácido dímero, el ácido trimelítico, el ácido piromelítico, el ácido pimélico, el ácido azelaico y similares. Los ejemplos del alcohol polihídrico incluyen 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-butilenglicol, neopentilglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol y similares.

50 Un ejemplo del (met)acrilato de epoxi (también denominado resina de (met)acrilato de epoxi) es una resina de epoxi modificada con ácido (met)acrílico obtenida mediante la adición de ácido (met)acrilato a una resina de epoxi o una resina de epoxi alicíclica. La resina de epoxi que se somete a modificación puede prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S o fenol novolac con epíclorhidrina. La resina de epoxi alicíclica que se somete a modificación puede prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar óxido de ciclopentadieno u óxido de ciclohexeno con epíclorhidrina.

Un ejemplo del (met)acrilato de poliéter es un (met)acrilato de poliéter obtenido por una reacción de intercambio de éster entre un poliéter y un éster de (met)acrilato tal como el (met)acrilato de etilo. Los ejemplos del poliéter incluyen los poliéteres obtenidos por trimetilolpropano etoxilado o propoxilado, pentaeritritol o similares o polieterificación de 1,4-propanodiol o similares.

Un ejemplo del (met)acrilato de poliuretano es un (met)acrilato de poliuretano obtenido haciendo reaccionar un compuesto de isocianato, un compuesto de polioliol y un compuesto de (met)acrilato que contiene un grupo hidroxilo. Los ejemplos del compuesto de isocianato incluyen el diisocianato de tolieno, diisocianato de xilileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona y similares. Los ejemplos del compuesto de polioliol incluyen un aducto de bisfenol A hidrogenado y óxido de etileno, bisfenol A hidrogenado, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano y

similares. Los ejemplos del compuesto de (met)acrilato que contienen un grupo hidroxilo incluyen alquil ésteres de ácido (met)acrílico que contienen grupos hidroxilo tal como el (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo y (met)acrilato de 2-hidroxibutilo.

- 5 Como la resina de (met)acrilato (A), se prefieren un (met)acrilato de poliéster, un (met)acrilato de epoxi (una resina de epoxi modificada con ácido (met)acrílico) y un (met)acrilato de poliuretano.

10 Teniendo en cuenta la dureza del recubrimiento y la viscosidad de la composición de recubrimiento, la temperatura de transición vítrea (T_g) de la resina de (met)acrilato (A) es por lo general de -30 °C a +200 °C y preferentemente de -20 °C a +160 °C y el peso molecular promedio (M_n) del mismo es normalmente de 500-200.000 y preferentemente de 500-80.000. La viscosidad a 25 °C de la resina de (met)acrilato (A) es por lo general de 500-100.000 mPa-s y preferentemente de 1000-80.000 mPa-s.

15 La resina de (met)acrilato (A) puede prepararse seleccionando adecuadamente los monómeros de partida de manera que al menos una unidad repetitiva seleccionada entre una unidad repetitiva derivada del ácido (met)acrílico y una unidad repetitiva derivada de un éster de (met)acrilato estén contenidas en la molécula de la resina resultante y que las propiedades de la resina resultante estén dentro de los intervalos definidos anteriormente, y mediante la polimerización de los monómeros de partida seleccionados usando una técnica conocida (por ejemplo, la polimerización de radicales libres en solución).

20 Los ejemplos de los monómeros de partida incluyen el ácido (met)acrílico y los ésteres de (met)acrilato que se usan normalmente. El éster de (met)acrilato incluye alquil ésteres de ácido (met)acrílico (en los que el alquilo contiene 1-18 átomos de carbono) y cicloalquil ésteres de ácido (met)acrílico (en los que el cicloalquilo contiene 3-8 átomos de carbono). Los ejemplos específicos del éster de (met)acrilato incluyen metil, etil, n-propil, isopropil, butil (n-, i-, t-), hexil, 2-etilexil, n-octil, decil, lauril, estearil y cicloexil ésteres de ácido (met)acrílico. Entre estos, se prefieren el (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo y (met)acrilato de butilo.

30 Pueden usarse como monómero de partida otros monómeros que pueden copolimerizarse con ácido (met)acrílico o los ésteres de (met)acrilato descritos anteriormente. Son ejemplos de otros monómeros los alcoxi alquil ésteres de ácido (met)acrílico (teniendo el alcoxilquilo 2-18 átomos de carbono) tal como el (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de metoxibutilo y (met)acrilato de etoxibutilo; los amino alquil ésteres del ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo y (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo; y los alquil ésteres de ácido (met)acrílico que contienen un grupo hidroxilo tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y (met)acrilato de hidroxibutilo.

35 También pueden usarse macromonómeros tales como el (met)acrilato de poliéster, el (met)acrilato de epoxi, el (met)acrilato de poliéter y el (met)acrilato de poliuretano descritos anteriormente como el monómero de partida.

40 (B) Monómero de (met)acrilato seleccionado entre monómeros de (met)acrilato monofuncionales y monómeros de (met)acrilato bifuncionales

45 Cada uno de entre un monómero de (met)acrilato monofuncional y un monómero de (met)acrilato bifuncional (B) y un monómero de (met)acrilato trifuncional o multifuncional superior (C) sufre una fotopolimerización y constituye una porción del polímero resultante. Estos monómeros también actúan como un agente diluyente de la resina de (met)acrilato fotocurable (A) cuando se prepara la composición fotocurable, mejorando de este modo la aplicabilidad de la composición y permitiendo la preparación de una composición de recubrimiento sin disolvente.

50 Como cada uno de estos monómeros de (met)acrilato, es preferible usar un monómero que tenga buena reactividad (tal como la habilidad de copolimerizar) con la resina de (met)acrilato fotocurable y una alta velocidad de curado. Como el componente (B) puede usarse ya sea un monómero de (met)acrilato monofuncional o un monómero de (met)acrilato bifuncional solos o pueden usarse ambos en combinación.

55 Los ejemplos del monómero de (met)acrilato monofuncional incluyen el (met)acrilato de 2-etilexilo, (met)acrilato de fenoxietilo, (met)acrilato de etoxietilo, (met)acrilato de butoxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de metiltriglicol, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de dicitlopentanilo, (met)acrilato de dicitlopenteniloxietilo, (met)acrilato de laurilo y similares.

60 Pueden usarse como el monómero de (met)acrilato bifuncional, por ejemplo, al menos un elemento seleccionado entre un di(met)acrilato alifático, un di(met)acrilato alifático que tiene un enlace éter, un di(met)acrilato alicíclico, un di(met)acrilato aromático y derivados de estos compuestos.

65 Los ejemplos del di(met)acrilato alifático incluyen el di(met)acrilato de 1,3-butilenglicol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol (BDDA), di(met)acrilato de 1,4-butilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol (NPGDA), di(met)acrilato de ácido hidroxipivalico neopentilglicol (HPNDA), di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA), di(met)acrilato de 1,6-hexilenglicol y similares.

Los ejemplos del di(met)acrilato alifático que tiene un enlace de éter incluye el di(met)acrilato de dietilenglicol (DEGDA), di(met)acrilato de tetraetilenglicol (TEGDA), di(met)acrilato de polietilenglicol 400 (PEG400DA), di(met)acrilato de tripropilenglicol (TPGDA) y similares.

- 5 Los ejemplos del di(met)acrilato alicíclico incluyen el di(met)acrilato de dicitlopentanilo y similares. Los ejemplos del di(met)acrilato aromático incluyen el di(met)acrilato de diglicidil éter de bisfenol A y similares.

Entre estos, se prefieren como componente (B) un monómero de (met)acrilato monofuncional, un di(met)acrilato alifático y un di(met)acrilato alifático que tenga un vínculo de éter.

- 10 (C) Monómero de (met)acrilato trifuncional o multifuncional superior

El monómero de (met)acrilato trifuncional o multifuncional superior (C) es un monómero de (met)acrilato que tiene al menos 3 y preferentemente 3-6 grupos insaturados polimerizables tales como los grupos (met)acrilóilo o el grupo (met)acrilóiloxi por molécula.

- 15

El monómero de (met)acrilato trifuncional o multifuncional superior (C) puede prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto que tiene 3 o más grupos hidroxilo en la molécula con un ácido (met)acrílico o un derivado de ácido (met)acrílico que tiene un grupo carboxilo en una proporción de al menos 3 moles de éste último a un mol del anterior.

- 20

Los ejemplos específicos de un monómero de (met)acrilato trifuncional incluyen tri(met)acrilato de trimetiloilpropano (TMPTA), trimetiloilpropanoetoxi tri(met)acrilato, trimetiloilpropanopropoxi tri(met)acrilato, tri(met)acrilato de pentaeritrol (PETA), glicerino propoxi tri(met)acrilato (GPTA) y similares.

- 25

(D) Iniciador de fotopolimerización

Puede usarse cualquier iniciador de fotopolimerización como componente (D). Un iniciador de fotopolimerización (D) preferido incluye benzoína, benzoín metil éter, benzoín isopropil éter, benzoín isobutil éter, α -acrilbenzoína, bencilo, benzofenona, 2-etilntraquinona, 1-cloroantraquinona, 2-cloroantraquinona, tioxantona, clorotioxantona, 2-metiltioxantona, 2-hidroxi-2-metilpropiofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, 2-metil-[4-(metil)tiofenil]-2-morfolino-1-propanona y similares.

- 30

(E) Agente anticorrosivo de benzotriazol

- 35

Los ejemplos del agente anticorrosivo de benzotriazol (E) incluyen el etilbenzotriazol, éster butílico de benzotriazol, éster metílico de benzotriazol, clorobenzotriazol, 1-hidroximetilbenzotriazol, 1-(2,3-dihidroxipropil)-benzotriazol, 1-(1,2-dicarboxietil)benzotriazol, 1-[N,N-bis(2-etilhexil)-aminometil]benzotriazol, 1,2,3-benzotriazol, carboxibenzotriazol y similares. Entre estos se prefieren el 1-[N,N-bis(2-etilhexil)-aminometil]benzotriazol y 1,2,3-benzotriazol desde el punto de vista del efecto de prevención del óxido y de la idoneidad para una composición de recubrimiento.

- 40

(F) Pigmento anticorrosivo

Una composición de recubrimiento fotocurable de acuerdo con la presente invención contiene un pigmento anticorrosivo (F) seleccionado entre un pigmento anticorrosivo de fosfato y sílice con iones de calcio intercambiados.

- 45

Como el pigmento anticorrosivo de fosfato, puede usarse al menos un elemento seleccionado entre una sal de aluminio, una sal de magnesio, una sal de calcio y una sal de cinc de ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico o ácido fosfomolibdico. La sílice con iones de calcio intercambiados es un pigmento anticorrosivo atóxico en el que los iones de calcio se incorporan mediante intercambio iónico en un soporte de sílice que tiene una estructura porosa fina. Puede usarse un pigmento anticorrosivo de fosfato o sílice con iones de calcio intercambiados solos o pueden usarse ambos en combinación.

- 50

El diámetro de partícula primaria medio del pigmento anticorrosivo (F) seleccionado entre un pigmento anticorrosivo de fosfato y sílice con iones de calcio intercambiados es preferentemente de al menos 1 μm y no mayor de 10 μm desde los puntos de vista de la dispersabilidad en la composición de recubrimiento y del aspecto externo y la transparencia del recubrimiento. El diámetro de partícula primaria medio puede medirse mediante un método de resistencia eléctrica.

- 55

En una composición de recubrimiento fotocurable de acuerdo con la presente invención, se usan en combinación un agente anticorrosivo de benzotriazol (E) y un pigmento anticorrosivo (F) seleccionado entre un pigmento anticorrosivo de fosfato y sílice con iones de calcio intercambiados. Como resultado, debido a la acción quelante del pigmento anticorrosivo de benzotriazol (E) y la acción anódica autodestructiva del pigmento anticorrosivo de fosfato (F) y/o la acción de intercambio iónico de la sílice con iones de calcio intercambiados, es posible formar un recubrimiento fotocurado que tiene una excelente resistencia a la corrosión que es comparable a la obtenida con grasa compuesta o grasa de almacenamiento.

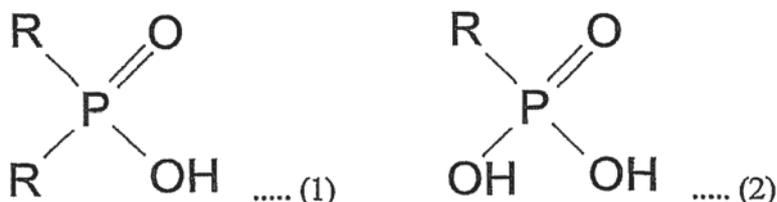
- 65

(G) Éster de fosfato

Una composición fotocurable de acuerdo con la presente invención contiene un éster de fosfato (G) en particular con el fin de mejorar la adhesión de un recubrimiento fotocurado formado a partir de la misma a un sustrato.

5 El éster de fosfato (G) es preferentemente un compuesto fotocurable desde el punto de vista del mantenimiento de un alto nivel de adhesión al sustrato del recubrimiento fotocurado durante períodos de tiempo largos. Más preferentemente, contiene al menos un enlace etilénicamente insaturado en la molécula. Los ejemplos del éster de fosfato (G) incluyen fosfatos de alquilo que contienen al menos un enlace etilénicamente insaturado en la molécula, fosfatos de aralquilo que contienen al menos un enlace etilénicamente insaturado en la molécula, fosfato de alilo, (met)acrilatos que tienen un grupo fosfato en la molécula (denominados a continuación como fosfatos de (met)acrilato) y similares.

15 Entre estos, se prefiere un fosfato de (met)acrilato. Son ejemplos de un fosfato de (met)acrilato los compuestos que tienen la siguiente fórmula (1) o (2).



20 En las fórmulas (1) y (2), R representa $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{-COO-R}^2\text{-O-}$, R^1 representa H o CH_3 y R^2 representa una cadena lineal o un grupo alquileo ramificado que tiene 1-4 átomos de carbono. En la fórmula (1) los dos R pueden ser iguales o diferentes entre sí.

25 Mediante el uso del fosfato de (met)acrilato de fórmula (1) o (2), la adhesión del recubrimiento fotocurado al sustrato se mejora debido a la reacción entre el grupo fosfato y la superficie del sustrato (metal).

30 Los ejemplos específicos del fosfato de (met)acrilato incluyen el fosfato de (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo (también denominado fosfato ácido de 2-(met)acrilolioxietilo), (met)acrilolioxietilfosforilfenilo, fosfato de (met)acrilato modificado con EO (óxido de etileno), fosfato de (met)acrilato fenoxilado modificado con EO, fosfato de (met)acrilato butoxilado modificado con EO, fosfato de (met)acrilato octoxilado modificado con EO y similares.

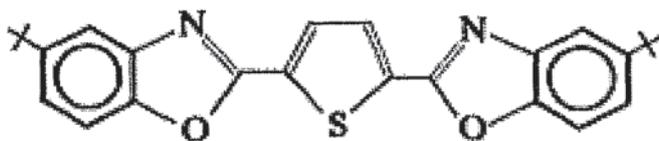
Aditivos diversos

35 Además de los componentes esenciales (A) a (G) descritos anteriormente, una composición fotocurable de acuerdo con la presente invención puede contener como componentes opcionales diversos aditivos que se usan habitualmente en el campo de las composiciones de recubrimiento. Los ejemplos de dichos aditivos incluyen (H) un lubricante y (I) un agente iluminador fluorescente.

40 Los ejemplos del lubricante (H) incluyen ceras tales como la cera de polietileno, la cera de parafina y la cera carnauba; lubricantes sólidos tales como el politetrafluoroetileno (PTFE); y similares. Entre estos se prefiere la cera de polietileno desde los puntos de vista del mantenimiento de las propiedades lubricantes durante períodos de tiempo largos y del coste.

45 Una composición fotocurable de acuerdo con la presente invención puede formar un recubrimiento fotocurado que tiene propiedades lubricantes satisfactorias incluso si no contiene ningún lubricante (H). Sin embargo, la adición del lubricante (H) puede proporcionar al recubrimiento fotocurado una mejora adicional en las propiedades lubricantes (propiedades de deslizamiento). Por tanto, de acuerdo con la lubricidad requerida del recubrimiento fotocurado, si es necesario, el lubricante (H) puede añadirse a la composición fotocurable. Por ejemplo, cuando el sustrato es una junta roscada para tubos de acero, es posible mejorar adicionalmente la lubricidad de la junta roscada al mediante la adición de un lubricante (H).

50 El agente iluminador fluorescente (I) puede añadirse a una composición fotocurable, si es necesario, con el fin de mejorar la visibilidad de un recubrimiento fotocurado formado a partir de la composición. Los ejemplos del agente iluminador fluorescente (I) incluyen compuestos tales como los benzoxasoles, oxazoles, estilbenos, cumarinas, pirazolinás, imidazoles, naftalimidás, bisbenzoxasoles y bis-estirilbifenilos; derivados del ácido diaminostilbeno disulfónico y similares. Entre estos, se prefieren compuestos de bisbenzoxazol y se prefiere más el 2,5-tiofenodiilbis(5-terc-butil-1,3-benzoxazol), que es el compuesto representado por la siguiente Fórmula (3).



..... (3)

Proporción de cada componente de una composición fotocurable

5 Una composición fotocurable de acuerdo con la presente: invención contiene preferentemente los componentes respectivos en proporciones dentro de los siguientes intervalos, que se indican en partes en masa, siendo la suma de los componentes (A) a (G) 100 partes:

- 10 5-50 partes de componente (A),
5-50 partes de componente (B),
5-30 partes de componente (C),
1-15 partes de componente (D),
0,1-5 partes de componente (E),
1-10 partes de componente (F) y
15 1-5 partes de componente (G).

La proporción de cada componente de una composición fotocurable se indica como su contenido de sólidos secos (excluyendo el contenido de disolvente si es que hay alguno). Cuando el contenido de cada uno de los componentes (A) a (G) está dentro del intervalo descrito anteriormente, un recubrimiento fotocurado formado a partir de la
20 composición tiene un buen equilibrio entre la adhesión al sustrato y la resistencia a la corrosión.

Una proporción más preferida de cada componente está en el siguiente intervalo:

- 25 20-40 partes del componente (A),
20-40 partes del componente (B),
10-25 partes del componente (C),
3-10 partes del componente (D),
0,3-3 partes del componente (E),
3-8 partes del componente (F) y
30 2-4 partes del componente (G).

Desde el punto de vista de equilibrar la adhesión al sustrato y la resistencia a la corrosión, también se prefiere que el contenido de cada uno de los componentes anteriores con respecto a una parte del componente (C) esté dentro del
35 siguiente intervalo:

- 0,8-4 partes del componente (A),
0,8-4 partes del componente (B),
0,1-1 partes del componente (D),
0,02-0,3 partes del componente (E),
40 0,12-0,8 partes del componente (F) y
0,08-0,4 partes del componente (G).

45 Cuando una composición fotocurable de acuerdo con la presente invención contiene un lubricante (H), el contenido del lubricante (H) es preferentemente el 0,1-5 por ciento en masa y más preferentemente el 0,1-3 por ciento en masa sobre la base de la cantidad total de la composición fotocurable. Además, el lubricante (H) se usa preferentemente en una cantidad de 0,1-10 partes y más preferentemente 0,1-5 en masa con respecto a 100 partes de la cantidad total de los componentes (A)-(G) en la composición fotocurable. Si el contenido del lubricante (H) es demasiado bajo, cuando la composición fotocurable se aplica a una junta roscada para tubos de acero y se cura para formar un recubrimiento de prevención de la oxidación, la mejora adicional deseada en la lubricidad (propiedades lubricantes)
50 de la junta roscada podría no conseguirse. Si el contenido del lubricante (H) es demasiado alto, puede dar como resultado una dureza inadecuada y una disminución en la adhesión entre el recubrimiento y un sustrato.

60 Cuando una composición fotocurable contiene un agente iluminador fluorescente (I), su contenido es preferentemente el 0,1-3 por ciento en masa y más preferentemente el 0,1-1 por ciento en masa sobre la base de la cantidad total de la composición fotocurable. Además, el agente iluminador fluorescente (I) se usa preferentemente en una cantidad de 0,1-5 partes y más preferentemente de 0,1-3 partes en masa con respecto a 100 partes del total de los componentes (A)-(G) en la composición fotocurable. Si el contenido del agente iluminador fluorescente (I) es demasiado bajo, el efecto previsto de la adición del agente iluminador fluorescente (I) puede no presentarse suficientemente. Si el contenido de este componente es demasiado alto, a veces conduce a una mala curabilidad y a una disminución de la adhesión entre el recubrimiento y un sustrato.

[Formación de un recubrimiento de prevención del óxido en una junta roscada para tubos de acero]

Una composición fotocurable de acuerdo con la presente invención puede usarse adecuadamente como material para formar un recubrimiento de prevención del óxido en una junta roscada para tubos de acero (denominado a continuación simplemente como una composición de recubrimiento). Mediante el uso de esta composición de recubrimiento, puede formarse un recubrimiento de prevención del óxido que tiene excelente resistencia a la corrosión y excelente adhesión con respecto a un sustrato en forma de una junta roscada para tubos de acero.

En este caso, la composición fotocurable puede contener, además de los componentes descritos anteriormente, pequeñas cantidades (por ejemplo, como máximo del 10 % en masa de la composición global) de aditivos que se han usado convencionalmente en una composición de recubrimiento como componentes opcionales siempre que no tengan una acción adversa significativa en los objetos y efectos de la presente invención. Se espera que estos aditivos puedan mejorar adicionalmente el rendimiento y la calidad de la composición fotocurable como una composición de recubrimiento.

Los ejemplos de los aditivos que pueden usarse incluyen un promotor de fotopolimerización de tipo amino o quinona, un inhibidor de polimerización térmica, una carga inorgánica, una carga orgánica, un agente que transmite adhesión, un agente tixotrópico, un plastificante, un polímero no reactivo, un pigmento colorante, un agente de anti sedimentación, un agente antiespumante, un agente nivelador y similares.

Si se desea, puede añadirse un agente anticorrosivo diferente del agente anticorrosivo de benzotriazol (C) y el pigmento anticorrosivo (F) seleccionado entre un pigmento anticorrosivo de fosfato y sílice con iones de calcio intercambiados, siempre que no aumente notablemente la turbidez del recubrimiento o disminuya notablemente la curabilidad del recubrimiento. Los ejemplos de un agente anticorrosivo de este tipo incluyen sal de calcio o aluminio del ácido molibdico, sal de bario o calcio del ácido bórico, silicato de calcio, borosilicato de calcio y similares.

[Método de preparación de una composición fotocurable o una composición de recubrimiento]

Una composición fotocurable y una composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención pueden prepararse de manera convencional. Por ejemplo, los componentes descritos anteriormente que se han pesado para proporcionar proporciones en los intervalos descritos anteriormente pueden mezclarse y dispersarse usando una mezcladora de dispersión tal como un molino de bolas, un molino de perlas o un molino de tres rodillos o una mezcladora de agitación tal como una mezcladora de alta velocidad con palas giratorias denominada mezcladora de dispersión para preparar la composición fotocurable o la composición de recubrimiento descritas anteriormente.

Una composición fotocurable y una composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención no contienen sustancialmente y no necesitan contener polvos de metales pesados tales como cinc, plomo o cobre que son contenidos en grandes cantidades en un recubrimiento de prevención del óxido convencional para una junta roscada para tubos de acero. Por tanto, los efectos adversos de estos polvos en el medio ambiente y en los seres humanos pueden evitarse cuando se forma o usa un recubrimiento fotocurado.

[Sustrato que se recubre]

Los ejemplos de sustratos que pueden recubrirse con una composición fotocurable y una composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención incluyen placas u hojas, cables, varillas, tubos y diversos otros sustratos metálicos (elementos con forma). Son ejemplos de metales que pueden constituir los sustratos descritos anteriormente diversos metales tales como el hierro, el acero carbonado, el cobre, el cinc, el estaño y el aluminio; y aleaciones de estos metales. El sustrato puede ser un material metalizado con un metal de este tipo o aleación. Puesto que una composición fotocurable y una composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención pueden formar un recubrimiento que tiene una excelente resistencia a la corrosión, son particularmente adecuadas para el acero carbonado y las aleaciones de acero que tienen un contenido de Cr de como máximo el 20 por ciento en masa. También puede aplicarse una composición fotocurable y un material que forma un recubrimiento de acuerdo con la presente invención a los diversos sustratos descritos anteriormente (elementos con forma) y pueden usarse para aplicaciones diferentes de la prevención del óxido.

Entre estos usos, una composición fotocurable y una composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención son apropiadas para formar un recubrimiento previsto para la prevención del óxido o la prevención del óxido y la lubricación de una junta roscada para tubos y, en particular, en el pasador y/o la caja de una junta roscada para tubos de acero.

[Recubrimiento fotocurable, sustrato con un recubrimiento fotocurado y junta roscada para tubos de acero que tienen un recubrimiento fotocurado]

Un recubrimiento fotocurado de acuerdo con la presente invención se forma a partir de la composición fotocurable descrita anteriormente. El recubrimiento fotocurado se forma por lo general sobre el sustrato descrito anteriormente (tal como las superficies de contacto de una junta roscada para tubos de acero). El método para su formación es

como se describe más adelante.

Un sustrato que tiene un recubrimiento fotocurado de acuerdo con la presente invención tiene el recubrimiento fotocurado descrito anteriormente en una superficie de un sustrato metálico.

5 Una junta roscada para tubos de acero que tiene un recubrimiento fotocurado de acuerdo con la presente invención se caracteriza porque tiene el recubrimiento fotocurado descrito anteriormente en la superficie de un pasador y/o una caja de una junta roscada para tubos de acero. El recubrimiento fotocurado tiene una excelente resistencia a la corrosión y adhesión a un sustrato en forma de una junta roscada para tubos.

10 El grosor del recubrimiento fotocurado normalmente se encuentra en el intervalo de 1-100 micrómetros. Teniendo en cuenta el coste para la prevención del óxido, la resistencia a la corrosión, la facilidad de ensamblaje y la eficiencia de curado de la composición fotocurable, el grosor del recubrimiento es preferentemente de 5-30 micrómetros.

15 El recubrimiento fotocurado tiene una buena adhesión a un sustrato (tal como las superficies de contacto de una junta roscada para tubos de acero). Por ejemplo, la composición fotocurable no se despegaba de un sustrato incluso si se produce un impacto externo en el momento del transporte o manipulación o contacto con un deslizamiento de rodillo o similar. La composición fotocurable también tiene una excelente resistencia a la corrosión (propiedades de prevención del óxido).

20 Un recubrimiento fotocurado de acuerdo con la presente invención es altamente transparente, así que es posible inspeccionar visualmente las porciones roscadas de una junta roscada para detectar daños desde encima del recubrimiento. Específicamente, la turbidez del recubrimiento fotocurado es preferentemente como máximo del 40 % y más preferentemente como máximo del 15 %. A medida que aumenta la turbidez, la transparencia disminuye y a veces se vuelve difícil determinar si existe algún daño en la porción roscada. Cuanto menor sea la turbidez del recubrimiento fotocurado, mejor. El límite inferior de la turbidez es por lo general del 0,1 %. Un método para medir la turbidez se describe en el siguiente ejemplo.

30 La turbidez del recubrimiento fotocurado puede ajustarse, mediante las proporciones de componentes de pigmento tal como un pigmento anticorrosivo (tal como el pigmento anticorrosivo (F) seleccionado entre un pigmento anticorrosivo de fosfato y sílice con iones de calcio intercambiados) y el lubricante (H). La turbidez aumenta a medida que las proporciones de estos compuestos aumentan.

35 [Método para la prevención del óxido de una junta roscada para tubos de acero y método de fabricación de una junta roscada para tubos de acero que tiene un recubrimiento fotocurado]

40 Un método para la prevención del óxido de una junta roscada para tubos de acero de acuerdo con la presente invención (un método de tratamiento de superficies para la prevención del óxido) comprende las etapas de aplicar la composición fotocurable descrita anteriormente a la superficies de un pasador y/o una caja de una junta roscada para tubos de acero y después irradiar las superficies recubiertas con rayos de energía activa para curar la composición y formar un recubrimiento fotocurado.

45 Un método de fabricación de una junta roscada para tubos de acero que tiene un recubrimiento fotocurado de acuerdo con la presente invención comprende las etapas de aplicar la composición fotocurable descrita anteriormente a las superficies de un pasador y/o una caja de una junta roscada para tubos de acero y después irradiar las superficies recubiertas con rayos de energía activa para curar la composición y formar un recubrimiento fotocurado.

50 Las superficies de contacto de la junta roscada para tubos (las superficies de las porciones roscadas y las porciones de contacto metálicas sin rosca del pasador y/o de la caja de la junta roscada) pueden irradiarse con rayos de energía activa inmediatamente después de la aplicación de la composición fotocurable descrita anteriormente, y la composición en su totalidad se cura con rapidez mediante fotopolimerización, formando de este modo un recubrimiento con un grado uniforme de reticulación. Este recubrimiento uniforme tiene una buena adhesión a la superficie de un tubo de acero y puede prevenir eficazmente la formación de óxido.

55 Antes de aplicar la composición fotocurable, la superficie del tubo de acero puede someterse al tratamiento de conversión química conocido en la técnica como el tratamiento de conversión química de oxalato o fosfato para formar un recubrimiento primario o inferior como medio para ayudar en la prevención del óxido y para mejorar la adhesión del recubrimiento. La superficie también puede someterse a un tratamiento para poner áspera la superficie, conocido en la técnica como granallado, y a martilleo por impacto con el fin de mejorar la adhesión del recubrimiento. Además, es preferible retirar adecuadamente la humedad y los remanentes de petróleo de la superficie del tubo de acero antes de la aplicación de la composición fotocurable. Siempre que el objeto y los efectos de la presente invención no se vean perjudicados, puede aplicarse un lubricante convencional conocido sobre el recubrimiento fotocurado o un recubrimiento lubricante convencional conocido o puede formarse un recubrimiento anticorrosivo sobre el recubrimiento fotocurado.

65

La pulverización, lavado, sumergimiento, aplicación con rodillo o similar puede usarse como método para aplicar la composición fotocurable y la composición de recubrimiento para formar un recubrimiento de prevención del óxido en una junta roscada para tubos de acero.

- 5 Como fuente de rayos de energía activa, es conveniente usar un dispositivo capaz de generar luz ultravioleta tal como una lámpara de mercurio de alta presión (ultra) o una lámpara de haluro de metal, pero también es posible usar un acelerador de haces de electrones, cobalto 60 como fuentes de rayos gamma o similar. Es conveniente usar un "sistema de recubrimiento continuo para formar un recubrimiento de prevención del óxido en una junta roscada para tubos" en el que un tubo de acero que se transporta mediante rodillos se somete sucesivamente a la aplicación de una composición fotocurable y a la irradiación con rayos de energía activa.

Ejemplos

- 15 La presente invención se explicará mediante los siguientes ejemplos pero la presente invención no está limitada por estos ejemplos. En los siguientes ejemplos y en los ejemplos comparativos, a menos de que se especifique lo contrario, "partes" significa partes en masa.

[Métodos para medir Tg, Mn y la viscosidad de una resina de (met)acrilato fotocurable]

- 20 - Tg: Medida con un calorímetro diferencial de barrido (DCB) de acuerdo con el documento JIS K7121;
 - Mn: Medida mediante cromatografía de exclusión molecular (CEM);
 - Viscosidad: Medida con un viscosímetro Brookfield de acuerdo con el documento JIS K7117-2.

[Ejemplo 1]

- 25 Con el fin de preparar la composición que se muestra en la Tabla 1, se añadieron los siguientes componentes (100 partes en total) a un recipiente en el orden apropiado y se agitaron usando una mezcladora de dispersión en una mezcla uniforme para formar una composición fotocurable:

- 30 20 partes de una resina de acrilato fotocurable (SHIKO™ UV3200B, Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.),
 20 partes de una resina de acrilato fotocurable (RIPOXY™ VR-77-80TPA, Showa Highpolymer Co., Ltd.),
 8 partes de un monómero de acrilato monofuncional (FANCRYL™ FA-512A, Hitachi Chemical Co., Ltd.),
 13 partes de un monómero bifuncional (TPGDA, Daicel-Cytec Co., Ltd.),
 35 5 partes de un monómero bifuncional (VISCOAT™ n.º 215, Osaka Organic Chemical Industry Ltd.),
 15 partes de un monómero trifuncional (NEW FRONTIER™ TMPT, Dai-ichi Kogyo Seiyaku, Co., Ltd.),
 7 partes de un iniciador de la fotopolimerización (IRGACURE™ 184, Ciba Specialty Chemicals),
 3 partes de un iniciador de la fotopolimerización (IRGACURE™ 651, Ciba Specialty Chemicals),
 1 parte de un agente anticorrosivo de benzotriazol (BT-LX, Johoku Chemical Co., Ltd.),
 40 5 partes de un pigmento anticorrosivo de fosfato (EXPERT™ NP-1102, Toho Ganryo Kogyo Co. Ltd.) y
 3 partes de un éster de fosfato (LIGHTESTER™ P-2M, Kyoisha Chemical Co., Ltd.).

Usando la composición fotocurable, se realizaron las siguientes evaluaciones 1-4. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

- 45 [Ejemplos 2-10 y Ejemplos Comparativos 1-6]

- 50 Las composiciones fotocurables se prepararon de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto porque los componentes que se muestran en la Tabla 1 se usaron en las proporciones indicadas. Las siguientes evaluaciones 1-4 se realizaron en cada una de las composiciones fotocurables resultantes. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Los detalles de cada uno de los componentes que se muestran en la Tabla 1 eran los que se indican a continuación.

- 55 [Componentes (A): resinas de (met)acrilato fotocurables]

- A-1: un acrilato de poliuretano de Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.: SHIKO™ UV32 0 0B, Tg = -8 °C, Mn = 10.000, viscosidad = 50.000 mPa-s (25 °C);
 A-2: un acrilato de poliéster de DIC Corp.: UNIDIC™ V3021, Mn = 500, viscosidad = 7.000 mPa-s (25 °C);
 60 A-3: un acrilato de poliéster de Daicel-Cytec Co., Ltd.: EBECRYL™ 525, Mn = 1000, viscosidad = 40.000 mPa-s (25 °C);
 A-4: un acrilato de poliéster de Daicel-Cytec Co., Ltd.: EBECRYL™ 811, viscosidad = 1850 mPa-s (60 °C);
 A-5: un acrilato epoxi de DIC Corp.: UNIDIC™ V5502, Tg = desde 100-140 °C, Mn = 1300, viscosidad = 2000 mPa-s (25 °C);
 65 A-5: un acrilato de epoxi de Showa Highpolymer Co., Ltd.: RIPOXY™ VR-77-80TPA, Mn = 500, viscosidad = 40.000 mPa-s (25 °C).

ES 2 592 158 T3

[Componentes (B): Monómeros de (met)acrilato monofuncionales o bifuncionales]

- 5 B-1: un monómero de acrilato monofuncional - acrilato de dicitlopenteniloxietilo de Hitachi Chemical Co., Ltd.: FANCRYL™ FA-512A;
B-2: un monómero de acrilato monofuncional - acrilato de fenoxietilo de Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.: NEW FRONTIER™ PHE;
B-3: un monómero de acrilato bifuncional - diacrilato de tripropilenglicol de Daicel-Cytec Co., Ltd.: TPGDA;
B-4: un monómero de acrilato bifuncional - diacrilato de neopentilglicol de Osaka Organic Chemical Industry, Ltd.: VISCOAT™ n.º 215;
10 B-5: un monómero de acrilato bifuncional - diacrilato de 1,6-hexanodiol de Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.: NEW FRONTIER™ HDDA.

[Componentes (C): Monómeros de (met)acrilato trifuncionales o multifuncionales superiores]

- 15 C-1: un monómero de acrilato trifuncional - triacrilato de trimetilolpropano de Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.: NEW FRONTIER™ TMPT;
C-2: un monómero de acrilato trifuncional - triacrilato de pentaeritritol de Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.: NEW FRONTIER™ PET-3.

20 [Componentes (D): iniciadores de la fotopolimerización]

- D-1: 1-hidroxicicloexil fenil cetona de Ciba Specialty Chemicals: IRGACURE™ 184;
D-2: 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona de Ciba Specialty Chemicals: IRGACURE™ 651.

25 [Componente (E): agente anticorrosivo de benzotriazol]

- E-1: 1-[N,N-bis(2-etilhexil)aminometil]benzotriazol de Johoku Chemical Co., Ltd.: BT-LX.

[Componentes (F): Pigmentos anticorrosivos]

- 30 F-1: un pigmento anticorrosivo de fosfato - fosfito de aluminio de Toho Ganryo Co., Ltd.: EXPERT™ NP-1102;
F-2: sílice con iones de calcio intercambiados (dióxido de silicio amorfo e hidróxido de calcio) de Fuji Silysia Chemical Ltd.: SYLOMASK™ 55.

35 [Componente (G): Éster de Fosfato]

- G-1: fosfato ácido de 2-metacriloiloxietilo de Kyoisha Chemical Co., Ltd.: LIGHTESTER™ P-2M.

[Componente (H): Lubricante]

- 40 H-1: cera de polietileno micronizada de BYK Chemie: CERAFLOUR™ 991.

[Componente (I): Agente iluminador fluorescente]

- 45 I-1: Agente iluminador fluorescente - 2,5-tiofenodil-bis(5-terc-butil-1,3-benzoxazol) de Ciba Specialty Chemicals: TINOPAL™ OB.

Tabla 1

Composición fotocurable (los números en los ejemplos indican el contenido en porcentaje en masa)		Ejemplos										Ejemplos Comparativos						
Componente	Símbolo	Nombre Químico	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6
(A) Resina de (met)acrilato Fotocurable	A-1	Acrilato de Poliuretano	20				15	20	15				35	35	21	25	23	
	A-2	Acrilato de Poliéster		25			20			20								
	A-3	Acrilato de Poliéster			36		20					35						
	A-4	Acrilato de Poliéster				35												
	A-5	Acrilato Epoxi		13		20								31	20	20	20	20
	A-6	Acrilato Epoxi		20			15	10	15	15	15	15						
(B) Monómero de (met)acrilato monofuncional y bifuncional	Mono	B-1	8		32		20	8	8	26	30		8	8	8	8	8	8
		B-2		15			10							13				
	Bi	B-3	13				30		13	13			20		13	13	13	13
(C) Monómero de (met)acrilato trifuncional o multifuncional superior	B-4	Diacrilato de Neopentilglicol	5	15					5	5			5		5	5	5	5
	B-5	Diacrilato de 1,6-Hexanodiol		3		10												
(C) Monómero de (met)acrilato trifuncional o multifuncional superior	C-1	Triacrilato de Trimetilolpropano	15			6	15	15	15	15			15	15	15	15	15	15
	C-2	Triacrilato de Pentaeritritol		10	13						15	15	20					

Composición fotocurable (los números en los ejemplos indican el contenido en porcentaje en masa)			Ejemplos										Ejemplos Comparativos					
Componente	Símbolo	Nombre Químico	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6
(D) Iniciador de la Fotopolimerización	D-1	Hidroxiciclohexil- ¹⁻ fenilcetona	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	D-2	2,2- dimetoxi-2- fenilacetofenona	3	3	3	3	3	3,5	3	3	3	3,5	3	3	3	3	3	3
(E) Agente Anticorrosivo de Benzotriazol	E-1	[N,N'(bis(2- ¹⁻ etilhexil)am inometil)- benzotriazol	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	F-1	Fosfito de Aluminio	5	5	5	5	5	5	10	15	5	5	5	5	5	5	5	5
(F) Pigmento Anticorrosivo	F-2	dióxido de silicio amorfo e hidróxido de calcio									5	5						
	G-1	fosfato ácido de 2- metacriloloxietilo	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(H) Lubricante	H-1	Cera de polietileno micronizada					1											
(I) Agente iluminador fluorescente	I-1	2,5-tiofenodil-bis (5-terc-butil-1,3- benzoxazol)						0,5				0,5						
Total			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[Métodos de ensayo para la evaluación]

1. Evaluación de resistencia a la corrosión (ensayo de pulverización de sal).

5 La resistencia a la corrosión de las composiciones fotocurables obtenidas en los ejemplos y en los ejemplos comparativos se evaluó de la siguiente manera de acuerdo con el ensayo de pulverización de sal descrito en el documento JIS Z2371.

10 En primer lugar, cada una de las composiciones fotocurables descritas anteriormente se aplicó mediante pulverización de la misma sobre una lámina de acero de manera que el grosor del recubrimiento fotocurado resultante fuera de 20 micrómetros \pm 1 micrómetro, después se irradió con luz ultravioleta para curar el recubrimiento aplicado y obtener una lámina de acero con un recubrimiento fotocurado. Como la lámina de acero, se usó una placa de acero carbonado (SPCC-SD, 150°mm x 70°mm x 0,8°mm) que se había tratado con una solución de fosfato de cinc (Paltec Test Panels Co. Ltd.) de manera que se formara una capa de fosfato con un grosor de
15 aproximadamente 1 micrómetro (en lo sucesivo en el presente documento denominada una lámina de acero fosfatada con cinc). Se usó un pulverizador neumático fabricado por Nordson K. K como dispositivo de pulverización. El curado con rayos ultravioleta se realizó mediante la irradiación de rayos ultravioleta usando un aparato de irradiación de rayos fabricado por Eye Graphics Co., Ltd. en las condiciones de 1000 mJ/cm² (medidos con un iluminómetro fabricado por TOPCON Corporation). El grosor del recubrimiento fotocurado que se formó se determinó
20 usando un medidor de grosor de película electromagnético fabricado por Kett Electric Laboratory.

Se realizó un ensayo de pulverización de sal sobre la lámina de acero resultante con un recubrimiento fotocurado (Pieza de Ensayo 1). El ensayo de pulverización de sal se realizó usando una máquina de ensayo fabricada por Suga Test Instruments Co., Ltd. La Pieza de Ensayo 1 se retiró con el fin de examinar la presencia o ausencia de
25 óxido después de que pasaran 100 horas, 200 horas, 500 horas, 750 horas y 1000 horas. El criterio para la aparición de óxido era que había óxido incluso si se observaba una única área de óxido con forma de punto. Las piezas de ensayo que no se habían oxidado después de 750 horas (Puntuación A o B en el siguiente criterio de evaluación) se consideraron aceptables.

30 Criterio para la evaluación de la resistencia a la corrosión:

- A: No se observó óxido después de 1000 horas,
- B: No se observó óxido después de 750 horas,
- C: No se observó óxido después de 500 horas,
- 35 D: Aparición de óxido antes de 500 horas.

2. Evaluación de la adhesión del recubrimiento fotocurado a un sustrato antes y después de un ensayo de ciclo térmico.

40 Las placas de acero utilizadas en este ensayo fueron las placas de acero fosfatadas con cinc descritas anteriormente y una lámina de acero inoxidable que tenía un contenido de cromo del 13 por ciento en masa que se terminó mediante amolado (150°mm x 70°mm x 2mm). Las composiciones fotocurables obtenidas en los ejemplos y en los ejemplos comparativos se aplicaron mediante pulverización a las placas de acero y después se irradiaron con rayos ultravioleta para curar el recubrimiento aplicado y obtener placas de acero con un recubrimiento
45 fotocurado. Las condiciones para la aplicación y el curado fueron las mismas que las condiciones del Ensayo 1 descrito anteriormente (evaluación de la resistencia a la corrosión). Se realizaron hendiduras con forma de cruz con una longitud de 20°mm a una profundidad que alcanzaba el sustrato de acero en el recubrimiento fotocurado usando un cuchillo para crear una condición en la que el despegado progresará fácilmente.

50 Usando la Pieza de Ensayo 2 obtenida de la manera anterior, se evaluó (1) la adhesión del recubrimiento fotocurado a un sustrato antes del ensayo de ciclo térmico y (2) la adhesión del recubrimiento fotocurado a un sustrato después del ensayo de ciclo térmico.

(1) Antes del ensayo de ciclo térmico: Se evaluó la adhesión usando un típico ensayo de despegado de cinta adhesiva basado en el documento JIS K5600. Solo las piezas de ensayo que tuvieron una puntuación de 1 o 0 (Puntuación A o B en el siguiente criterio de evaluación) se evaluaron como aceptables de acuerdo con las normas de evaluación establecidas en el documento JIS K5600.

Criterio de evaluación de la adhesión antes del ensayo de ciclo térmico

- 60 A: Puntuación 0 en el ensayo de despegado de cinta adhesiva basado en el documento JIS K5600,
- B: Puntuación 1 en el ensayo de despegado de cinta adhesiva basado en el documento JIS K5600,
- C: Puntuación 2 en el ensayo de despegado de cinta adhesiva basado en el documento JIS K5600,
- D: Puntuación 3 o menor en el ensayo de despegado de cinta adhesiva basado en el documento JIS K5600.

65 (2) Después del ensayo de ciclo térmico: Se realizó un ensayo de ciclo térmico colocando la Pieza de Ensayo 2 descrita anteriormente en un termostato y realizando 20 ciclos manteniéndola en un medio a 80 °C y una

humedad relativa del 30 % durante 16 horas y, después, manteniéndola durante 8 horas a una temperatura de -45 °C. El porcentaje del área despegada del recubrimiento fotocurado se midió después del ensayo. Solo se consideraron aceptables las Piezas de Ensayo para las que el porcentaje de área despegada de las hendiduras fue de menos del 5 % (Puntuación A o B en el siguiente criterio de evaluación).

5 Criterio para la evaluación de la adhesión después del ensayo de ciclo térmico

A: No hay despegado de las hendiduras después del ensayo de ciclo térmico,

B: Menos del 5 % de área despegada de las hendiduras después del ensayo de ciclo térmico,

10 C: Al menos el 5 % y menos del 10 % de área despegada de las hendiduras después del ensayo de ciclo térmico.

D: Al menos el 10 % de área despegada de las hendiduras después del ensayo de ciclo térmico.

3. Método para medir la turbidez

15 Las composiciones fotocurables obtenidas en los ejemplos y ejemplos comparativos se aplicaron usando un aplicador de película a una película de PET (tereftalato de polietileno) orientado biaxialmente de forma que el grosor de la película después del curado fuera de 25 micrómetros. Los recubrimientos aplicados se irradiaron después con rayos infrarrojos para obtener un recubrimiento fotocurado. La turbidez de la película recubierta que tenía este recubrimiento fotocurado se midió usando un medidor de visibilidad (NDH2000, Nippon Denshoku Industries Co., Ltd., fuente de luz: lámpara halógena clasificada de 5 V y 9 W (diámetro de abertura de incidencia de 20°mm)).

4. Evaluación de propiedades lubricantes (coeficiente de fricción)

25 Con el fin de evaluar las propiedades lubricantes (coeficiente de fricción) de la superficie de recubrimiento, se usó un aparato de control de fricción de Bowden disponible en el mercado (Shinko Engineering Co., Ltd.). En el aparato de control de fricción de Bowden, se movió hacia atrás y hacia adelante una bola de acero en una línea recta sobre un recubrimiento formado en una lámina de acero mientras se aplicaba una carga a la bola. El coeficiente de fricción se midió a partir de la fuerza de fricción y la carga de presión en ese momento.

30 El procedimiento específico fue como se indica a continuación. En primer lugar, una composición fotocurable obtenida en los ejemplos o ejemplos comparativos se aplicó sobre la lámina de acero fosfatada con cinc con una barra para recubrir de forma que el grosor de recubrimiento del recubrimiento fotocurado fuera de 20 micrómetros \pm 1 micrómetro, después se irradió con rayos ultravioleta para curar el recubrimiento y obtener una lámina de acero con un recubrimiento fotocurado. Las condiciones de curado fueron las mismas que las condiciones en el ensayo 1 descrito anteriormente (evaluación de la resistencia a la corrosión). Las piezas de ensayo resultantes se cortaron a un tamaño de 100°mm x 20°mm y se colocaron en el aparato de control de fricción de Bowden. Se usó una bola de acero disponible en el mercado hecha de acero SUJ2 con un diámetro exterior de 3/16 pulgadas (Amatsuji Steel Ball Manufacturing Co., Ltd.), que se desengrasó adecuadamente, como la bola de acero en el ensayo de Fricción de Bowden. La bola de acero se movió hacia delante y hacia atrás 30 veces con una carga de presión de 1 kgf, una velocidad de deslizamiento de 4°mm/s y un ancho de deslizamiento de 10°mm y se determinó el coeficiente de fricción promedio. Las propiedades lubricantes se evaluaron usando un coeficiente de fricción de 0,2 como patrón. Se determinó que el coeficiente de fricción de 0,2 o menos indicaba buenas propiedades lubricantes.

Tabla 2

Sujeto de Ensayo	Pieza de Ensayo	Ejemplos										Ejemplos Comparativos								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6			
Resistencia a la Corrosión	Lámina de acero Fosfatada con cinc	B	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	D	D	C
	Lámina de acero Fosfatada con Cinc	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	c	C	C	B	B	D
Adhesión	Antes del ensayo de Ciclo Térmico	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	D	D	D	C	C	D	
	Después del ensayo de Ciclo Térmico	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	C	C	C	B	B	D	
Turbidez	Lámina de acero carbonado	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	D	D	D	C	C	D	
	-	10	10	10	10	14	10	25	35	25	10	10	10	10	10	10	10	10	1	10
Propiedades Lubrificantes (Coeficiente de Fricción)	Lámina de acero Fosfatada con Cinc	0,13	0,14	0,14	0,13	0,08	0,14	0,16	0,17	0,13	0,12	0,29	0,31	0,33	0,5	0,3	0,26			
	-																			

Resistencia a la corrosión: A = Sin óxido después de 1000 horas, B = Sin óxido después de 750 horas, C = Sin óxido después de 500 horas, D = Óxido observado antes de 500 horas. Adhesión antes del ensayo de ciclo térmico (puntuación de despegado con cinta adhesiva, JIS K5600): 0 = A, 1 = B, 2 = C, 3 o más = D. Adhesión después del ensayo de ciclo térmico (% de área despegada de las hendiduras): 0 % = A, menos del 5 % = B, del 5 % a menos del 10 % = C, 10 % o más = D.

Como se muestra en la Tabla 2, en cada uno de los Ejemplos 1-10, no hubo formación de óxido después de 750 o más horas en el ensayo de pulverización con sal y se determinó que la resistencia a la corrosión fue aceptable. La adhesión a sustratos evaluada en el ensayo de despegado con cinta adhesiva fue de 0 o 1 por las normas de evaluación de JIS, de forma que la adhesión al sustrato antes del ensayo de ciclo térmico que se evaluó fue aceptable. La adhesión a un sustrato después del ensayo de ciclo térmico fue un porcentaje de área de despegado de las hendiduras de menos del 5 %, de forma que la adhesión al sustrato después del ensayo de ciclo térmico se evaluó como aceptable. En cada uno de los Ejemplos 1-8, coeficiente de fricción usando un aparato de control de fricción de Bowden fue como máximo de 0,2, de forma que las propiedades lubricantes se evaluaron como aceptables.

Por el contrario, en todos los Ejemplos Comparativos 1-6, se desarrolló óxido a las 500 horas o 750 horas en el ensayo de pulverización con sal, de forma que se consideró la resistencia a la corrosión inaceptable. La adhesión al sustrato se evaluó mediante el ensayo de despegado con cinta adhesiva y la adhesión al sustrato después del ensayo de ciclo térmico fue inaceptable excepto por los Ejemplos Comparativos 4 y 5 en los que el sustrato fue una lámina de acero fosfatado con cinc. En particular, la adhesión a una lámina de acero inoxidable fue extremadamente mala. En cada uno de los Ejemplos Comparativos 1-6, el coeficiente de fricción en el ensayo de fricción de Bowden fue al menos de 0,2, por lo que las propiedades lubricantes se evaluaron como malas.

5. Ensayo de rendimiento real

(5-1) Con el fin de confirmar el rendimiento de un recubrimiento fotocurado de acuerdo con la presente invención en una junta roscada real para tubos de acero, se realizó un tratamiento de recubrimiento de la siguiente manera usando las composiciones fotocurables obtenidas en los Ejemplos 5 y 10 en la superficie incluyendo las roscas macho de una junta roscada que se formó en la superficie exterior en el extremo de un tubo de acero carbonado para su uso en un material tubular para pozo de petróleo (VAMTOP™) que tenía un diámetro exterior de 13-3/8 pulgadas.

Después de que se formó el recubrimiento fosfatado con cinc con un grosor de 8 micrómetros (usando una solución de fosfato con cinc de Nihon Parkerizing Co., Ltd.: Palbond 181X) en la superficie exterior incluyendo las roscas macho (superficie del pasador) en el extremo del tubo de acero, la composición fotocurable se aplicó mediante pulverización mientras el tubo de acero rotaba en rodillos giratorios y se movía una boquilla de pulverización en la dirección axial. Después se realizó la irradiación con rayos ultravioleta mientras el tubo de acero rotaba para curar el recubrimiento aplicado. Se unió una lámina de acero pequeña al tubo de acero en un lugar cercano a la porción roscada, la porción roscada y la lámina de acero se recubrieron simultáneamente y las condiciones de recubrimiento se ajustaron de forma que el grosor del recubrimiento fotocurado en la placa de acero fuera de 25 micrómetros. Las condiciones de curado fueron las mismas que las condiciones cuando se formó la pieza de ensayo del ensayo 1 anteriormente descrito (evaluación de resistencia de la corrosión) y la irradiación acumulativa fue de 1000 mJ/cm². Las otras condiciones fueron como se indicó en 5-2 que se describe a continuación.

Un tubo de acero que tenía un recubrimiento fotocurado obtenido de esta forma se dejó en el exterior durante al menos 3 meses cerca de la costa en una región ecuatorial que tenía una alta temperatura y alta humedad y se dejó durante al menos 3 meses en el exterior en invierno cerca de la costa en el Norte de Europa donde el Invierno es frío en extremo. En ambos casos, se confirmó que no hubo oxidación o despegado del recubrimiento.

(5-2) También se realizó un ensayo de ensamblaje y desensamblaje de una junta roscada para materiales tubulares para pozos de petróleo. Se formó un recubrimiento fotocurable en una superficie que incluía las roscas macho en el pasador de una junta roscada formada en la superficie exterior en el extremo de un tubo de acero y se formó un recubrimiento lubricante sólido en una superficie que incluía las roscas hembra de una caja emparejada (formada en la superficie interior de un acoplamiento). Como tubos de acero para materiales tubulares para pozos de petróleo, se usaron tubos de acero hechos de acero carbonado o acero 13 Cr que tenían un diámetro de 3-1/2 pulgadas, 7 pulgadas, 9-5/8 pulgadas o 18-3/8 pulgadas. La forma de rosca era VAMTOP(marca registrada).

En el caso del acero carbonado, el tratamiento de recubrimiento se realizó de la siguiente manera en las superficies de un pasador y una caja.

La superficie que incluía las roscas macho de un pasador se trataron primero mediante inmersión en una solución fosfatada con cinc (la misma que se usó en el ensayo 5-1 descrito anteriormente) a 75-85 °C para formar un recubrimiento de fosfato de cinc con un grosor de 8 micrómetros. Después una composición de recubrimiento que comprendía la composición fotocurable obtenida en el Ejemplo 5 o 10 se aplicó mediante pulverización sobre el recubrimiento de fosfato de cinc de la misma forma que se describió en 5-1 y la composición de recubrimiento se irradió con rayos ultravioleta para curar el recubrimiento aplicado y formar un recubrimiento curado con un grosor de 25 micrómetros. Las condiciones de curado fueron: irradiación acumulativa de 1000 mJ/cm², lámpara de UV: lámpara de mercurio con aire frío, salida de la lámpara de UV: 4 kW, longitud de onda de los rayos ultravioleta: 260 nm.

5 La superficie que incluía las roscas hembra de una caja se trataron primero mediante un metalizado con Ni y después mediante metalizado con una aleación de Cu-Sn-Zn, ambos realizados mediante electrodeposición, para formar un recubrimiento metalizado con un grosor total de 8 micrómetros. Se calentó una composición para formar un recubrimiento lubricante sólido que tenía la composición que se describe a continuación a 120 °C para obtener un estado fundido, y después la composición fundida se aplicó mediante pulverización sobre el recubrimiento metalizado en la caja que se precalentó a 120 °C para formar un recubrimiento lubricante sólido con un grosor de 50 micrómetros.

10 La composición de la composición formadora de recubrimiento lubricante sólido (en % en masa) era como se indica a continuación.

9 % de homopolímero de polietileno (LICOWAX™ PE 520 de CLARIANT)
 15 % de cera carnauba
 15 % de estearato de cinc
 15 5 % de metacrilato de polialquilo líquido (IVSCOPLEX™ 6-950 de ROHMAX)
 40 % de supresor de corrosión (NA-SUL™ Ca/W1935 de King Industries, Inc.)
 3,5 % de fluoruro de grafito
 1 % de óxido de cinc
 20 5 % de dióxido de titanio
 5 % de trióxido de bismuto
 1 % de silicio (polidimetil siloxano) y
 0,3 % de IRGANOX™ y 0,2 % de IRGAFOS™ como antioxidantes (ambos de (Ciba-Geigy).

25 En el caso del acero 13 Cr, se formó un recubrimiento fotocurado en la superficie que incluía las roscas macho del pasador sin formar un recubrimiento de fosfato de cinc. Las condiciones fueron como las del acero carbonado.

30 Se repitieron el ensamblaje y desensamblaje 10 veces usando una junta roscada que tenía un pasador y una caja que se sometieron al tratamiento de superficies descrito anteriormente. Durante la etapa inicial del ensamble, se determinó que no hubo ningún daño en las porciones roscadas debido al enroscado entrecruzado. Además se confirmó que no se desarrolló desgaste y las propiedades lubricantes no empeoraron durante 10 ciclos de ensamblaje y desensamble.

REIVINDICACIONES

1. Una composición fotocurable que comprende:
- 5 (A) una resina de (met)acrilato fotocurable,
 (B) un monómero de (met)acrilato seleccionado entre un monómero de (met)acrilato monofuncional y un monómero de (met)acrilato bifuncional,
 (C) un monómero de (met)acrilato trifuncional o multifuncional superior,
 (D) un iniciador de la fotopolimerización,
 10 (E) un agente anticorrosivo de benzotriazol,
 (F) un pigmento anticorrosivo seleccionado entre un pigmento anticorrosivo de fosfato y sílice con iones de calcio intercambiados, y
 (G) un éster de fosfato.
- 15 2. Una composición fotocurable como se estableció en la reivindicación 1 en la que el éster de fosfato (G) es un (met)acrilato que tiene un grupo fosfato en la molécula.
3. Una composición fotocurable como se estableció en la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en la que la resina de (met)acrilato fotocurable (A) es al menos un elemento seleccionado entre (met)acrilato de poliéster, (met)acrilato de epoxi, (met)acrilato de poliéter y (met)acrilato de poliuretano.
- 20 4. Una composición fotocurable como se estableció en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 que contiene, en partes en masa, 5-50 partes del componente (A), 5-50 partes del componente (B), 5-30 partes del componente (C), 1-15 partes del componente (D), 0,1-5 partes del componente (E), 1-10 partes del componente (F) y 1-5 partes del componente (G), en la que el total de los componentes (A)-(G) es 100 partes en masa.
- 25 5. Una composición fotocurable como se estableció en una cualquiera de las reivindicaciones 1-4 que contiene adicionalmente un lubricante (H).
- 30 6. Una composición fotocurable como se estableció en una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 que contiene adicionalmente un agente iluminador fluorescente (I).
7. El uso de una composición fotocurable como se estableció en una cualquiera de las reivindicaciones 1-6 como material para formar un recubrimiento de prevención del óxido en una junta roscada para tubos de acero.
- 35 8. Un recubrimiento fotocurado obtenible a partir de una composición fotocurable como se estableció en una cualquiera de las reivindicaciones 1-6.
9. Un recubrimiento fotocurado como se estableció en la reivindicación 8 que tiene una turbidez de como máximo el 40 % según se midió usando un medidor de visibilidad NDH2000, Nippon Denshoku Industries Co., Ltd., fuente de luz: lámpara halógena clasificada a 5 V y 9 W, diámetro de abertura de incidencia de 20 mm.
- 40 10. Un sustrato metálico que tiene en su superficie un recubrimiento fotocurado como se estableció en la reivindicación 8 o la reivindicación 9.
- 45 11. Un sustrato metálico como se estableció en la reivindicación 10, donde dicho sustrato metálico es una junta roscada para tubos de acero y dicho recubrimiento fotocurado está en la superficie de un pasador y/o una caja de la junta roscada para tubos de acero.
- 50 12. El uso de la reivindicación 7 en el que la composición fotocurable se aplica en la superficie de un pasador y/o una caja de una junta roscada para tubos de acero para formar una superficie recubierta, y dicha superficie recubierta después se irradia con rayos de energía activa para curar la composición y formar un recubrimiento fotocurado.
- 55 13. Un método de fabricación de una junta roscada para tubos de acero con un recubrimiento fotocurado que incluye las etapas de aplicar una composición fotocurable como se estableció en una cualquiera de las reivindicaciones 1-6 en la superficie de un pasador y/o una caja de una junta roscada para tubos de acero y después irradiar la superficie recubierta con rayos de energía activa para curar la composición y formar un recubrimiento fotocurado.

Fig. 1

