

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 493**

51 Int. Cl.:

F16L 57/06 (2006.01)

F16L 58/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2004 PCT/US2004/042300**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2005 WO05059430**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2004 E 04814479 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 1694999**

54 Título: **Tuberías revestidas para transportar petróleo**

30 Prioridad:

17.12.2003 US 530296 P
21.06.2004 US 581421 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.10.2017

73 Titular/es:

THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)
1007 Market Street
Wilmington DE 19801, US

72 Inventor/es:

MCKEEN, LAURENCE, WAINO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 637 493 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

Tuberías revestidas para transportar petróleo

Esta solicitud reivindica la prioridad del número de serie de la solicitud provisional 60/530296, presentada el 17 de diciembre de 2003.

5 **Antecedentes de la invención**

1. Campo de la invención.

Esta invención se refiere a tuberías que transportan petróleo, tales como tuberías de pozos de petróleo y oleoductos, y más particularmente a revestimientos para la superficie interior de tales tuberías.

2. Descripción de la técnica relacionada.

10 Las tuberías de petróleo para transportar grandes volúmenes de petróleo tienen dos utilidades primarias, como tuberías de perforación para transportar petróleo desde depósitos subterráneos a la superficie terrestre y como tuberías para el transporte de petróleo a larga distancia a través de la superficie terrestre. Tales tuberías son grandes y largas, que tienen generalmente un diámetro interior de al menos 5,08 cm (2 pulgadas) y longitud de al menos 10 pies (3 m), más frecuentemente al menos 20 pies (6,1 m) y frecuentemente una longitud de al menos 30 pies (9,1 m). Tales tuberías están normalmente fabricadas de acero al carbono por razones económicas, en lugar de costosas aleaciones metálicas especiales que resisten mejor a las sustancias corrosivas del petróleo crudo. La corrosión es especialmente grave en el ambiente subterráneo caliente del depósito petrolífero de materiales tales como agua, azufre, dióxido de azufre, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, presentes en el petróleo haciéndolo normalmente ácido. Estos materiales corroen la tubería de petróleo incluso a temperaturas relativamente bajas de transporte de petróleo; los largos tiempos de contacto con la superficie interior del oleoducto proporcionan las condiciones para que se produzca la corrosión. Un problema adicional surge del material orgánico soluble presente en el petróleo a la alta temperatura del depósito de petróleo, tal como asfaltenos y ceras de parafina y con material inorgánico soluble, comúnmente denominado incrustación y que comprende generalmente calcita y/o barita, presentes en el petróleo o en presencia de agua salada asociada con el transporte de petróleo de depósitos subterráneos. Estos materiales se vuelven insolubles a medida que el petróleo se enfría, como ocurre durante el ascenso del petróleo a través de la tubería de perforación a la superficie de la tierra. Los materiales insolubles resultantes tienden a depositarse sobre la superficie interior del tubo, restringiendo el flujo de petróleo a su través y finalmente taponando la tubería. Esto también ocurre durante el transporte a larga distancia del petróleo a través de tuberías. Esto requiere la limpieza de las tuberías de petróleo, durante la cual cesa la producción o transporte de petróleo, según sea el caso.

Aunque se han propuesto soluciones para revestir tubos flexibles o tuberías en aplicaciones submarinas para soportar altas temperaturas, como en Dixon-Roche, patente de EE.UU. No. 6.505.649, no se abordan los problemas concurrentes de corrosión y obstrucción que se encuentran a menudo en las tuberías de transporte de petróleo, especialmente las tuberías de acero rígidas de transporte de petróleo.

35 La patente de EE.UU. No. 3.356.108 aplica un revestimiento delgado de tetrafluoroetileno (TFE) o hexafluoropropileno/TFE a tuberías metálicas destinadas a utilizarse en intercambiadores de calor.

La patente de EE.UU. No. 5.972.494 describe el refuerzo de revestimientos de fluoropolímeros con mica, *entre otros*, aplicándose entonces los revestimientos al equipo de procesamiento.

40 Por lo tanto, sigue habiendo una necesidad de resolver los problemas de corrosión y obstrucción que ocurren en tuberías de transporte de petróleo.

Breve compendio de la invención

La presente invención tal como se define en la reivindicación 1 de producto independiente adjunta y en la reivindicación 5 de proceso independiente resuelve estos problemas. De acuerdo con una realización de la presente invención, una tubería de petróleo rígida de perforación tiene un revestimiento adherido a la superficie interior de la tubería. El revestimiento comprende un perfluoropolímero. El revestimiento minimiza o elimina (i) el depósito de asfaltenos, cera de parafina e incrustación inorgánica, con el fin de minimizar o eliminar la obstrucción de la tubería de petróleo y (ii) la corrosión de la superficie interior de la tubería. La reducción del depósito puede caracterizarse por ser al menos 40%, preferiblemente al menos 50% de al menos uno de asfaltenos, cera de parafina e incrustación inorgánica en comparación con la superficie interior de la tubería sin que esté presente el revestimiento. Se han obtenido reducciones de al menos 60%, 70%, 80% e incluso al menos 90%. Preferiblemente, estas reducciones se aplican a al menos dos de los materiales de depósito, y más preferiblemente, a los tres.

Aunque es el cuerpo del revestimiento el que proporciona la protección a la tubería contra la corrosión, es la superficie antiadherente del revestimiento, es decir, la superficie expuesta del revestimiento la que impide la adherencia de asfaltenos, cera de parafina e incrustación inorgánica al revestimiento, para retrasar o impedir el

taponamiento de la tubería de petróleo. La superficie expuesta del revestimiento está esencialmente libre de cualquier otro ingrediente, distinto de perfluoropolímero, para proporcionar el mejor resultado antiadherente. El cuerpo del revestimiento contiene una pequeña cantidad de mica dispersada en el mismo para mejorar adicionalmente el comportamiento de impermeabilidad del revestimiento.

- 5 El revestimiento también comprende una capa de imprimación adherida a la superficie interior, con una sobrecapa que comprende el perfluoropolímero adherido a la capa de imprimación. Debido a que la sobrecapa puede estar libre de ingredientes no perfluoropolímeros necesarios para adherir la sobrecapa a la superficie interior de la tubería de petróleo, la sobrecapa puede proporcionar una excelente superficie antiadherente que está expuesta al petróleo que fluye en la tubería de petróleo. También se puede usar un perfluoropolímero como capa de imprimación. En este caso, la presencia de perfluoropolímero en la capa de imprimación permite que la sobrecapa funda enlazada a la capa de imprimación cuando se calientan.

El comportamiento de depósito reducido de las tuberías revestidas de la presente invención contrasta con el resultado obtenido para tuberías sin revestimiento, así como para tuberías de petróleo revestidas con resinas epoxídicas, en donde sorprendentemente el depósito es mayor que para las tuberías sin revestimiento.

- 15 La tubería de petróleo según la presente invención será generalmente grande, por ejemplo, tiene un diámetro interior de al menos 5,08 cm (2 pulgadas) y a veces tan grande como 15,24 cm (6 pulgadas) y puede ser de al menos 10 pies (3 m) de larga e incluso de al menos 20 pies (6 m) de larga. La enormidad de la superficie interior de esta tubería sobre la cual el revestimiento de fluoropolímero no está soportado excepto por adherencia a la superficie interior de la tubería requiere alta estabilidad para el enlace de adherencia. De lo contrario, las diversas condiciones de temperatura, presión e incluso contactos mecánicos pueden hacer que el revestimiento se separe de la superficie interior, dando lugar a pérdida en corrosión e incluso protección antiadherente si el revestimiento se rompe. Es una ventaja significativa de la presente invención que el revestimiento según las realizaciones mencionadas anteriormente proporciona la combinación de atributos descritos anteriormente, es decir, reducción del depósito e impermeabilidad al agua salada, así como resistencia a la corrosión, sobre la gran superficie interior de la tubería de transporte de petróleo.

Descripción detallada de la invención

- La presente invención está dirigida a una tubería rígida de transporte de petróleo, que tiene un revestimiento adherido a la superficie interior de la tubería. La presente invención se refiere también a un procedimiento para revestir la superficie interior de dicha tubería con un revestimiento de perfluoropolímero. El revestimiento de la presente invención comprende una capa de imprimación que se adhiere a la superficie interior de la tubería y una sobrecapa adherida a la capa de imprimación. El revestimiento proporciona un revestimiento antiadherente continuo, adherido sobre la superficie de la tubería expuesta al petróleo, para permitir que el petróleo continúe fluyendo a través de la tubería. Además, el revestimiento es sustancialmente impermeable al agua salada, lo que lo hace resistente a la corrosión.

- 35 Las tuberías de transporte de petróleo que están revestidas según la presente invención son tuberías convencionales, rígidas, de transporte de petróleo, que están hechas de metal, tal como acero. En cualquier caso, las tuberías de petróleo son grandes. Diámetros interiores de 5,08 cm (2 pulgadas), 6,03 cm (2-3/8 pulgadas.) y 7,6 cm (3 pulgadas) y mayores, y longitudes de al menos 10 pies (3 m), o incluso 20 pies (6,1 m) son bastante comunes.

- Aunque las dimensiones relativas de la tubería de petróleo son grandes, el espesor del revestimiento es bastante pequeño. La capa de imprimación sólo necesita ser lo suficientemente delgada como para adherir la sobrecapa a ella misma y por lo tanto a la superficie interior de la tubería de petróleo. La sobrecapa será generalmente de 51 a 6350 micrómetros (2 a 250 milésimas de pulgada) de espesor, y los espesores de imprimación y sobrecapa dependerán de cómo se formen estas capas y del espesor deseado para la aplicación particular de la tubería de transporte de petróleo. La capa de imprimación preferiblemente no es mayor que 25 micrómetros (1 milésima de pulgada) de espesor y la sobrecapa es preferiblemente de 51 a 6350 micrómetros (de 2 a 250 milésimas de pulgada) de espesor. En aplicaciones en las que se desean revestimientos delgados, el grosor de la sobrecapa es preferiblemente de 51-175 micrómetros (de 2-7 milésimas de pulgada). En algunas aplicaciones, en las que se prefieren revestimientos gruesos, el espesor de la sobrecapa es de 635 a 6350 micrómetros (de 25-250 milésimas de pulgada), preferentemente de 762 a 2540 micrómetros (de 30-100 milésimas de pulgada). Se prefieren revestimientos gruesos en entornos altamente abrasivos o severamente corrosivos y la capa de imprimación puede tener un espesor de al menos 25 micrómetros. Por supuesto, existe una ventaja económica para suministrar revestimientos delgados en aplicaciones que se determinan que son menos severas. La tubería de petróleo de la presente invención se utilizará como una sucesión de tales tuberías en una tubería de perforación de pozo de petróleo.

- 55 La superficie interior del tubo de petróleo, tal como se fabrica, es generalmente lisa pero con picos y valles y generalmente está revestida con un agente de conservación para minimizar cualquier oxidación. Antes de formar el revestimiento sobre la superficie interior de la tubería, dicha superficie debe ser tratada para separar el agente de conservación y cualquier otro contaminante. Esta etapa de separación está destinada a proporcionar una superficie adherente limpia para que la capa sobrecapa se adhiera a la superficie interior de la tubería de petróleo,

preferiblemente usando una capa de imprimación para establecer la rigurosa unión necesaria entre la superficie interior y entre la capa de imprimación y la sobrecapa. Se pueden usar jabones y limpiadores convencionales. La tubería se puede limpiar aún más mediante cocción a altas temperaturas en el aire, temperaturas de 427°C (800°F) o mayores. La superficie interior limpiada puede entonces ser rugosa, tal como mediante grabado químico o abrasión con partículas abrasivas, tales como arena, granalla metálica u óxido de aluminio, para formar una superficie rugosa a la que puede adherirse la capa de imprimación del revestimiento. La limpieza con abrasivo es suficiente para separar cualquier herrumbre que pueda estar presente, completando así la limpieza de la superficie interior. La rugosidad que se desea para la adherencia de la capa de imprimación se puede caracterizar como un promedio de rugosidad de aproximadamente 1,8-6,4 micrómetros (70-250 micropulgadas). El revestimiento se forma sobre la superficie interior de esta tubería tratada. El revestimiento sigue los picos y valles de la superficie interior de la tubería y en alguna medida los llena con la capa de imprimación y la sobrecapa.

El revestimiento de la presente invención comprende cualquier perfluoropolímero, siempre que el revestimiento reduzca el depósito de asfaltenos, cera de parafina e incrustación inorgánica en al menos 40%, preferiblemente al menos 50%, en comparación con la superficie interior de la tubería sin que el revestimiento esté presente. Esta comparación también se hace con respecto a una tubería revestida con una resina epoxídica. En un perfluoropolímero, los átomos de carbono que constituyen la cadena polimérica, si no están sustituidos con oxígeno, están sustituidos con átomos de flúor. Los grupos terminales del perfluoropolímero también pueden estar completamente sustituidos con flúor, pero otros grupos terminales relativamente estables, tales como $-CF_2H$ y $-CONH_2$, pueden estar presentes, especialmente en el fluoropolímero presente en la capa de imprimación. El perfluoropolímero utilizado en la presente invención es fluido en estado fundido a la temperatura de cocción, que estará generalmente en el intervalo de 300°C a 400°C. Poli(tetrafluoroetileno), que tiene una viscosidad en estado fundido de al menos 10^8 Pa·s a 372°C, no sería fluido en estado fundido.

Los perfluoropolímeros usados en la capa de imprimación y la sobrecapa son fluoropolímeros fluidos en estado fundido. Ejemplos de tales fluoropolímeros fluidos en estado fundido incluyen copolímeros de tetrafluoroetileno (TFE) y al menos un monómero (comonómero) copolimerizable fluorado presente en el polímero en cantidad suficiente para reducir el punto de fusión del copolímero sustancialmente por debajo del homopolímero de TFE, poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), por ejemplo, a una temperatura de fusión no superior a 315°C. Los comonómeros preferidos con TFE incluyen los monómeros perfluorados tales como perfluoroolefinas que tienen 3-6 átomos de carbono y perfluoro(alquil-vinil-éteres) (PAVE) en donde el grupo alquilo contiene 1-8 átomos de carbono, especialmente 1-3 átomos de carbono. Los comonómeros especialmente preferidos incluyen hexafluoropropileno (HFP), perfluoro(etil-venil-éter) (PEVE), perfluoro(propil-venil-éter) (PPVE) y perfluoro(metil-venil-éter) (PMVE). Los copolímeros de TFE preferidos incluyen FEP (copolímero TFE/HFP), PFA (copolímero TFE/PAVE), TFE/HFP/PAVE en el que PAVE es PEVE y/o PPVE y MFA (TFE/PMVE/PAVE en donde el grupo alquilo de PAVE tiene al menos dos átomos de carbono). Típicamente, la viscosidad en estado fundido oscilará entre 10^2 Pa·s a aproximadamente 10^6 Pa·s, preferiblemente 10^3 a aproximadamente 10^5 Pa·s medida a 372°C por el método de ASTM D-1238 modificado como se describe en la patente de EE.UU. 4.380.618. Normalmente estos copolímeros tendrán un índice de fluidez de 1 a 100 g/10 min según se determina por la norma ASTM D-1238 y ensayos ASTM aplicables a copolímeros específicos (ASTM D 2116-91a y ASTM D 3307).

El politetrafluoroetileno fluido en estado fundido (PTFE), comúnmente denominado micropolvo de PTFE, también puede estar presente en la capa de imprimación o la sobrecapa junto con los copolímeros fabricables por fusión mencionados anteriormente, teniendo tal micropolvo un índice de fluidez similar. De forma similar, pueden estar presentes pequeñas proporciones de PTFE no fabricable por fusión en la capa de imprimación o en la sobrecapa, o en ambas. En la capa de imprimación, el PTFE ayuda en la estratificación para proporcionar un perfluoropolímero puro de la imprimación en la interfase de imprimación/sobrecapa. El PTFE de la sobrecapa ayuda a la dureza del revestimiento, pero no debe utilizarse en proporciones que impidan la impermeabilidad del revestimiento global a los fluidos corrosivos y la protección de la superficie interior de la tubería proporcionada por el revestimiento. En cualquier caso, la capa de imprimación y la sobrecapa, al mismo tiempo que son mezclas de polímeros con PTFE o múltiples perfluoropolímeros fluidos en estado fundido, son todavía perfluoropolímeros.

La etapa de formar un revestimiento incorpora una serie de métodos de revestimiento, tales como la aplicación de una composición de revestimiento a base de líquido, la aplicación de revestimiento en polvo y/o revestimiento rotativo. Los procedimientos de revestimiento preferidos incluyen revestimientos basados en líquido para la capa de imprimación y la sobrecapa, o revestimiento a base de líquido para la capa de imprimación y revestimiento en polvo para la sobrecapa, o revestimiento a base de líquido para la capa de imprimación y revestimiento rotativo para la sobrecapa. Independientemente de cómo se formen la capa de imprimación y la sobrecapa del revestimiento, la etapa de formación incluirá la consolidación de la capa de imprimación o la sobrecapa a partir del estado líquido seco o del estado de polvo a un estado de película sólida. Esta consolidación implicará generalmente la cocción tanto de la capa de imprimación como de la sobrecapa, ya sea secuencial o simultáneamente. A este respecto, el término "cocción" se utiliza en su sentido más amplio de lograr la consolidación antes mencionada. A veces, el término "curado" se usa para describir el efecto formador de película; "curado" se incluye dentro del significado del término "cocción". Típicamente, la cocción se lleva a cabo calentando simplemente la capa de imprimación y/o la sobrecapa suficientemente por encima de la temperatura de fusión del material de la capa de imprimación o la sobrecapa para hacer que el material respectivo fluya y funda para convertirse en una capa de tipo película. En el caso de revestimiento rotativo, la capa se vuelve similar a una película a medida que se forma. La capa de

imprimación sólo puede necesitar ser parcialmente consolidada, tal como por secado si se aplica como una composición a base de líquido y posiblemente parcialmente fundida, con la consolidación completa que ocurre después de cocer el revestimiento.

5 La sobrecapa es impermeable al agua salada, así como a los materiales corrosivos presentes en el petróleo y presenta una superficie antiadherente al petróleo, por lo que los materiales orgánicos insolubles presentes en el petróleo no se adhieren al revestimiento por sobrecapa, y la restricción del flujo de petróleo y la obstrucción se minimiza o evita. Sin embargo, debido a su propiedad antiadherente, la sobrecapa no se adhiere a la superficie interior de la tubería después de que los contaminantes se separen de la superficie interior de la tubería. La capa de imprimación interpuesta proporciona adherencia tanto a la capa sobrecapa como a la superficie interior de la tubería.
10 La capa de imprimación por sí misma no proporciona suficiente carácter antiadherente e impermeabilidad a los materiales corrosivos presentes en el petróleo para proteger la superficie interior de la tubería frente a la corrosión. En una realización preferida en la que el espesor total del revestimiento es relativamente delgado, el espesor revestidor total (espesor de la capa de imprimación más el espesor de la sobrecapa) del revestimiento no es mayor que 203 micrómetros (8 milésimas de pulgada), la superficie interior de la tubería está provista de un revestimiento adherente que presenta una superficie antiadherente al petróleo y proporciona un alto grado de protección a la superficie interior contra la corrosión. En otra realización preferida, el espesor total del revestimiento es relativamente grueso, siendo el espesor revestidor total (espesor de la capa de imprimación más el espesor de la sobrecapa) del revestimiento al menos 660 micrómetros (26 milésimas de pulgada).

20 Para asegurar que una sobrecapa fina no tenga agujeros estenopecicos a través de los cuales el material corrosivo pueda pasar para llegar finalmente a la superficie interior de la tubería, la etapa de formar un revestimiento se lleva a cabo preferiblemente aplicando múltiples revestimientos o capas, una encima de otra, en donde, en la realización en la que el revestimiento comprende una capa de imprimación y una sobrecapa, el espesor total de la sobrecapa no es todavía mayor que 175 micrómetros (7 milésimas de pulgada), preferiblemente no mayor que 150 micrómetros (6 milésimas de pulgada) en el caso de usar sobrecapa revestidora a base de líquido o en polvo. La posterior aplicación revestidora de la composición de la sobrecapa en líquido o polvo llenará cualquier agujero estenopecico presente en la capa sobrecapa precedente.

30 La base líquida de la composición de la capa de imprimación revestidora es preferiblemente disolvente orgánico, lo que evita la formación de óxido sobre la superficie interior limpia y rugosa de la tubería. El óxido interferiría con la adherencia de la capa de imprimación a la superficie interior de la tubería. El calentamiento de la composición de la capa de imprimación es suficiente para secar la composición para formar la capa de imprimación e incluso puede ser suficiente para cocer la capa de imprimación, antes de la formación de la sobrecapa. La base líquida de la composición de la sobrecapa es preferiblemente agua, para minimizar la necesidad de recuperación de disolvente. En el caso de la sobrecapa a base de líquido, después de su aplicación a la capa de imprimación seca o cocida, la sobrecapa se seca y después se cuece a una temperatura suficientemente alta, dependiendo de la composición particular utilizada, para fundir la composición de la sobrecapa para que sea formadora de película y la composición de la capa de imprimación también si no está ya cocida, uniéndose a la capa de imprimación a la sobrecapa. Por "a base de líquido" se entiende que la composición revestidora está en forma líquida, incluyendo típicamente una dispersión de partículas de perfluoropolímero en el líquido, en donde el líquido es la fase continua. La base líquida, es decir, el medio líquido puede ser agua o disolvente orgánico. En el caso de formar la capa de imprimación, la base líquida es preferiblemente disolvente orgánico y en el caso de la sobrecapa, la base líquida es preferiblemente agua. El disolvente orgánico puede estar presente, por ejemplo, en la composición líquida de la sobrecapa en una cantidad mucho menor, por ejemplo, no más del 25% del peso total de líquido, para mejorar la humectación de la capa sobrecapa y mejorar así las propiedades de aplicación.

45 La composición de la capa de imprimación y la sobrecapa pueden ser iguales o diferentes, siempre que cuando se cuezan juntas, se adhieran entre sí. Cuando la composición es la misma, se obtiene una adecuada adherencia entre capas. En una realización preferida, la capa de imprimación y la sobrecapa comprenden ambos perfluoropolímeros. Preferentemente, los perfluoropolímeros de la capa de imprimación y la sobrecapa se seleccionan independientemente del grupo que consiste en (i) copolímero de tetrafluoroetileno con copolímero de perfluoroolefina, conteniendo la perfluoroolefina al menos 3 átomos de carbono, y (ii) copolímero de tetrafluoroetileno con al menos un perfluoro(alquil-vinil-éter), conteniendo el alquilo 1 a 8 átomos de carbono. En los copolímeros pueden estar presentes comonomeros adicionales para modificar las propiedades. También se obtiene una adecuada adhesión entre capas cuando uno de los perfluoropolímeros es el copolímero (i) y el otro es el copolímero (ii). La temperatura de fusión del revestimiento variará según su composición. Por temperatura de fusión se entiende la absorbancia máxima obtenida en el análisis DSC del revestimiento. A título de ejemplo, el copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoro(propil-vinil-éter) (copolímero TFE/PPVE) funde a 305°C, mientras que el tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno funde a 260°C. (Copolímero TFE/HFP). El copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoro-(metil-vinil-éter)/perfluoro(propil-vinil-éter) (copolímero TFE/PMVE/PPVE) tiene una temperatura de fusión entre estas temperaturas de fusión. Por lo tanto, en una realización de la presente invención, cuando la capa de imprimación comprende copolímero TFE/PMVE/PPVE y el perfluoropolímero en la sobrecapa es copolímero TFE/HFP, la cocción de la sobrecapa puede no ser a una temperatura suficientemente alta para cocer la capa de imprimación, en cuyo caso la capa de imprimación se calentaría hasta la condición de cocción antes de aplicar la sobrecapa a la capa de imprimación. Alternativamente, la capa de imprimación puede contener el

perfluoropolímero de punto de fusión inferior, en cuyo caso la cocción de la sobrecapa también cocerá la capa de imprimación.

5 Un ingrediente preferido en la capa de imprimación, ya sea la imprimación de base líquida o un polvo seco, es un aglutinante polimérico resistente al calor, cuya presencia permite que la capa de imprimación se adhiera a la superficie interior de la tubería. El componente aglutinante está compuesto por un polímero que es formador de película por calentamiento hasta la fusión y es también térmicamente estable. Este componente es bien conocido en aplicaciones de imprimación para acabados antiadherentes, para adherir la capa de imprimación que contiene fluoropolímero a sustratos y para formar una película dentro y como parte de una capa de imprimación. El fluoropolímero por sí mismo tiene poca o ninguna adherencia a un sustrato liso. El aglutinante generalmente no
10 contiene flúor y, sin embargo, se adhiere al fluoropolímero.

Ejemplos de los polímeros térmicamente estables no fluorados incluyen poli(amidaimida) (PAI), poli(imida) (PI), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), poli(éter-sulfona) (PES), poli(arilen-éter-cetona) y poli(2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno) comúnmente conocido como poli(óxido de fenileno) (PPO). Estos polímeros también están libres de flúor y son termoplásticos. Todas estas resinas son térmicamente estables a una temperatura de al menos 140°C. La poli(éter-sulfona) es un polímero amorfo que tiene una temperatura de uso sostenido (estabilidad térmica) de hasta 190°C y una temperatura de transición vítrea de 220°C. La poli(amidaimida) es térmicamente estable a temperaturas de al menos 250°C y funde a temperaturas de al menos 290°C. El poli(sulfuro de fenileno) funde a 285°C. Las poli(arilen-éter-cetona)s son térmicamente estables al menos 250°C y funden a temperaturas de al menos 300°C.
15

Ejemplos de composiciones de revestimiento en polvo adecuadas que comprenden perfluoropolímero y aglutinante polimérico, en donde estos componentes están asociados entre sí en partículas de múltiples componentes se describen en las patentes de EE.UU. 6,232,372 y 6,518,349.
20

El aglutinante polimérico puede aplicarse como una primera capa a la superficie interior de la tubería después del tratamiento para separar los contaminantes y una disolución de disolvente orgánico de la misma, antes de la aplicación de la imprimación. La película fina secada resultante de aglutinante polimérico puede mejorar adicionalmente la adherencia de la capa de imprimación a la superficie interior de la tubería.
25

Quando la composición de imprimación se aplica como un medio líquido, las propiedades de adherencia descritas anteriormente se manifiestan tras el secado y la cocción de la capa de imprimación junto con la cocción de la capa aplicada siguiente para formar el revestimiento antiadherente en la tubería. Cuando la composición de la capa de imprimación se aplica como un polvo seco, la propiedad de adherencia se manifiesta cuando la capa de imprimación se cuece.
30

Por simplicidad, sólo se puede usar un aglutinante para formar el componente aglutinante de la composición de la presente invención. Sin embargo, también se contemplan múltiples aglutinantes para uso en esta invención, especialmente cuando se desean ciertas propiedades de uso final, tales como flexibilidad, dureza o protección contra la corrosión. Las combinaciones comunes incluyen PAI/PES, PAI/PPS y PES/PPS. Típicamente, el contenido de aglutinante polimérico en la capa de imprimación será de 10-60% en peso basado en el peso combinado del perfluoropolímero y aglutinante polimérico.
35

Otros ingredientes pueden estar presentes en la imprimación, tales como pigmentos, cargas, líquidos de alto punto de ebullición, adyuvantes de dispersión y modificadores de la tensión superficial.

La composición de la capa de imprimación se puede aplicar a la superficie interior de la tubería después de la separación de contaminantes por pulverización de la composición líquida o polvo seco desde una boquilla en el extremo de un tubo que se extiende hacia el interior de la tubería y a lo largo de su eje longitudinal. La pulverización comienza en el extremo lejano de la tubería y se mueve hacia atrás a lo largo de su eje longitudinal a medida que el aerosol aplica el revestimiento a base de líquido, hasta que se reviste toda la superficie interior. El tubo que tiene la boquilla de pulverización en su extremo está soportado a lo largo de su longitud y posicionado axialmente dentro de la tubería por elementos deslizantes situados a lo largo de la longitud del tubo. A medida que el tubo y su boquilla se retiran de la tubería, los elementos deslizantes se deslizan a lo largo de la superficie interior de la tubería, dejando abierta la superficie interior subyacente para recibir el revestimiento pulverizado. La imprimación en polvo seco puede pulverizarse usando un pulverizador electrostático; la pulverización electrostática es convencional en la técnica de revestimiento en polvo seco.
40
45

El líquido preferido que permite que la composición de la capa de imprimación sea un líquido es uno o más disolventes orgánicos, dentro de los cuales el perfluoropolímero, presente como partículas en la realización preferida, se dispersa y el aglutinante polimérico se presenta como partículas dispersas o en disolución en el disolvente. Las características del líquido orgánico dependerán de la identidad del aglutinante polimérico y de si se desea una disolución o dispersión del mismo. Ejemplos de tales líquidos incluyen N-metilpirrolidona, butirolactona, metilisobutilcetona, disolventes aromáticos de alto punto de ebullición, alcoholes, mezclas de los mismos, entre otros. La cantidad de líquido orgánico dependerá de las características de flujo deseadas para la operación de revestimiento particular.
50
55

El disolvente debe tener un punto de ebullición de 50 a 200°C, de modo que no sea demasiado volátil a temperatura ambiente, sino que se vaporice a temperaturas elevadas razonables, inferiores a la temperatura de cocción del perfluoropolímero. El espesor de la capa de imprimación se establece por experiencia con la composición de imprimación particular seleccionada y las concentraciones de aglutinante polimérico y la cantidad relativa de disolvente que está presente. Preferiblemente, la imprimación contiene 40 a 75% en peso de disolvente basado en el peso combinado de disolvente, polímero y aglutinante polimérico.

Después de la aplicación de la imprimación a la superficie interior de la tubería, el tubo y la boquilla se retiran y la tubería se somete a una etapa de calentamiento para al menos secar la imprimación para formar la capa de imprimación. Típicamente, la tubería se colocará en un horno calentado a una temperatura elevada para vaporizar el disolvente o para calentar la tubería y su capa de imprimación a una temperatura más alta, por encima de la temperatura de fusión del material de la capa de imprimación para cocer la capa de imprimación.

Después de la etapa de calentamiento, la sobrecapa se aplica por pulverización como una composición a base de líquido o como un polvo seco sobre la capa de imprimación, usando un tubo soportado por elementos deslizantes y boquilla similar a la utilizada para aplicar la imprimación. Se ha descubierto que el simple secado de la imprimación a base de líquido para formar la capa de imprimación puede dar a la capa una integridad adecuada para resistir, es decir, no ser separada por el deslizamiento de los elementos deslizantes a través de la superficie de la capa de imprimación a medida que el tubo/la boquilla pulverizadora se retiran durante la pulverización de la sobrecapa a base de líquido. Para llevar a cabo múltiples aplicaciones de la sobrecapa a la capa de imprimación, la sobrecapa aplicada en una aplicación de pulverización se cuece de modo que la posterior aplicación de pulverización pueda llevarse a cabo sin que los elementos deslizantes amenacen o en otro caso separen la sobrecapa de la aplicación anterior. En el caso de que la sobrecapa sea un polvo seco, el revestimiento en polvo resultante debe ser cocido antes de la siguiente aplicación por pulverización de polvo seco si se desea un espesor de revestimiento mayor.

Una realización preferida para el procedimiento de la presente invención se puede describir como el procedimiento para revestir la superficie interior de una tubería de transporte de petróleo, que comprende (a) limpieza de dicha superficie interior, (b) limpiar con abrasivo dicha superficie después de dicha limpieza, (c) aplicar un revestimiento de imprimación de perfluoropolímero, a base de líquido, a dicha superficie después de dicha limpieza con abrasivo, (d) calentar dicho revestimiento para formar una capa de imprimación sobre dicha superficie, siendo dicho calentamiento opcionalmente suficiente para cocer dicha capa de imprimación, (e) aplicar una sobrecapa de perfluoropolímero sobre dicha capa de imprimación, y (f) cocer dicha sobrecapa.

En una realización alternativa, se aplica una sobrecapa en polvo por revestimiento rotativo. J. Scheirs, *Modern Fluoropolymers*, John Wiley & Sons (1997) describe el procedimiento de revestimiento rotativo, que implica la adición de fluoropolímero suficiente en forma de polvo a un recipiente de acero para revestir la superficie interior del recipiente con el espesor deseado del fluoropolímero, seguido por la rotación del recipiente en tres dimensiones en un horno, para fundir el fluoropolímero, por lo que el fluoropolímero cubre la superficie interior del recipiente y forma un revestimiento continuo (pág. 315). En el método preferido de esta realización, la imprimación se calienta suficientemente para secar y cocer al mismo tiempo el revestimiento antes del revestimiento rotativo. Cuando la sobrecapa es un revestimiento rotativo, el espesor preferido del revestimiento es 762-5588 micrómetros (30-220 milésimas de pulgada), preferiblemente 762-2540 micrómetros (30 -100 milésimas de pulgada).

El documento EP 0 226 668 B1 describe la preparación de partículas de revestimiento rotativo de TFE/perfluoroalquil-vinil-éter (PAVE) en las que el comonomero de éter vinílico contiene de 3 a 8 átomos de carbono, describiendo particularmente perfluoro(metil-vinil-éter), perfluoro(propil-vinil-éter) y perfluoro(heptil-vinil-éter). Tales partículas se pueden usar en esta invención. Las partículas de copolímero de TFE/PAVE utilizadas en la presente invención pueden fabricarse también por otros procedimientos, por ejemplo por la extrusión en estado fundido del copolímero y el corte del material extruido en minicubos como se describe en la patente de EE.UU. No. 6.632.902. El tamaño medio de partícula de las partículas de copolímero utilizadas para revestimiento rotativo en la presente invención es preferiblemente de aproximadamente 100 a 3000 μm , más preferiblemente de aproximadamente 400 a 1100 μm .

El método de revestimiento rotativo para formar el revestimiento se puede usar para formar tanto la capa de imprimación como la sobrecapa. Cuando se forma la imprimación, se prefiere que la composición de imprimación de perfluoropolímero también contenga un aditivo metálico finamente dividido tal como Zn o Sn en una cantidad de aproximadamente 0,2 a 1% en peso basado en el peso combinado del polvo metálico y perfluoropolímero. Este aditivo, en lugar del aglutinante polimérico, permite que la imprimación por revestimiento rotativo se adhiera a la superficie interior de la tubería. Debido a que es más económico formar una capa de imprimación fina usando una composición de imprimación a base de líquido, se prefiere que la técnica de revestimiento rotativo se utilice para la formación de la capa sobrecapa, especialmente cuando se desea una sobrecapa gruesa, tal como se ha descrito anteriormente.

La sobrecapa también puede ser una composición líquida de perfluoropolímero, es decir, partículas de polvo que tienen un tamaño medio de partícula de 2 a 60 micrómetros dispersas o disueltas en un disolvente orgánico o dispersas en medio acuoso. Sin embargo, la sobrecapa se aplica preferiblemente como una composición en polvo por medio de dispositivos de pulverización conocidos, tales como por pulverización electrostática. La sobrecapa no

requiere ningún ingrediente en la misma para promover la adherencia a la superficie interior de la tubería de petróleo, porque la capa de imprimación proporciona esta adherencia y adherencia a la sobrecapa. Por lo tanto, la composición de la sobrecapa aplicada a la capa de imprimación puede estar esencialmente libre de cualquier otro ingrediente, proporcionando preferiblemente una superficie interior de perfluoropolímero puro frente al petróleo en la tubería de petróleo, para proporcionar la mejor superficie antiadherente.

La sobrecapa incluye un revestimiento múltiple, de un revestimiento aplicado primero sobre la capa de imprimación para formar una capa inferior de la composición de la sobrecapa que contiene una pequeña cantidad de mica dispersa en la misma, seguido de un revestimiento posterior aplicado sobre la capa inferior de la sobrecapa/mica para formar una capa superior de la sobrecapa que está libre de mica. Cada una de estas capas puede aplicarse mediante revestimiento en polvo. Otros detalles sobre la composición de la sobrecapa/mica se describen en la patente de EE.UU. 5.972.494, en la que se describe que la mica constituye de 2 a 15% en peso de la composición de la capa de imprimación y también puede estar presente 0,5 a 1,5% en peso de talco. Para los fines de la presente invención, estos porcentajes se refieren al peso combinado del perfluoropolímero y la mica y el talco, si están presentes. La presencia de esta capa inferior mejora adicionalmente el comportamiento de impermeabilidad del revestimiento cuando las condiciones corrosivas en particular los pozos de petróleo requieren una protección mejorada de la tubería de petróleo.

Según la presente invención, después de aplicar el revestimiento se aplica la sobrecapa, la tubería resultante de transporte de petróleo se cuece a continuación para fundir la sobrecapa, de nuevo colocando la tubería en un horno calentado a la temperatura deseada. Típicamente, la temperatura de cocción aplicada a la sobrecapa a través del espesor de la pared de la tubería y de la capa de imprimación, estará al menos a 20°C por encima del punto de fusión del perfluoropolímero como se usa en la realización preferida, con la temperatura y el tiempo de exposición que son suficientes para cocer el perfluoropolímero. Lo mismo es cierto con respecto a la cocción de la capa de imprimación.

Durante el uso, las tuberías se ensamblan juntas, extremo a extremo, mediante técnicas convencionales dependiendo de la utilidad. Por ejemplo, en pozos de petróleo, las tuberías tendrán típicamente secciones de tornillo en cada extremo de manera que la longitud después de la longitud de tubería revestida pueda ser atornillada conjuntamente para alcanzar la profundidad del pozo de petróleo. El revestimiento se aplicará a los extremos limitantes de las roscas de tornillo de modo que cuando se atornillan entre sí, la sucesión de tuberías presenta una superficie continua expuesta al petróleo. Para oleoductos, las tuberías pueden tener rebordes para atornillarlas juntas para formar la sucesión continua de tuberías requeridas. En este caso, el revestimiento de la superficie interior de la tubería se extiende hasta la superficie del reborde de modo que el encaje conjunto de los rebordes se añade a la continuidad del revestimiento sobre la superficie interior de las tuberías.

El revestimiento actúa como una superficie antiadherente para el petróleo y sus constituyentes, pero también para aislar de la corrosión a la estructura de acero de la tubería. En los pozos de petróleo, las temperaturas en el fondo del pozo pueden alcanzar 260°C (500°F), pero estarán más típicamente en el intervalo de 177-232°C (350-450°F). Los materiales del revestimiento se seleccionan para tener una temperatura de fusión mayor que la temperatura presente en el fondo del pozo. El revestimiento forma una barrera física contra el ambiente corrosivo del petróleo caliente. El revestimiento también es resistente a la penetración de este ambiente corrosivo a través del espesor del revestimiento. La sobrecapa proporciona la efectiva resistencia a la penetración. Esta misma protección contra la corrosión se proporciona a la tubería utilizada en una tubería de superficie, donde las temperaturas serán más bajas, pero el contacto con el petróleo se produce durante un largo período de tiempo.

Con la presente invención, la reducción del depósito puede caracterizarse por ser al menos 40%, preferiblemente al menos 50% de al menos uno de asfaltenos, cera de parafina e incrustación inorgánica en comparación con la superficie interior de la tubería sin que el revestimiento esté presente. Estas reducciones también se hacen en comparación con la tubería revestida con una resina epoxídica. De hecho, se han realizado reducciones de al menos 60%, 70%, 80% e incluso al menos 90%. Preferiblemente, estas reducciones se aplican a al menos dos de los materiales de depósito, y más preferiblemente, a los tres de ellos. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, también se proporciona un método para reducir el depósito en una tubería rígida de pozo de petróleo de al menos uno de asfaltenos, cera de parafina e incrustación inorgánica en al menos 40% en comparación con la superficie interior de dicha tubería de petróleo sin que esté presente el revestimiento.

Estas reducciones se determinan mediante la prueba de depósito de asfalteno, la prueba de depósito de parafina y la prueba de depósito de incrustación inorgánica, respectivamente, descritas en los ejemplos. Se esperan resultados aún mejores que los mostrados por estas pruebas modelo debido al rápido flujo de petróleo a través de la tubería de petróleo en uso en el campo. La protección contra la corrosión impartida por el revestimiento a la superficie interior de la tubería de petróleo puede caracterizarse por una impermeabilidad sustancial a una disolución de sal fuerte a una temperatura elevada durante un largo período de tiempo de acuerdo con la prueba de penetración de agua salada descrita en los ejemplos siguientes.

Métodos de prueba

Prueba de depósito de parafina

Se usa un aparato de dedo frío, disponible en Westport Technology Center International (Houston, Texas) para probar los recubrimientos cocidos preparados en los Ejemplos para el grado de liberación (antiadherente) que presentan. El aparato incluye un vaso de precipitados circulante (de doble pared) lleno de aceite mineral y conectado a un primer baño de temperatura que se coloca sobre una placa mezcladora magnética. Una copa de acero inoxidable con una barra de agitación magnética se sumerge en el aceite mineral y la temperatura se establece a 60°C (140°F). Un dedo frío (proyección tubular) se conecta a un segundo baño de temperatura de circulación de agua, y la temperatura se ajusta a 16°C (60°F).

Los manguitos de acero inoxidable (15,24 cm de largo, 1,27 cm de ID diámetro interior, 1,59 cm de OD diámetro exterior (6" de largo, 0,5" de ID diámetro interior, 0,625" de OD diámetro exterior)) cerrados planos en la parte inferior que están revestidos como se describe en los Ejemplos se lavan con disolvente (tolueno, luego metanol) y se colocan en un horno caliente para asegurar una superficie limpia de depósito de cera en ella. Luego se pesa el manguito, se asegura sobre el dedo con un tornillo de ajuste en la parte superior para crear un ajuste apretado, y se deja enfriar durante treinta minutos. Después de treinta minutos, el manguito se sujeta sobre el dedo frío en un ajuste apretado y sumergido en el petróleo crudo durante veinticuatro horas.

Para este ensayo se utiliza petróleo crudo que se sabe que tiene un contenido de cera grande con una temperatura de aparición de cera de aproximadamente 105°F (41°C). El crudo se calienta inicialmente a 66°C (150°F) y se centrifuga dos veces para separar cualquier agua y sedimentos. La muestra fuente de crudo se mantuvo a 66°C (150°F) durante la duración de la prueba para asegurar que la cera permaneciera en disolución.

Al completarse el tiempo de prueba de veinticuatro horas, se retira el manguito del crudo y se deja reposar durante una hora a 16°C (60°F) en un entorno de nitrógeno. Se mide un peso final. Los datos de peso recogidos antes y después de la inmersión se utilizan para calcular el depósito de cera en el manguito. A partir del balance de materia se calculó una masa por unidad de superficie para fines de comparación. La línea de base para la comparación es la prueba de adherencia de parafina realizada sobre tubería de petróleo revestida con resina epoxídica comercialmente disponible, en donde el depósito de parafina sobre el revestimiento de resina epoxídica ascendió a 0,0652 g/cm².

25 Pruebas de adherencia

Los paneles de prueba de paneles de acero laminado en frío de 10,1 cm x 30,5 cm (4,0" x 12,0") se limpian con un enjuague con acetona. El panel tiene una superficie limpia con abrasivo. Los paneles están revestidos según la descripción de cada uno de los ejemplos. Los paneles se someten a las dos pruebas de adhesión siguientes.

(1) Adherencia según rasguño después de tratamiento con agua en ebullición (PWA)

30 Los paneles de prueba revestidos se sumergen en agua hirviendo durante 20 minutos. Se deja que el agua llegue a ebullición completa después de insertar el panel revestido, antes de comenzar el tiempo. Después del tratamiento con agua en ebullición, el panel se enfría a temperatura ambiente y se seca completamente. La prueba del rasguño implica el uso de la uña, para desconchar o pelar el revestimiento desde el borde de un deliberado rayado de cuchillo en la película, para probar el grado de la adherencia de la película. Si se puede retirar el revestimiento del sustrato para 1 cm o más, se considera que el revestimiento no cumple el ensayo de PWA. Si el revestimiento no se puede soltar para una distancia de 1 cm, se considera que el revestimiento pasa la prueba de PWA.

(2) adherencia por trama cruzada

40 Los sustratos revestidos se someten a una prueba de adherencia por trama cruzada (trama x). La muestra revestida se marca con una cuchilla de afeitar, ayudada por una plantilla de acero inoxidable, para hacer 11 cortes paralelos a una distancia de 2,4 mm (3/32 pulgadas) a través de la película hasta la superficie metálica. Este procedimiento se repite en ángulos rectos a los primeros cortes para producir una rejilla de 100 cuadrados. La muestra revestida y marcada se sumerge en agua hirviendo durante 20 minutos, y después se retira del agua y se enfría a temperatura ambiente sin despegar la muestra. A continuación, se presiona firmemente una tira de cinta transparente (marca 3M No. 898), 1,9 x 5,5 cm (0,75 x 2,16 pulgadas) sobre el área trazada, con la cinta orientada en una dirección paralela a las líneas trazadas. La cinta se retira entonces a un ángulo de 90° rápidamente pero sin sacudidas. Esta etapa se repite a un ángulo de 90° con respecto a la primera etapa con una pieza nueva de cinta, y luego se repite dos veces más de nuevo a ángulos de 90° con respecto a la etapa anterior, cada vez con una pieza nueva de cinta. Pasar la prueba requiere que no se separen cuadrados de la cuadrícula de 100 cuadrados.

Ejemplos

50 En los Ejemplos siguientes, que ilustran la estructura de imprimación/revestimiento de la invención pero no contienen mica, los sustratos para el revestimiento se limpian por cocción 30 min a 800°F (427°C) y se limpian con abrasivo de óxido de aluminio de grano 40) hasta una rugosidad de aproximadamente 70-125 micropulgadas Ra. Los revestimientos líquidos se aplican usando una pistola pulverizadora, número de modelo MSA-510 disponible de DeVilbiss localizado en Glendale Heights, IL. Los revestimientos en polvo se aplican mediante pistolas electrostáticas manuales pulverizadoras de polvo, Nordson, modelo Versa-Spray I, localizado en Amhearst, OH.

ES 2 637 493 T3

Para determinar el grado de liberación de los revestimientos, el sustrato que se reviste es un manguito de acero inoxidable adecuado para su uso en el aparato descrito anteriormente en la prueba de depósito de parafina.

Para determinar la calidad de adherencia, el sustrato que se reviste es un panel de acero al carbono adecuado para su uso en la prueba PWA y la prueba de adherencia por trama cruzada descritas anteriormente.

- 5 Se obtendrán mejoras adicionales al comportamiento de impermeabilidad del revestimiento mediante la adición de una pequeña cantidad de mica a la capa inferior de la composición de la sobrecapa como se ha discutido anteriormente.

Las capas de imprimación formadas en los Ejemplos tienen las siguientes composiciones de pre-cocción:

Tabla 1 - Imprimadores líquidos

<u>Ingrediente</u>	<u>Imprimación</u>		
	1	2	3
	% en peso	% en peso	% en peso
Fluoropolímero			
FEP	12,5		10,9
ETFE		20,7	
Aglutinante polimérico			
Poli(amidaimida)	1,1	3,7	11,9
Poli(éter-sulfona)	7,6		
Poli(sulfuro de fenileno)		3,4	
Disolventes			
NMP*	47,8	1,9	40,7
Otras sustancias orgánicas**	20,1	4,7	32,0
Agua		60,2	
Pigmentos	9,9	4,2	1,7
Agente dispersante	1,0	1,2	2,8
Total	100	100	100

* NMP es N-metil-2-pirrolidona

** Otras sustancias orgánicas pueden incluir disolventes tales como MIBK (metilisobutilcetona), hidrocarburos tales como nafta pesada, xileno, etc., alcohol furfúrico, trietanolamina o mezclas de los mismos.

FEP: fluoropolímero TFE/HFP que contiene 11-12,5% en peso de HFP, un tamaño medio de partícula de 8 micrómetros y un índice de fluidez de 6,8-7,8 g/10 min medido a 372°C por el método ASTM D-1238.

ETFE: fluoropolímero E/TFE/PFBE que contiene 19-21% en peso de etileno y 3-4,5% en peso de PFBE que tiene un tamaño medio de partícula de 8 micrómetros y un índice de fluidez de 6-8 g/10 min medido a 298°C por el método ASTM D-1238.

- 10 Las capas de revestimiento formadas en los Ejemplos tienen las siguientes composiciones de pre-cocción:

ES 2 637 493 T3

Tabla 2 – Sobrecapas en polvo

<u>Ingrediente</u>	<u>Sobrecapa</u>			
	A	B	1	2
	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
Epoxídico	100			
ETFE		100		
Perfluoropolímeros				
PFA				
FEP				
PFA fluorada				100
PFA modificada con PEVE			100	
Estabilizante (Zn)				
Total	100	100	100	100

FEP: resina de fluoropolímero TFE/HFP que contiene 11-12,5% en peso de HFP que tiene un índice de fluidez de 6,8-7,8 g/10 min y un tamaño medio de partícula de 35 micrómetros.

PFA: resina de fluoropolímero TFE/PPVE que contiene 3,8-4,8% en peso de PPVE que tiene un índice de fluidez de 10-17 g/10 min y un tamaño medio de partícula de 35 micrómetros.

PFA modificada con PEVE: resina de fluoropolímero TFE/PPVE/PEVE que contiene 6,8-7,8% en peso de PEVE preparado de acuerdo con las enseñanzas de la patente de EE.UU. N° 5.932.673 (Aten y otros / DuPont) que tiene un índice de fluidez de 13-18 g/10 min y un tamaño medio de partícula de 8 micrómetros.

PFA fluorada: resina de fluoropolímero TFE/PPVE que contiene 3,8-4,8% en peso de PPVE preparada de acuerdo con las enseñanzas de la patente de EE.UU. 4.743.658 (Imbalzano y otros / DuPont) que tiene un índice de fluidez de 12-20 g/10 min y un intervalo medio de tamaño de partícula de 25 micrómetros.

Tabla 2 continuación – Sobrecapas en polvo

<u>Ingrediente</u>	<u>Sobrecapa</u>		
	4	5	6
	% en peso	% en peso	% en peso
Epoxídico			
ETFE			
Perfluoropolímeros			
PFA	99,2	100	
FEP			100
PFA fluorada			
PFA modificada con PEVE			
Estabilizante (Zn)	0,8		
Total	100	100	100

Tabla 3 – Sobrecapa líquida

<u>Ingrediente</u>	<u>Sobrecapa</u>
	3
	% en peso
Perfluoropolímero PFA	45,0
Otras sustancias orgánicas	0,6
Agua	43,8
Espesante	10,1
Agentes dispersantes	0,5
Total	100

PFA: resina de fluoropolímero TFE/PPVE que contiene 3,8-4,8% en peso de PPVE que tiene un índice de fluidez de 10 -17 g/10 min y un tamaño medio de partícula de 35 micrómetros.

Las condiciones de cocción se exponen en los Ejemplos. Una buena adherencia de la capa de imprimación al sustrato y de la capa de imprimación a la capa sobrecapa se indica por su comportamiento en la prueba de PWA y la prueba de adherencia por trama cruzada.

- 5 La característica antiadherente de los revestimientos cocidos en los Ejemplos se confirma sometiendo los revestimientos a la prueba de depósito de parafina como se ha descrito anteriormente. La línea de base para comparación es la prueba de depósito de parafina realizada en tubería de petróleo revestida con resina epoxídica comercialmente disponible, en donde el depósito de parafina sobre el revestimiento de resina epoxídica ascendió a 0,0652 g/cm². Los ejemplos de esta invención tienen todos los revestimientos con un depósito de cera por debajo del
- 10 revestimiento de resina epoxídica estándar.

Ejemplo comparativo A – Patrón epoxídico

- 15 Se aplica una capa de revestimiento A (polvo epoxídico) a un manguito de acero inoxidable preparado, seguido de cocción a 316°C durante 20 minutos. El espesor de película seca (DFT) de la capa de pintura es de 100-125 micrómetros. Cuando el manguito revestido se somete a la prueba de depósito de parafina, se obtiene un depósito de 0,0652 g/cm².

Ejemplo comparativo B – Imprimación de ETFE/sobrecapa de ETFE

- 20 Se aplica una capa de imprimación 2 (ETFE acuoso) a un manguito de acero inoxidable preparado y un panel de acero al carbono preparado, seguido de cocción a 150°C durante 10 minutos. El espesor de película seca (DFT) de la capa de imprimación es de 12-19 micrómetros (μ). Se aplica una capa de sobrecapa B (polvo ETFE) sobre la capa de imprimación seca. Se cuece a 316°C durante 20 minutos. El DFT total es de 100-125 micrómetros y el espesor total de la sobrecapa es 81-113 micrómetros. Cuando el manguito revestido se somete a la prueba de depósito de parafina, se obtiene un depósito de 0,0327 g/cm². Cuando el panel de acero al carbono recubierto se somete a la prueba PWA y a la prueba de adherencia por trama cruzada, el panel pasa ambas pruebas.

- 25 Las imprimaciones acuosas no se prefieren para uso de esta invención debido a la posibilidad de resistencia reducida a la corrosión durante un período de tiempo prolongado. Las sobrecapas de ETFE son inferiores a las sobrecapas de perfluoropolímero de esta invención.

Ejemplo comparativo C - Sustrato no revestido

- 30 Un manguito de acero inoxidable sin revestir se somete a la prueba de depósito de parafina, se obtiene un depósito de 0,0296 g/cm².

Ejemplo 1 - Imprimación de FEP/sobrecapa de PFA modificado

- 35 Se aplica una capa de imprimación 1 (FEP líquido) a un manguito de acero inoxidable preparado y un panel de acero al carbono preparado, seguido de cocción a 150°C durante 10 minutos. El espesor de película seca (DFT) de la capa de imprimación es de 12-19 micrómetros. Se aplica una capa de sobrecapa 1 (PFA modificado con polvo de PEVE) sobre la capa de imprimación seca. Se cuece a 399°C durante 20 minutos. El DFT total es de 60-75 micrómetros. Se aplica una segunda capa de sobrecapa 1. Se cuece a 371°C durante 20 minutos. El DFT total es de 100-125 micrómetros y el espesor total de la sobrecapa es de 81-113 micrómetros. Cuando el manguito revestido se somete a la prueba de depósito de parafina, se obtiene un depósito de sólo 0,0168 g/cm². Cuando el panel de acero al carbono revestido se somete a la prueba PWA y a la prueba de adherencia por trama cruzada, el panel pasa ambas pruebas.

Ejemplo 2 - Imprimación de FEP/sobrecapa de PFA Fluorado

Se aplica una capa de imprimación 1 (FEP líquido) a un manguito de acero inoxidable preparado y un panel de acero al carbono preparado, seguido de cocción a 150°C durante 10 minutos. El espesor de película seca (DFT) de la capa de imprimación es 12-19 micrómetros. Se aplica una capa de sobrecapa 2 (polvo de PFA fluorado) sobre la capa de imprimación seca. Se cuece a 399°C durante 20 minutos. El DFT total es 60-75 micrómetros. Se aplica una segunda capa de sobrecapa 2. Se cuece a 371°C durante 20 minutos. El DFT total es 100-125 micrómetros y el espesor total de la sobrecapa es 81-113 micrómetros. Cuando el manguito revestido se somete a la prueba de depósito de parafina, se obtiene un depósito de sólo 0,0145 g/cm². Cuando el panel de acero al carbono revestido se somete a la prueba PWA y a la prueba de adherencia por trama cruzada,, el panel pasa ambas pruebas.

10 Ejemplo 3 – Imprimación de FEP/sobrecapa de PFA

Se aplica una capa de imprimación 1 (FEP líquido) a un manguito de acero inoxidable preparado y un panel de acero al carbono preparado, seguido de cocción a 150°C durante 10 minutos. El espesor de película seca (DFT) de la capa de imprimación es de 12-19 micrómetros. Se aplica una capa de sobrecapa 3 (PFA líquido) sobre la capa de imprimación seca. Se cuece a 399°C durante 20 minutos. El DFT total es 60-75 micrómetros. Se aplica una segunda capa de sobrecapa 3. Se cuece a 371°C durante 20 minutos. El DFT total es 100-125 micrómetros y el espesor total de la sobrecapa es 81-113 micrómetros. Cuando el manguito revestido se somete a la prueba de depósito de parafina, se obtiene un depósito de sólo 0,0124 g/cm². Cuando el panel de acero al carbono revestido se somete a la prueba PWA y a la prueba de adherencia por trama cruzada, el panel pasa ambas pruebas.

Ejemplo 4 – Imprimación de FEP/sobrecapa de PFA

20 Se aplica una capa de imprimación 1 (FEP líquido) a un manguito de acero inoxidable preparado y un panel de acero al carbono preparado, seguido de cocción a 150°C durante 10 minutos. El espesor de película seca (DFT) de la capa de imprimación es 12-19 micrómetros. Se aplica una capa de sobrecapa 4 (polvo de PFA) sobre la capa de imprimación seca. Se cuece a 399°C durante 20 minutos. El DFT total es 60-75 micrómetros. Se aplica una segunda capa de sobrecapa 4. Se cuece a 371°C durante 20 minutos. El DFT total es 100-125 micrómetros y el espesor total de la sobrecapa es de 81-113 micrómetros. Cuando el manguito revestido se somete a la prueba de depósito de parafina, se obtiene un depósito de sólo 0,0124 g/cm² es obtenido. Cuando el panel de acero al carbono revestido se somete a la prueba PWA y a la prueba de adherencia por trama cruzada, el panel pasa ambas pruebas.

Ejemplo 5 – Imprimación de FEP/sobrecapa de PFA

30 Se aplica una capa de imprimación 1 (FEP líquido) a un manguito de acero inoxidable preparado y un panel de acero al carbono preparado, seguido de cocción a 150°C durante 10 minutos. El espesor de película seca (DFT) de la capa de imprimación es 12-19 micrómetros. Se aplica una capa de sobrecapa 5 (polvo de PFA) sobre la capa de imprimación seca. Se cuece a 399°C durante 20 minutos. El DFT total es 60-75 micrómetros. Se aplica una segunda capa de sobrecapa 5. Se cuece a 371°C durante 20 minutos. El DFT total es 100-125 micrómetros y el espesor total de la sobrecapa es 81-113 micrómetros. Cuando el manguito revestido se somete a la prueba de depósito de parafina, se obtiene un depósito de sólo 0,0116 g/cm². Cuando el panel de acero al carbono revestido se somete a la prueba PWA y a la prueba de adherencia por trama cruzada, el panel pasa ambas pruebas.

Ejemplo 6 – Imprimación de FEP/sobrecapa de FEP

40 Se aplica una capa de imprimación 1 (FEP líquido) a un manguito de acero inoxidable preparado y un panel de acero al carbono preparado, seguido de cocción a 150°C durante 10 minutos. El espesor de película seca (DFT) de la capa de imprimación es 12-19 micrómetros. Se aplica una capa de sobrecapa 6 (polvo de FEP) sobre la capa de imprimación seca. Se cuece a 399°C durante 20 minutos. El DFT total es 60-75 micrómetros. Se aplica una segunda capa de sobrecapa 6. Se cuece a 371°C durante 20 minutos. El DFT total es 100-125 micrómetros y el espesor total de la sobrecapa es 81-113 micrómetros. Cuando el manguito revestido se somete a la prueba de depósito de parafina, se obtiene un depósito de sólo 0,0110 g/cm². Cuando el panel de acero al carbono revestido se somete a la prueba PWA y a la prueba de adherencia por trama cruzada, el panel pasa ambas pruebas.

Ejemplo 7 – Imprimación de FEP/sobrecapa de PFA

50 Se aplica una capa de imprimación 1 (FEP líquido) a un manguito de acero inoxidable preparado y un panel de acero al carbono preparado, seguido de cocción a 150°C durante 10 minutos. El espesor de película seca (DFT) de la capa de imprimación es 12-19 micrómetros. Se aplica una capa de sobrecapa 5 (polvo de PFA) sobre la capa de imprimación seca. Se cuece a 399°C durante 20 minutos. El DFT total es 60-75 micrómetros. Se aplica una segunda capa de sobrecapa 5. Se cuece a 371°C durante 20 minutos. Se aplican capas adicionales de sobrecapa 1 y se cuecen a 343°C durante 20 minutos hasta que el DFT total es 950-1050 micrómetros y el espesor total de la sobrecapa es 931-1038 micrómetros. Cuando el manguito revestido se somete a la prueba de depósito de parafina, se obtiene un depósito de sólo 0,0098 g/cm². Cuando el panel de acero al carbono revestido se somete a la prueba PWA y a la prueba de adherencia por trama cruzada,, el panel pasa ambas pruebas.

Ejemplo 8 - FEP/sobrecapa de PFA

Se aplica una capa de imprimación 1 (FEP líquido) a un manguito de acero inoxidable preparado y un panel de acero al carbono preparado, seguido de cocción a 150°C durante 10 minutos. El espesor de película seca (DFT) de la capa de imprimación es 12-19 micrómetros. Se aplica una capa de sobrecapa 2 sobre la capa de imprimación seca. Se cuece a 399°C durante 20 minutos. El DFT total es 60-75 micrómetros. Se aplica una segunda capa de sobrecapa 2 (PFA fluorado). Se cuece a 371°C durante 20 minutos. Se aplican capas adicionales de sobrecapa 4 y se cuecen al horno a 343°C durante 20 minutos hasta que el DFT total es 950-1050 micrómetros y el espesor total de la sobrecapa es 931-1038 micrómetros. Cuando el manguito revestido se somete a la prueba de depósito de parafina, se obtiene un depósito de sólo 0,0042 g/cm². Cuando el panel de acero al carbono revestido se somete a la prueba PWA y a la prueba de adherencia por trama cruzada, el panel pasa ambas pruebas.

Ejemplo 9 – Imprimación de FEP/sobrecapa de PFA

Se aplica una capa de imprimación 3 (FEP líquido) a un manguito de acero inoxidable preparado y un panel de acero al carbono preparado, seguido de cocción a 150°C durante 10 minutos. El espesor de película seca (DFT) de la capa de imprimación es 8-12 micrómetros. Se aplica una capa de sobrecapa 2 (PFA fluorado) sobre la capa de imprimación seca. Se cuece a 399°C durante 20 minutos. El DFT total es 60-70 micrómetros. Se aplica una segunda capa de sobrecapa 2 (PFA fluorado). El DFT total es 80-110 micrómetros y el espesor total de la sobrecapa es 68-102 micrómetros. Se cuece a 371°C durante 20 minutos. Cuando el manguito revestido se somete a la prueba de depósito de parafina, se obtiene un depósito de sólo 0,0042 g/cm² es obtenido. Cuando el panel de acero al carbono revestido se somete a la prueba PWA y a la prueba de adherencia por trama cruzada, el panel pasa ambas pruebas.

Ejemplo 10 – Imprimación de FEP/sobrecapa de PFA por revestimiento rotativo

Una tubería de acero al carbono adecuada para transportar petróleo que tiene un diámetro de 7,6 micrómetros (3 pulgadas) y una longitud de 30 pies (9 m) se limpia por cocción 30 minutos a 427°C (800°F) y se limpia mediante abrasivo con óxido de aluminio de grano 40 a una rugosidad de aproximadamente 70-125 micropulgadas Ra. Se aplica una capa de imprimación 1 al interior de la tubería, seguido de cocción a una temperatura de 750°F (399°C) durante cinco minutos para secar y cocer completamente (curar) la imprimación. El espesor de película seca (DFT) de la capa de imprimación es 8-12 micrómetros. La tubería imprimada se reviste por rotación con una composición que contiene un copolímero disponible comercialmente de polvo TFE/PPVE que tiene un MFR (índice de fluidez) de 6 g/10 min y un tamaño medio de partícula de 475 µm que se ha estabilizado (fluorado de acuerdo con las enseñanzas de la patente de EE.UU. 4.743.658 Imbalzano et al./ DuPont). La composición en polvo se introduce en el interior de la tubería a revestir rotativamente en la cantidad suficiente para obtener un espesor de revestimiento por sobrecapa de 762 micrómetros (30 milésimas de pulgada). La tubería se cierra temporalmente en ambos extremos y se monta en un mecanismo que balancea y hace girar la tubería dentro de un horno de aire. El mecanismo está comercialmente disponible como una máquina Rock and Roll. La tubería se calienta por encima del punto de fusión de las partículas de copolímero de la sobrecapa y se hace girar alrededor de su eje longitudinal durante el calentamiento, mientras que se balancea de extremo a extremo durante la rotación a una temperatura de 740°F (380°C) durante 120 minutos de rotación de la tubería. A pesar de la larga exposición a altas temperaturas, la imprimación no se degrada sorprendentemente y sigue funcionando para adherir el revestimiento al interior de la tubería. La tubería se hace girar en un horno de aire dando como resultado el revestimiento de la superficie interior de la tubería con un revestimiento de distribución uniforme. Al finalizar el proceso de revestimiento rotativo, se enfría el horno y se examina la tubería revestida por rotación para la calidad del revestimiento rotativo. Los extremos temporales se retiran de la tubería y la calidad sin burbujas del revestimiento se determina observando el revestimiento a simple vista. El revestimiento se considera libre de burbujas cuando no son visibles burbujas dentro del espesor del revestimiento y la superficie del revestimiento es lisa, es decir libre de huecos, grumos y cráteres.

Para determinar la calidad de adherencia, la tubería revestida se secciona y se somete a la prueba PWA y a la prueba de adherencia por trama cruzada como se ha descrito anteriormente, excepto que sólo se traza una "X" en la prueba de adherencia por trama cruzada en lugar de una cuadrícula. Las secciones de tubería probadas en esta invención pasan la prueba PWA y ningún revestimiento se separa con la prueba de adherencia por trama cruzada.

Ejemplo 11 - Prueba de depósito de incrustaciones inorgánicas

Algunas de las sobrecapas (FEP y PFA) de los ejemplos anteriores se sometieron a pruebas de inmersión de cupones en disoluciones de salmuera para determinar la reducción del depósito de incrustaciones inorgánicas del cupón revestido, con el resultado de que el depósito de incrustaciones se redujo en más de 50% en peso en comparación con los cupones no revestidos. Estas pruebas se realizaron remojando cupones de acero revestidos y no revestidos en disoluciones de salmuera, calcita y barita con las siguientes composiciones:

Salmuera A	g/kg de agua
CaCl ₂ .2H ₂ O	36,87
KCl	11,43

Salmuera A	g/kg de agua
MgCl ₂ .6H ₂ O	1,8
NaCl	138,9
Na ₂ SO ₄	0,32
--	
Salmuera B	g/kg
igual	8,6
igual	4,38
igual	0,41
igual	89,09
--	
BaCl ₂	3,08

Los cupones se suspendieron durante dos días bajo una presión de 6,9 MPa (100 psi) ya sea en Salmuera A calentada a 140F (60°C) o en Salmuera B calentada a 32°C (90°F) y las adquisiciones de peso (depósito de incrustaciones) para los cupones revestidos se compararon con las de los cupones de acero no revestidos para revelar la reducción del depósito de incrustaciones para los cupones revestidos con revestimientos de la presente invención.

5

Ejemplo 12 - Prueba de depósito de asfalto

Asfalto es una mezcla de compuestos aromáticos polinucleares de alto peso molecular amorfos, que contienen C, H, O, N y S, y frecuentemente metales tales como V o Ni. El asfalto es soluble en petróleo, pero se vuelve insoluble con una caída de presión, un cambio en el pH o un cambio de solvencia tal como ocurre en el uso de la tubería de petróleo. El depósito de asfalto puede medirse por el método de bucle de flujo, tal como lo practica el Centro de Investigación de Petróleo ubicado en el Instituto de Minería y Tecnología de Nuevo México en Socorro, Nuevo México. En resumen, el material a probar se forma en un bucle y el petróleo fluye a través del bucle bajo condiciones para hacer que el asfalto en el petróleo se vuelva insoluble, de modo que tenga la oportunidad de depositarse sobre la superficie interior del bucle. El depósito de asfalto se determina pesando el bucle después de completarse el experimento de flujo, comparando dicho peso con el peso del bucle antes de la prueba de flujo. Con mayor detalle, el bucle que se está ensayando es un tubo que tiene 100 pies (30,5 cm) de largo y tiene un diámetro interior de 0,75 mm (0,03 pulgadas) y está hecho de uno de los perfluoropolímeros de sobrecapa descritos en los Ejemplos anteriores o de acero. Al tubo se le da forma de una bobina (bucle), como un muelle, de modo que encaja en un baño de agua mantenido a 60°C. Se mide una mezcla de 50/50% en volumen de petróleo que contiene asfalto y n-pentadecano disolvente a través del bucle a una velocidad de 0,24 ml/h durante 24 horas. El petróleo probado tenía las siguientes características: gravedad API de 28,8°, viscosidad de 30 cP a 20°, y estaba compuesto de 51,1% de compuestos químicos saturados, 28,3% de aromáticos, 14,5% de resinas, 6,1% de asfaltos y contenía 19 ppm de Ni y 187 ppm de V. Para el bucle de acero no revestido, la ganancia de peso de asfalto depositado es de 0,51 g, mientras que para FEP y el PFA fluorado del Ejemplo 8, no hay ganancia de peso, que indica la eficacia del perfluoropolímero para reducir el depósito de asfaltos.

10

15

20

25

Ejemplo 13 – Prueba de penetración de agua salada

Esta prueba se lleva a cabo para determinar la permeabilidad al agua salada de los perfluoropolímeros en comparación con la resina epoxídica mediante exposición de revestimientos de 127 micrómetros (5 milésimas de pulgada) de espesor de estos materiales sobre cupones de acero a agua salada bajo condiciones severas y someter los cupones así expuestos a la bien conocida espectroscopía de impedancia eléctrica-logZ. Se compara la impedancia del revestimiento antes y después de la exposición. Una reducción de la impedancia indica la permeabilidad del revestimiento. Con mayor detalle, los cupones revestidos se suspenden en un autoclave que tiene una disolución acuosa de NaCl al 5% en peso en su interior en contacto con una parte del revestimiento. El autoclave se mantiene a 122°C (251°F) y 70,8 MPa (1026 psi) durante 29 días. La impedancia del revestimiento se mide (antes y después de la exposición al agua salada) usando una celda electroquímica que consiste en el cupón revestido, un electrodo de referencia y un contraelectrodo inerte. El equipo electrónico de medición consiste en un potenciómetro, un analizador de respuesta en frecuencia y un ordenador con software de espectroscopía de impedancia eléctrica. La impedancia del revestimiento se mide en función de la frecuencia de la tensión de CA aplicada. La frecuencia oscila entre 0,001 y 100 kHz. Los datos resultantes se presentan en forma de un diagrama de Bode, consistente en LogZ representado frente a Log f, donde Z es la impedancia en ohms cm y f es la frecuencia en Hertz. De la comparación en los resultados de impedancia se toma un 0,1 de la representación de Bode, como sigue:

30

35

40

ES 2 637 493 T3

<u>Revestimiento</u>	<u>Log impedancia Z</u>	
	Antes de la exposición	Después de la exposición
PFA	11,0	10,9
FEP	11,0	11,0
Epoxídico	10,8	7,1

5 La disminución del 34% en la impedancia para el revestimiento de resina epoxídica representa una permeabilidad sustancial de este revestimiento al agua salada, y de hecho el revestimiento había ampollado en lugares del cupón de acero subyacente. En cambio, la impedancia de los revestimientos de perfluoropolímero se mantuvo sustancialmente sin cambios y no hubo separación (sin formación de ampollas) del revestimiento del cupón de acero, indicando una impermeabilidad sustancial de estos revestimientos al agua salada. Esta impermeabilidad sustancial puede caracterizarse, por lo tanto, por la ausencia de separación de revestimiento del revestimiento del cupón de acero o cuantitativamente por la reducción de la impedancia Log Z inferior al 10%, preferiblemente inferior al 5%. Cuando los cupones revestidos se sometieron a H₂S gaseoso y mezcla líquida de metano/tolueno en el mismo autoclave en las mismas condiciones que las pruebas con agua salada, no se observó ningún cambio en los

10 revestimientos, lo que indica la mayor gravedad de la exposición al agua salada.

REIVINDICACIONES

1. Una tubería de petróleo rígida de perforación, que comprende un revestimiento adherido a la superficie interior de la tubería y dicho revestimiento expuesto al petróleo, comprendiendo dicho revestimiento una capa de imprimación adherida a la superficie interior de la tubería y una sobrecapa adherida sobre dicha capa de imprimación, en donde dicha sobrecapa comprende un revestimiento aplicado primero sobre la capa de imprimación para formar una capa inferior de la composición de la sobrecapa que contiene una pequeña cantidad de mica dispersa en la misma y un posterior revestimiento aplicado sobre la capa inferior de la sobrecapa/mica para formar una capa superior de la sobrecapa que está libre de mica, y en donde dicha sobrecapa comprende un perfluoropolímero y la sobrecapa tiene una superficie exterior antiadherente expuesta al petróleo que consiste esencialmente en perfluoropolímeros cocidos, reduciendo dicho revestimiento de este modo el depósito en dicha tubería de pozo de petróleo de al menos uno de los asfaltenos, cera de parafina e incrustaciones inorgánicas en comparación con la superficie interior de dicha tubería de petróleo sin que esté presente dicho revestimiento.
2. La tubería de petróleo de la reivindicación 1, en donde dicha capa de imprimación es (a) no mayor de 25 micrómetros de espesor (1 milésima de pulgada) y dicha sobrecapa tiene 51 micrómetros a 175 micrómetros de espesor (2-7 milésimas de pulgada) o (b) dicha capa de imprimación es de al menos un espesor de 25 micrómetros y dicha sobrecapa es de un espesor de de 635 a 6350 micrómetros (de 25 milésimas de pulgada a 250 milésimas de pulgada).
3. La tubería de petróleo de la reivindicación 1, en donde dicha capa de imprimación comprende un perfluoropolímero y las capas de dicha sobrecapa comprenden un perfluoropolímero.
4. La tubería de petróleo de la reivindicación 3, en donde dicho perfluoropolímero en dicha capa de imprimación y cada una de las capas de dicha sobrecapa se selecciona independientemente del grupo que consiste en copolímero de tetrafluoroetileno con perfluoroolefina, conteniendo dicha perfluoroolefina al menos 3 átomos de carbono, y copolímero de tetrafluoroetileno con al menos un perfluoro(alquil-vinil-éter), conteniendo dicho alquilo 1 a 8 átomos de carbono.
5. Procedimiento para reducir el depósito de al menos uno de asfaltenos, cera de parafina e incrustaciones inorgánicas en un tubería de petróleo rígida de perforación, proporcionando dicha tubería con un revestimiento adherido a la superficie interior de la tubería y dicho revestimiento expuesto al petróleo, comprendiendo dicho revestimiento una capa de imprimación adherida a la superficie interior de la tubería y una sobrecapa adherida a la parte superior de dicha capa de imprimación, en donde dicha sobrecapa comprende un recubrimiento de primera aplicación sobre la capa de imprimación para formar una capa inferior de la composición de la sobrecapa que contiene una pequeña cantidad de mica dispersada en la misma y un revestimiento posteriormente aplicado sobre la capa inferior de la sobrecapa/mica para formar una capa superior de la sobrecapa que está libre de mica, y en donde dicha sobrecapa comprende un perfluoropolímero y la sobrecapa tiene una superficie antiadherente exterior expuesta al petróleo que consiste esencialmente en perfluoropolímeros cocidos, reduciendo dicho revestimiento de este modo el depósito en dicha tubería de pozo de petróleo de al menos uno de asfaltenos, cera de parafina e incrustaciones inorgánicas en comparación con la superficie interior de dicha tubería de petróleo sin que dicho revestimiento esté presente.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, que incluye además la etapa de calentar el revestimiento de imprimación para formar la capa de imprimación sobre dicha superficie, siendo el calentamiento opcionalmente suficiente para cocer dicha capa de imprimación en donde el espesor de dicha capa de imprimación después de cocer no es mayor de 25 micrómetros (1 milésima de pulgada).
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en donde el espesor de dicha sobrecapa es 51 a 175 micrómetros (2 a 7 milésimas de pulgada).
8. El procedimiento de la reivindicación 5, que incluye además la etapa de separar contaminantes de la superficie interior de la tubería limpiando dicha superficie interior y haciendo rugosa la superficie interior limpia.
9. El procedimiento de la reivindicación 5, en donde la capa de imprimación se aplica como un revestimiento a base de líquido.
10. El procedimiento de la reivindicación 5, en donde la etapa de adherir una sobrecapa comprende aplicar la sobrecapa como revestimiento a base de líquido.
11. El procedimiento de la reivindicación 9, en donde el revestimiento a base de líquido de dicha capa de imprimación incluye disolvente orgánico.
12. El procedimiento de la reivindicación 10, en donde el revestimiento a base de líquido de la sobrecapa comprende agua.