



(21) 申请号 202380060454.5

(22) 申请日 2023.08.14

(30) 优先权数据

2022-134375 2022.08.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.02.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/029433 2023.08.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/043131 JA 2024.02.29

(71) 申请人 杰富意钢铁株式会社

地址 日本

申请人 东洋德来路博株式会社

(72) 发明人 石黑康英 后藤城吾 古贺崇司

川井孝将 尾崎诚二 佐藤秀雄

藤本幸子 高野顺 大久保聪

正田浩一 小林亮太 久保良太

丰泽孝太

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 盛曼 金龙河

(51) Int.Cl.

C09D 133/00 (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

C09D 7/40 (2006.01)

C09D 7/63 (2006.01)

C10M 129/26 (2006.01)

C10M 129/40 (2006.01)

C10M 129/44 (2006.01)

F16L 15/04 (2006.01)

C10N 10/02 (2006.01)

C10N 10/04 (2006.01)

C10N 20/06 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

C10N 40/00 (2006.01)

C10N 50/02 (2006.01)

权利要求书3页 说明书57页 附图8页

(54) 发明名称

固体润滑被膜形成用试剂、试剂的制造方法、试剂的涂布方法、油井管和油井管螺纹接头

(57) 摘要

本发明提供对环境友好的试剂和固体润滑被膜。是用于在金属面上形成固体润滑被膜的试剂。以固体润滑剂、粘合剂树脂和溶剂作为主要成分,溶剂以水作为主要成分,向该水中添加碳原子数为3以下的低级醇作为添加物,添加物的体积相对于溶剂中的水的体积100为0.5以上且45以下,溶剂的体积的95%以上由水和添加物构成,至少包含金属皂作为固体润滑剂,金属皂的成分为金属皂和碱性皂成分的总重量和的95%以上,金属皂的粒径为不超过上述固体润滑被膜的膜厚的条件,粘合剂树脂含有水溶性或水分散性的聚合物以及共聚物,并且含有粘合剂树脂总重量的90%以上的具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯结构的聚合物以及共聚物。

1. 一种固体润滑被膜形成用试剂,其是用于在金属面上形成固体润滑被膜的试剂,其中,

所述试剂以固体润滑剂、粘合剂树脂和溶剂作为主要成分,

所述溶剂以水作为主要成分,向该水中添加碳原子数为3以下的低级醇作为添加物,所述添加物的体积相对于所述溶剂中的水的体积100为0.5以上且45以下,

所述溶剂的体积的95%以上由所述水和所述添加物构成,

作为所述固体润滑剂,具有包含金属皂和碱性皂成分中的至少金属皂的皂成分,所述金属皂的成分为金属皂和碱性皂成分的总重量和的95%以上,

金属皂的粒径为不超过所述固体润滑被膜的膜厚的条件,

所述粘合剂树脂含有水溶性或水分散性的聚合物以及共聚物,并且含有所述粘合剂树脂总重量的90%以上的具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯结构的聚合物以及共聚物。

2. 根据权利要求1所述的固体润滑被膜形成用试剂,其中,作为所述添加物,还含有氨水和伯胺中的至少一者。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的固体润滑被膜形成用试剂,其中,所述低级醇包含选自甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇和工业用乙醇中的一种或两种以上低级醇,所述低级醇的体积相对于溶剂中的水的体积100为0.5以上。

4. 根据权利要求1~权利要求3中任一项所述的固体润滑被膜形成用试剂,其中,构成所述固体润滑剂的金属皂和碱性皂成分包含一种或两种以上皂,所述皂为由选自下述A组中的脂肪酸和选自下述B组中的金属元素形成的化合物,

金属皂的重量为金属皂与碱性皂的合计重量的95%以上,

A组:硬脂酸、山萘酸、月桂酸、12-羟基硬脂酸、油酸、褐煤酸;

B组:Na、K、Mg、Ca、Zn。

5. 根据权利要求1~权利要求4中任一项所述的固体润滑被膜形成用试剂,其中,所述金属皂的粒径为10 μ m以下。

6. 根据权利要求1~权利要求5中任一项所述的固体润滑被膜形成用试剂,其中,构成所述粘合剂树脂的水溶性或水分散性的聚合物为由选自下述(1)~(4)中的一种以上单体构成的聚合物,所述共聚物为包含选自下述(1)~(4)中的两种以上单体的共聚物,

(1) 以丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和它们的各衍生物作为主体的单体;

(2) 丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、它们的各衍生物中具有包含烷基酯、乙烯基酯、苯乙烯酯、羧酸酯和它们的各衍生物的单体的单体;

(3) 对所述(1)(2)进行了接枝化的单体;

(4) 乙烯基化合物、氨基甲酸酯化合物中的任一者或两者的单体。

7. 根据权利要求1~权利要求6中任一项所述的固体润滑被膜形成用试剂,其中,试剂的闪点超过60 $^{\circ}$ C、或者为阻燃性。

8. 根据权利要求1~权利要求7中任一项所述的固体润滑被膜形成用试剂,其中,

在溶剂的比重设为1、将溶剂的体积换算为重量的情况下,

所述溶剂的重量为固体润滑剂与粘合剂树脂的合计重量的0.7倍以上且100倍以下,

所述固体润滑剂的重量为所述粘合剂树脂的重量的0.1倍以上且1.0倍以下。

9. 根据权利要求1~权利要求8中任一项所述的固体润滑被膜形成用试剂,其中,试剂

的粘度为1000mPa·秒以下。

10. 根据权利要求1~权利要求9中任一项所述的固体润滑被膜形成用试剂,其中,在对金属面以 $0.1\text{g}/\text{mm}^2$ 以下的涂布量进行涂布的情况下,具有在常温的无风的大气环境中放置干燥时能够在30分钟以内干燥的早期干燥性。

11. 根据权利要求1~权利要求10中任一项所述的固体润滑被膜形成用试剂,其中,在对金属面以 $0.1\text{g}/\text{mm}^2$ 以下的涂布量进行涂布的情况下,具有在常温的大气环境中利用 $1\text{m}/\text{秒}$ 以上的送风进行干燥时能够在5分钟以内干燥的早期干燥性。

12. 一种试剂的制造方法,其是权利要求1~权利要求11中任一项所述的固体润滑被膜形成用试剂的制造方法,其中,使金属皂在低级醇中分散混浊后,投入到溶剂的水中,由此调配金属皂。

13. 一种试剂的涂布方法,其是将权利要求1~权利要求11中任一项所述的固体润滑被膜形成用试剂涂布到管状部件的表面上的方法,其中,在使管状部件进行轴旋转的同时涂布所述试剂。

14. 一种油井管,其是在螺纹部形成有具有固体润滑被膜的润滑被膜的油井管,其中,所述固体润滑被膜中,固体润滑剂分散在粘合剂树脂中,作为所述固体润滑剂,含有包含金属皂和碱性皂成分中的至少金属皂的皂成分,所述金属皂的成分为金属皂和碱性皂成分的总重量和的95%以上,金属皂的粒径为不超过所述固体润滑被膜的膜厚的条件,所述粘合剂树脂含有水溶性或水分散性的聚合物以及共聚物,并且含有所述粘合剂树脂总重量的90%以上的具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯结构的聚合物以及共聚物。

15. 根据权利要求14所述的油井管,其中,构成所述固体润滑剂的金属皂和碱性皂成分包含一种或两种以上皂,所述皂为由选自下述A组中的脂肪酸和选自下述B组中的金属元素形成的化合物,

金属皂的重量相对于金属皂与碱性皂的合计重量为95%以上,

A组:硬脂酸、山萘酸、月桂酸、12-羟基硬脂酸、油酸、褐煤酸;

B组:Na、K、Mg、Ca、Zn。

16. 根据权利要求14或权利要求15所述的油井管,其中,所述金属皂的粒径为 $10\mu\text{m}$ 以下。

17. 根据权利要求14~权利要求16中任一项所述的油井管,其中,构成所述粘合剂树脂的水溶性或水分散性的聚合物为由选自下述(1)~(4)中的一种以上单体构成的聚合物,所述共聚物为包含选自下述(1)~(4)中的两种以上单体的共聚物,

(1) 以丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和它们的各衍生物作为主体的单体;

(2) 丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、它们的各衍生物中具有包含烷基酯、乙烯基酯、苯乙烯酯、羧酸酯和它们的各衍生物的单体的单体;

(3) 对所述(1)(2)进行了接枝化的单体;

(4) 乙烯基化合物、氨基甲酸酯化合物中的任一者或两者的单体。

18. 根据权利要求14~权利要求17中任一项所述的油井管,其中,所述固体润滑被膜的膜厚为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,并且所述固体润滑被膜是硬度以铅笔硬度计为H以下的软质。

19. 一种油井管螺纹接头,其是将具有内螺纹的套筒与具有外螺纹的销连接而成的油

井管螺纹接头,其中,

所述套筒和所述销中的至少一者的油井管由权利要求14~权利要求18中任一项所述的油井管构成。

20.一种油井管螺纹接头,其是将具有内螺纹的套筒与具有外螺纹的销连接而成的油井管螺纹接头,其中,

所述套筒和所述销中的一者的油井管由权利要求14~权利要求18中任一项所述的油井管构成,

在另一者的油井管的螺纹部形成有硬度比所述固体润滑被膜高的被膜。

固体润滑被膜形成用试剂、试剂的制造方法、试剂的涂布方法、油井管和油井管螺纹接头

技术领域

[0001] 本发明涉及用于形成对金属面赋予润滑性和耐腐蚀性的固体润滑被膜的试剂、以及使用了该试剂的技术。另外,本发明涉及能够同时实现作为由金属面构成的物体且滑动的两物体的润滑提高和防锈的试剂和由此实现的固体润滑被膜。本发明涉及主要旨在油井管螺纹的润滑/防锈的固体润滑被膜。另外,本发明旨在即使在实际的井中的紧固/放松的条件下也可实现充分的润滑以及在该使用环境中还可同时实现防锈。另外,也同时旨在包括大气放置干燥、送风鼓风机干燥、热风鼓风机干燥、红外线照射、紫外线照射、热处理在内,在进行膜化时,能够进行早期干燥。

[0002] 同时,考虑了在井中存在故障时、工作过度时。而且,考虑了实际长度销一根一根地或者以2~3根为单位卸下并在井附近回收的情况。需要说明的是,在陆上井中,例如,实际长度销被一根一根地卸下。在海上井中,例如,以2~3根为单位卸下。这种情况下,油井管并列清洗。本发明还旨在此时也用作出于用于防锈的保护目的而涂布于螺纹表面的试剂和由此形成的被膜。

背景技术

[0003] 作为接近本发明的技术,例如有专利文献1~3中记载的技术。

[0004] 在专利文献1中,例示了紫外线固化树脂膜为主体、在表层具有丙烯酸-硅的表层膜的钢管螺纹接头的事例。在专利文献1中,作为紫外线固化树脂,例示了环氧丙烯酸类,虽然是可以为油性体系、水性体系的事例,但也明确记载了优选油性。即,并非积极地采用水性体系。另外,作为丙烯酸-硅的表层膜,例示了速干性的漆基底膜,例示了在固体润滑中加入有金属皂的膜。

[0005] 专利文献2是在粘稠液体或半固体的润滑被膜上进一步形成有干燥固体被膜的油井管螺纹接头的事例。例示了在干燥润滑膜上形成水溶性或水分散性的高分子化合物或者有机溶剂类组合物中的任一种。在专利文献2中,例示了在粘稠液体或半固体的润滑被膜中使用金属皂的事例。但是,专利文献2是加入有金属皂作为增稠材料的事例。需要说明的是,专利文献2中,作为金属皂的作用,并非以固体润滑剂作为目标。

[0006] 专利文献3规定了包含松香和氟化钙中的一者或两者、金属皂、蜡以及碱性芳香族有机酸金属盐的润滑被膜。任意的添加成分中,例示了热塑性树脂,例示了丙烯酸类树脂。包括了溶剂使用挥发性有机化合物的事例。

[0007] 另外,作为意识到实际的井中的紧固的现有技术,例如有专利文献4、5和非专利文献1等。

[0008] 在专利文献4中记载了:使用立式动力钳,设想错位,使用7"尺寸的短销,将初始设置按角度6度进行试验。

[0009] 专利文献5是使用立式动力钳并使用9-5/8"尺寸的短销以5度错位来进行试验评价的事例。

[0010] 非专利文献1是使用立式动力钳对润滑进行评价的论文。而且,在非专利文献1中记载了:在短销的紧固侧的相反侧的前端、即将销竖立紧固时在销的上端部放置5kN的重物。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特开2016-028211号公报

[0014] 专利文献2:日本特开2008-537062号公报

[0015] 专利文献3:日本再公表2009-057754号公报

[0016] 专利文献4:日本特开2002-327874号公报

[0017] 专利文献5:W02017/110685

[0018] 非专利文献

[0019] 非专利文献1:津留等:石油技术协会志 61卷6期(1996) pp.527-536.

[0020] 非专利文献2:川村化成工业株式会社、金属皂的溶解度 SOLUBILITY、互联网<https://www.kawamura-kasei.co.jp/solubility_table.html>

发明内容

[0021] 发明所要解决的问题

[0022] 本发明涉及同时实现滑动的两物体的润滑提高和防锈的试剂和由此实现的固体润滑被膜。本发明旨在提供主要旨在油井管螺纹的润滑/防锈的固体润滑被膜。本发明旨在即使在实际的井中的紧固/放松条件下也可同时实现充分的润滑和该使用环境中的防锈。为了达成这些目的,本发明涉及在水溶性或水分散性的聚合物中含有以作为固体润滑剂的金属皂为主体的成分的试剂。另外,本发明涉及使用该试剂形成的固体润滑被膜。需要说明的是,水溶性或水分散性的聚合物为水系聚合物。

[0023] 此处所述的水系聚合物是指通过在聚合物的结构中包含极性 or 带电官能团而具有亲水性的聚合物。例如是指在主链或侧链包含羧基、胺官能团、磺酸等的聚合物。

[0024] 对此,以往,有如下所述的问题。

[0025] (1) 关于在不使用油、醚类、VOC(挥发性有机化合物)、并且被称为稀释剂的试剂组的情况下在水系聚合物中将金属皂混合在包含水的溶剂中的技术没有构思。

[0026] 关于将本来被认为不溶于水且不溶于醇的金属皂混合到水系丙烯酸类中时如何使其混浊,以往没有构思。

[0027] (2) 在水系聚合物中加入碱性皂的情况下,皂溶于水中。因此,在水系聚合物中加入碱性皂的情况下,相反,具有作为溶剂的水变为粘度高的凝胶化的状态的倾向。以往,在油井管中,对此没有进行研究。

[0028] (3) 在使用了水系聚合物和包含水的溶剂的试剂的情况下,存在干燥花费时间的担心高的问题。

[0029] 在此,在水以外的溶剂中,需要避开挥发性的有机溶剂的二甲苯、甲苯、苯等。对于它们,需要考虑在严禁烟火的环境中无法使用的同时,考虑作业者的安全和健康的考虑以及包括通风等的搭建在内的考虑。因此,优选避开VOC(挥发性有机化合物)、并且被称为稀释剂的试剂组的使用。专利文献1~3中例示的方法是使用高挥发的VOC的技术,并未设想如

在井场使用这样的严禁烟火的环境。因此,无法应对油井管。

[0030] 另外,为了早期干燥、速干性,也可以设想利用挥发性高但为不燃性的F系溶剂、F系粘合剂树脂。但是,它们实质上不能利用。在美国TSCA(Toxic Substances Control Act:有害物质限制法)中,在2021/4末的规则修订以后,即使有过去的允许认可,也无法追溯地全面使用包含PFAS的一套试剂。PFAS是指包含PFOS、PFOA在内的含氟丙烯酰基。另外,受到近来的环境意识的提高,各国也有可能追随。由此,对于水系的聚合物,利用氟系、VOA以外的方法,虽然不能实现进行涂布后变干那样的速干,但优选在室温放置这样的环境中在30分钟以内具有早期干燥性能。该早期干燥性能优选为尽可能在15分钟以内、更优选在5分钟以内能够干燥的程度。另外,在石油/气体挖掘场所附近,存在如严禁烟火的环境那样的极端状况。热处理炉也无法使用电,因此需要设想仅进行大气放置的环境。因此,在井场,无法设想进行通过约50°C~约300°C的热处理使溶剂飞散的工序。专利文献1的紫外线固化树脂也意味着在井场需要能够照射紫外线的装置。因此,在专利文献1中,需要能够实现该技术的装置和电气配电等设备,不得不说缺乏实现可能性。

[0031] 如果是制作在表面形成有固体润滑被膜的产品工厂,则也不是如井场那样的严禁烟火的环境。这种情况下,准备大型风扇之类的送风设备、热风干燥装置、热处理、红外光、紫外光等干燥强化设备是容易的。在这样的以干燥促进为目的的装置中的干燥的情况下,优选在5分钟以内、可能的话在3分钟以内、更优选在1分钟以内进行干燥。为了在不减缓以往的生产线速度的情况下能够应对,需要在制造生产线的生产节拍以内进行干燥。

[0032] (4) 为了应对近来的环境意识的提高,存在需要设计成不使用包含重金属和PFAS的一套试剂的问题。但是认为,如果解决上述问题,则这自然被解决。

[0033] (5) 本发明人得到了如下见解:本发明的固体润滑被膜、试剂通过符合实际的井中使用的环境的评价方法对润滑性能的可否进行评价,进行参数的上下限设定很重要。

[0034] 即,在使用约1m的短销的以往的实验室评价中,存在无法成为遵循实际的使用条件的评价方法的问题。

[0035] 例如,如专利文献4、5所示的方法那样,即使以错位5度或6度进行设置并利用短销进行紧固试验,也会错误地合格判定,直至不合格的水平参数。其结果是,在专利文献4、5所示的方法中,存在无法证明参数的上下限规定的问题。实际上,考虑了将错位设为5度或6度并使用短销进行紧固放松试验的情况。这种情况下,在套筒螺纹的不完全螺纹部、销螺纹的前端部的带有锥形的部分,机械性地规定销螺纹的倾斜。因此,即使以5度、6度的倾斜设置并插入,在螺纹的结构上也是困难的。油井管螺纹为锥形螺纹结构,其锥角大致为这样的水平。但是,销相对于联轴器以该角度倾斜在结构上绝对不可能。

[0036] 但是,螺纹彼此也可以不啮合而仅放置。但是,这与润滑行为无关。仅是极初期的设置位置一瞬间不同,之后仅是沿着螺纹锥紧固。

[0037] 另外,应该沿着螺纹的锥形插入设置销螺纹。而且,由于插入时存在的螺纹牙彼此的松动,应该存在倾斜。在将销螺纹插入到套筒螺纹的情况下,在结构上难以始终设置约5度的倾斜。推定经由螺纹牙彼此的松动,只能设置1~2度的倾斜程度。实际上,即使从该状态开始,当螺纹彼此啮合时,销螺纹也立即笔直地立起。因此推定,螺纹彼此几乎不啮合时,在倾斜约5度时,固体润滑被膜的损伤少,不能成为实际的井条件的模拟。

[0038] 另外,非专利文献1那样的使销螺纹承载500kN的重物来承载实际的一根销的载荷

的方法作为评价也存在问题。以下述的发明的方式进行详细说明,初始设置位置对于再现实际的井的销螺纹的松动的模拟很重要。在非专利文献1中,如图5所证实的那样,如果通过手动紧固而紧固至之后能够以半周左右紧固的位置,则相反地,重物成为平衡物,笔直地以理想的销的状态紧固。因此,在实际的井中,无法模拟基于长销在弹性区域稍微挠曲的情况的、销螺纹在具有松动的同时被紧固、放松这样的严格的状况。严格的状况例如是与实际的井同样的状况。

[0039] 在此,本发明人得到了如下见解:有意地如下设定销螺纹的初始设置位置,只要不进行紧固放松,就无法推定出符合实际的井、模拟井的状况的结果。该设定是将销螺纹设为从套筒螺纹露出的位置并且进而使销端部承载相当于1根~3根实际尺寸销的重锤的设定。

[0040] 在此,需要注意的是,固体润滑被膜的润滑评价与使用粘性液体状的以往的复合物的润滑不同,在利用单纯的短销的评价结果中,存在与实际的井的结果背离的倾向。具体而言,成为稍宽松的评价结果。即,即使在利用短销的试验中为合格的评价,在实际井中也不意味着合格。因此,在固体润滑被膜的情况下,只要不将润滑的评价设为严格,则参数的上下限的规定就不会成为井中能够耐受的润滑的证明。

[0041] 本发明是着眼于如上所述的问题而完成的。而且,本发明的目的在于提供即使是在粘合剂树脂中使用水溶性或水分散性的聚合物且固体润滑剂中以金属皂为主体的水溶剂的试剂也对环境友好的试剂、进而具有能够耐受实际井中的使用的润滑性能的固体润滑被膜。

[0042] 用于解决问题的方法

[0043] 关于油井管螺纹的润滑,近来,由于环境意识的提高,存在作为试剂使用的试剂、润滑膜的成分被限定的倾向。

[0044] 以往,油井管螺纹的润滑例如由包含有害重金属的润滑复合物和套筒螺纹侧的表面处理的组合构成。需要说明的是,表面处理例如包含磷酸Mn基底或电镀层。但是,通用地使用的API-mod复合物、即湿式的润滑剂在环境意识高的地区和地域已经变得难以使用。具体而言,API-mod复合物含有Pb、Zn等有害重金属作为主要成分。因此,在紧固时,有害重金属被冲掉或溢出到外侧,结果有可能污染海洋。

[0045] 在本发明中,采用固体润滑被膜代替这些润滑复合物。此外,在本发明中,采用水溶性或水分散性的聚合物作为固体润滑被膜的粘合剂树脂。由此,在本发明中,避免了有害重金属的流出问题。

[0046] 原本,本申请作为对象的固体润滑被膜形成用试剂中,溶剂为水,其本身在耐环境方面没有问题。粘合剂树脂、固体润滑剂只要满足试剂系的国际规章、规则即可。由此,为了同时达到HSE,同时也确保作业者的安全卫生,用固体润滑被膜代替以往以来的油井管螺纹的润滑对于解决HSE问题也是有效的。HSE是卫生、安全、环境的简称。

[0047] 另外,以往的润滑方法中使用的湿式复合物多数情况下与润滑时使用的复合物和保管时使用的复合物不同。

[0048] 在用固体润滑被膜代替基于湿式复合物的润滑方法的技术中,关于保管时的防锈,应该贯彻干式的膜、即干膜。另外,为了销螺纹的防锈保护,除了紧急时以外,使用以往的湿式复合物不太优选。

[0049] 即认为,固体润滑被膜优选在为润滑膜的同时还被设计成作为具有保管时的防锈

性的被膜。

[0050] 此外,需要注意的是,以往以来使用的技术中,润滑用复合物、耐腐蚀用复合物均为粘性液体的复合物。因此,这些复合物在湿润的状态下发挥功能。即,湿式复合物不需要考虑干燥时间。

[0051] 另一方面,固体润滑被膜是干燥的膜,在干燥的状态下发挥功能。因此,在形成固体润滑被膜时,需要包括使溶剂从涂布的试剂蒸发而膜化的作业、其所需要的时间来设计试剂。

[0052] 在此,以往以来存在使用以水溶性或水分散性的聚合物为基础成分的试剂来设计干燥的软质的聚合物系树脂膜的技术、特别是油井管螺纹接头的表面润滑中使用的技术。另外,对于固体润滑剂,以往以来也存在以金属皂作为主要成分进行高润滑的技术。

[0053] 但是,在相当于它们的组合的、使用单纯的水溶性或水分散性的聚合物形成的、干燥的软质的聚合物系树脂膜中分散有金属皂作为固体润滑剂的主要成分并不是公知的。需要说明的是,聚合物系树脂膜为基础成分。

[0054] 在不混合油、稀释剂的前提下,以往认为难以应用将具有拒水性且不溶于水的金属皂加入水系溶剂单质中。在水系单一的溶剂中,将金属皂用于固体润滑剂的想法不能说完全没有,但在本发明作为对象条件下难以成立。金属皂具有拒水性,即使单纯地与水混合,也会浮在表面而不会分散溶解。

[0055] 本发明涉及使用水溶性或水分散性的聚合物而形成干燥的软质的聚合物系树脂膜并在该膜中分散分布固体润滑剂的设计。进而,在本发明中,将金属皂定位为固体润滑剂的主体成分。

[0056] 金属皂本身具有拒水性且不溶于水。同时,金属皂本身也不溶于醇组中。金属皂本身稍微溶解的是VOC(挥发性有机化合物)、并且被称为稀释剂的试剂组。但是,这些试剂大多对健康有害,是大多被广泛称为稀释剂的试剂。而且,这些试剂是被分类为属于甲苯、二甲苯、苯、矿油精的VOC组、醚组以及广泛被称为矿物油的油的试剂。这些信息是广泛已知的公知信息。

[0057] 因此,以往认为难以将金属皂本身直接混入水系聚合物中。因此,以往,将金属皂溶于上述列举的VOC后,混浊于以水为主体的溶剂中。使用稀释剂等方法例如记载于专利文献1~3中。但是,如后所述,在作业者的安全和环境的考虑以及对环境的考虑、进而在石油/气体挖掘环境中可见那样的严禁烟火的场所无法使用的可能性高。

[0058] 本发明还设想了使碱性皂也分散的情况。在此,碱性皂是脂肪酸的Na盐、K盐中的任一种或两种的皂。以下,也将碱性皂简称为皂。在本发明中,还设想使用微量的碱性皂来辅助、增强润滑。虽然重复,但在本发明中,是在水溶性或水分散性的聚合物形成为干燥的软质的聚合物系树脂膜的状态下固体润滑剂分散分布在膜内的设计。

[0059] 与金属皂不同,皂相反地可溶于水。因此,对于本发明所考虑的试剂和固体润滑被膜,反而存在难以使用碱性皂的缺点。另外,以往几乎没有应用事例。如果进行添加了一定量碱性皂的水系聚合物设计,则液体整体成为凝胶化和固化的状态。其结果是,水系特有的流动性变高。即,容易涂布的特征消失,另外,存在难以早期干燥的倾向。

[0060] 另一方面,在社会上,在水润湿的状态下使用的基于皂的润滑剂即使是产业用也大量市售。但是,这是不干燥、而是有效利用硬凝胶化的状态下的润滑的技术。因此,这与本

发明的技术的系统不同。

[0061] 如上所述,以往,水系的聚合物是指使溶剂为水的聚合物,在进行膜化的情况下,需要将该水成分干燥除去。水系的聚合物为水溶性或水分散性的聚合物。水系的聚合物由于溶剂为水,因此对所涂布的对象进行加热。相反,也有将应涂布的对象位置加热后涂布的方法。无论哪种情况,如果没有促进水的挥发、蒸发的工艺,则直至干燥为止,在生产工厂内会滞留所涂布的产品。这会显著降低制造效率。即,在通过大气放置进行干燥的情况下,需要大量的干燥时间,需要确保干燥场所。因此,水系聚合物只要不进行早期干燥的研究,生产效率就会降低,结果制造成本变高。即,对于早期干燥,在进行装置性处理的情况下,需要干燥装置、热处理炉。但是,这导致设置成本、运行成本增大。

[0062] 另一方面,为了使水系聚合物早期地干燥,以往还已知有添加挥发性的有机溶剂而良好地有效利用挥发热进行膜化的技术。在专利文献1中记载了,为了在比较低的温度下在短时间内成为干燥被膜,丙烯酸-硅的表层膜可以选择油性型的膜,特别是优选使用常温固化型的膜。即,专利文献1是不选择水系而有效利用油性溶剂的挥发从而实现早期干燥的事例。

[0063] 在专利文献2中,例示了水系单独的体系、水+挥发性有机溶剂的体系、使用紫外线固化树脂的体系。这三点中,后面的两点能够实现早期干燥。但是,在最初的第一个水系单独体系的聚合物中,需要利用某些方法使水蒸发。但是,在专利文献2中,没有明示该方法。

[0064] 在专利文献3中公开了使用挥发性溶剂并使用闪点为30°C以上的溶剂来加快干燥时间的方法。但是,在闪点为约30°C的情况下,在盛夏的沙漠地带等炎热的地域,如果存在火花等危险因素,则在井场着火的担心也高。而且,即使在稍微远离井的车间进行加工,也无法否定着火的担心。这样,如果不在充分管理的环境中使用闪点低的材料,则存在火灾等事故的担心变高的问题。即,以往,关于如何安全且进行早期干燥存在问题。闪点低的材料是指容易着火的材料。

[0065] 与此相对,本发明中,作为固体润滑被膜,由水溶性或水分散性的聚合物主体的固体润滑被膜构成。

[0066] 为了加快水系溶剂的干燥,考虑了使用VOC(挥发性有机化合物)、并且被称为稀释剂的试剂组而有效利用它们的挥发性的方法。但是,也存在VOC的排放抑制规则,并且为了不使作业者置于不好的环境中,本发明人判断,不管甲苯、二甲苯、苯等有机溶剂的挥发性多么高、对早期干燥是有效的,但也应该避免使用。即使准备排气装置,也有可能成为庞大的设备投资。另外,在形成固体润滑被膜时,试剂中难以使用对身体有害的挥发性有机溶剂。因此,本发明人判断,为了实现早期干燥,无法使用对健康有害且挥发性过高的VOC(挥发性有机化合物)、并且被称为稀释剂的试剂组。

[0067] 另外,关于原本具有速干性的氟系溶剂、能够溶入其中而制成涂料的粘合剂树脂成分的氟系树脂,最近在不能使用的方向正在改变。氟系溶剂是氟利昂替代材料等。

[0068] 以往以来,氟系化合物具有从涂布前端立即干燥的速干性,润滑和防腐蚀都优良,是表面处理的典型处理。但是,由于近来的规则强化,氟系化合物变得无法使用。在美国TSCA(Toxic Substances Control Act:有害物质限制法)、欧洲的化学试剂规定的REACH中,F系统基化合物(F-(CF₂)_n-)迄今为止仅PFOS(全氟辛烷磺酸)、PFOA(全氟辛酸)为限制对象(包含C为8个的氟化合物的化学种)。C数比其少的氟系化合物没有特别问题,可以使用。

但是,在美国TSCA的2021/4月的修订中,追溯到过去,将PFAS(有机氟化合物:全氟烷基化合物和聚氟烷基化合物)的试剂运到美国使用、生产几乎被全面禁止。因此,成为不能使用含有氟化合物(PFAS)的粘合剂树脂的状况。即,以含氟的方式可使用的试剂和产品成为TSCA的应用免除的、只有特氟龙(注册商标)(PTFE:聚四氟乙烯)、PFPE(全氟聚醚)这样的状况。而且,在不使用氟的方向上设计固体润滑被膜的国际趋势也已经不能忽略。

[0069] 根据以上的情况,本发明考虑了,为了应对环境而制成将水用于溶剂、粘合剂树脂也为可溶于水的组成的试剂,由适当的固体润滑剂、其他添加物形成试剂,使用该试剂,制成固体润滑被膜。

[0070] 但是,作为溶剂的水存在难以挥发、蒸发花费时间这样的问题。另外,干燥需要热处理炉等庞大的设备投资等问题堆积如山。

[0071] 另外,在将固体润滑被膜应用于油井管螺纹的螺纹部的情况下,油井管在远离石油/气井的部位被生产、搬运。因此,在该生产基地,制作以水溶性或水分散性的聚合物为基础的固体润滑被膜时,与速干性、早期干燥相关的问题有可能看起来全部能够应对。即,由于水系的聚合物难以干燥,因此有可能采用如下对策:制作用于花费时间进行干燥的设备,或者对利用热处理装置等促进干燥等下工夫的生产。此时,在不使用热处理装置的情况下,也考虑了加入挥发性有机溶剂来促进干燥。另外,通过确保排气设备并且采用不着火的对策而能够实现的情况也较多。

[0072] 但是,在形成固体润滑被膜的试剂、使用该试剂形成的固体润滑被膜被用于油井管螺纹接头、该油井管螺纹接头被用在井中的情况下,存在以下问题。即,不一定仅在远离井的生产基地制造或形成固体润滑被膜。

[0073] 在设想了形成于油井管的润滑被膜的故障等的情况下,也需要设想在井场使用用于形成固体润滑被膜的试剂。在井场,是严禁烟火的环境,另外,也存在脚手架不牢固的状况。另外,在井场涂布水溶性或水分散性的聚合物的状况下,存在需要迅速干燥的要求。

[0074] 其理由在于,当在井中发生故障时,存在如下状况:管道螺纹在以一根至三根左右的单位放松的同时从井向附近拉起。这种情况下,需要将拉起的销(油井管)横向并列,利用水、蒸气等对销表面进行清洗,然后涂布与用于防锈的保管用涂料类似的物质。对此,在以往方法的油井管螺纹的方法中确立了,并不是涂布API-mod复合物之类的含有Pb、Zn的湿式的润滑用复合物,而是涂布被称为湿式的保管用复合物的复合物来应对。

[0075] 与此相对,在固体润滑被膜的情况下,为了仅通过固体润滑被膜的技术来完成,与湿式复合物不同,需要在井场形成能够早期干燥的固体被膜基底。但是,井场是严禁烟火的。使用促进早期干燥这样的闪点低、挥发性良好的有机溶剂是危险的,因此无法实现。

[0076] 以专利文献1~3的记载为例,以往,为了早期进行膜化,均使用闪点低或好像很低的挥发性高的有机溶剂。而且,推定成为以油井管在远离石油/气井的部位生产、搬运为前提的试剂的设计。在以闪点低的试剂为基础的试剂中,在严禁烟火的石油/气井附近使用是极危险的。

[0077] 本发明中,提供尽可能不使用挥发性高的有机溶剂的试剂。

[0078] 另外,本发明人对于本发明中成为问题的防腐蚀性的课题和润滑的课题,并非旨在日常进行的情况较多那样的、能够通过单纯的实验室实验、模拟进行评价的水平。本发明人对以往的实验室试验进行了研究,得到了如下见解:需要设定为即使在能够设想的最严

格的条件下也能够应对。

[0079] 在本发明中,关于防腐蚀性,设想了固体润滑被膜受到损伤的情况,而不是仅简单成膜的状态下的防腐蚀。在可设想为最严格的条件的条件下,设想需要在利用保护装置进行紧固放松后能够将油井管螺纹的固体润滑被膜表面维持耐腐蚀性。即,在本发明中,设想了需要在即使因与保护装置的接触而固体润滑被膜受到损伤的状态下也能够维持耐腐蚀性。

[0080] 同时,在本发明中,对于润滑性,设想需要保证在施加高载荷的滑动条件下的良好的润滑性。关于固体润滑被膜,如果考虑实际井,则需要设想在紧固时、放松时固体润滑被膜不可避免地在某种程度上被磨削。本发明人得到了如下见解:该磨削下来的碎片在所述情况下成为烧伤的故障的来源。该情况是指堵塞于套筒螺纹、销螺纹的间隙的情况、对接头部施加高载荷和偏载荷的情况、一部分膜被一点不留地取下的情况等。而且,得到了如下见解:模拟实际的井或者接近井的条件,对于润滑性能,如果不设定固体润滑被膜的成分的上、下限,则其规定在实际井中没有意义。

[0081] 在此,作为以往经常使用的试验,存在仅使用约1m的短销的实验室中的紧固试验。该紧固试验中,关于作为本发明的对象的固体润滑被膜的润滑的情况,NG判定的情况在实际的井中也是NG。但是,在该以往的试验中,即使在利用约1m的短销的试验中的评价为OK判定,也无法保证该判定在实际的井中也为OK。但是,在过去的专利文献的关于固体润滑被膜的润滑性能的规定范围中,考虑到这一点来选定固体润滑被膜的规定范围的情况极少。

[0082] 需要说明的是,在以往的油井管螺纹的润滑中通用地使用的粘性液体状的润滑复合物的情况下,实验室中的使用短销的紧固放松评价与实际井中的状况没有太大差异。另外,基于实验室中的评价,实际的井中的判定也有联动的倾向。这是因为,由于粘性液体状的润滑复合物,因此,设想在紧固放松时复合物联动地移动是有效的。

[0083] 另一方面,在固体润滑被膜的情况下,不可避免地被磨削的碎片不一定与紧固放松联动地移动。因此,在碎片的产生无论如何都变多的实际的井中,碎片容易堵塞。另外,当显著发生剥离时,在固体润滑被膜变薄的部分或消失的部分发生烧伤。根据这样的见解,本发明人得到了在固体润滑被膜的评价中需要基于此进行评价的见解。

[0084] 对该见解更具体地进行说明。

[0085] 在实际的井中,实际长度的销螺纹被紧固于套筒螺纹的状况不会在如教科书中记载的理想状态下实施。在理想状态下,认为实际尺寸销相对于套筒螺纹直立并嵌入地设置,并且成为笔直地紧固的图像。但是,实际上并非如此。油井管螺纹的结构在销螺纹以插入的形式进入套筒螺纹的状态下,存在不完全螺纹部分。而且,在初始设置时,销以该部分的松动(游隙、余量)的量稍微倾斜地设置情况很多。而且,在螺纹的紧固最初,销螺纹以游隙的量接触旋转。因此,在螺纹彼此啮合之前,关于固体润滑被膜,作为大载荷的销自重与用于销偏置地移动的偏载荷叠加。因此,无论如何,固体润滑被膜被异常地磨削、或者一点不留地被剥离的担心都变高。另一方面,湿式的润滑复合物为粘性液体的润滑剂,因此与紧固/放松联动地移动。因此,在润滑复合物中,使用短销的实验室中的润滑的评价方法与实际的井中的结果大致相同,这是优选对照。

[0086] 将其在图2、图3中具体地示出。

[0087] 图2、图3中所示的事例是紧固放松试验条件在转矩上升之前以15~25rpm旋转、在

转矩上升之后以2.5~1.5rpm旋转的条件的事例。这是超出螺纹的操作说明、即Technical package中的紧固说明中规定的条件而在严格的条件、即快的转速下进行试验的结果。图2、图3中所示的事例是对固井材料和强度等级为9-5/8" 53.5# Q125原材用JFELION™螺纹进行固体润滑被膜的评价的一例。

[0088] 图2是基于以往的实验室评价方法使用约1m的短销并且利用立式动力钳进行紧固时的转矩回转图。由于销较短,因此操作也不困难,销能够笔直地设置。因此,通过手动紧固,能够将销设置至销螺纹牙几乎不露出的状态(图2(b))。在该情况下的转矩回转图中,从紧固开始起转矩开始上升,超过台肩转矩的弯曲点而进行紧固。即,这种情况下,为极常见的图(图2(a))。在此,转矩立即上升是因为销螺纹与套筒螺纹在初始设置的阶段充分啮合,从预先设置的位置起进行紧固。

[0089] 另一方面,图3是使用1根Range-3、即40英尺多(12m多)的实际尺寸销时的转矩回转图。而且,图3是在模拟井中进行试验的结果。在此,横轴的单位(大小)与图2不同。需要说明的是,模拟井不是实际的生产油/气体的井,而是以多于三根的实际尺寸销向地下方向、即下方进入的方式模拟地开设了孔的实验井。同时,模拟井是指,具有可以在其天棚悬挂约2根~约3根连接的销而设置的台架,能够进行紧固放松试验的装置组、实验设施。该事例是与实际的井中的设置同样地设置的情况下倾向,但与短销的图2的情况不同。在该例中,在约6.3圈之前,稳定的转矩未上升,在该旋转中途,不时观察到尖峰状的转矩不规则地上升。本发明人得到了如下见解:该现象与固体润滑被膜的损伤直接相关,并且基于此进行固体润滑被膜的评价很重要。

[0090] 该图3的转矩图例在设置Range-3、即40英尺多(12m多)的销并紧固时发生。这种情况下,由于是约12m多的实际尺寸销,因此不能完全笔直地设置销,销几乎都是倾斜地插入。需要说明的是,这是与实际井的情况同样的条件。因此,即使通过手动紧固来设置销,销螺纹与套筒螺纹也会局部过强地碰触。因此,在使销的螺纹牙为5个牙以上而较多的情况下,总螺纹牙的约一半左右在手动紧固时在从套筒露出的状态下无法进一步前进。从该状态起开始进行利用钳的紧固。而且,几乎都是螺纹彼此未充分啮合,一部分意外地强烈碰触,成为无法进一步前进的状态。因此,实际尺寸销在螺纹彼此充分啮合之前,在载荷偏置的状态下套筒螺纹与销螺纹相互碰触。即,意味着相互造成损伤。在此基础上,得到了如下见解:如果不进行固体润滑被膜的评价,则如上所述,单纯地使用短销的评价中的NG是实际的井中的NG,但是,在使用短销的评价中为OK不一定意味着在实际井中为OK。因此,得到了如下见解:在过去的发明中,在成分、条件及其他参数的上下限规定中,在短销的评价中基于OK进行了评价的规定在实际井中未必是良好的范围。

[0091] 在此,专利文献4、5的方法是使用短销进行试验评价的事例,未必是良好的范围。

[0092] 另外,在非专利文献1中,在将销竖立紧固时,在销的上端部放置5kN的重物来评价润滑。在此,非专利文献1中,当根据7" 29#的销的转矩回转图进行判断时,认为旨在施加一根实际长度销、即约40英尺(约12m)销的重量。但是,非专利文献1中,当根据转矩回转图、即该文献的图5进行判断时,认为以接近图2的紧固行为进行试验作为前提,而不是图3。即,非专利文献1中,认为以如下情况为前提:初始设置位置通过手动紧固而紧固至销螺纹不露出的水平,从销螺纹与套筒螺纹充分啮合的状态开始进行紧固的试验。因此,未必能够求出良好的范围。

[0093] 以下记载从以上内容关于本发明所提取的课题。

[0094] 本发明以不使用油剂、属于稀释剂那样的挥发性有机溶剂为前提。在该前提下,本发明考虑将以金属皂作为主体的固体润滑剂成分分散在包含水溶性或水分散性的聚合物的粘合剂树脂中来制作试剂。进而,考虑使用该试剂制成包含固体润滑被膜的具有耐腐蚀性的润滑膜。

[0095] 关于这样的构成,得到了存在如下所述的课题的见解。因此,得到了需要进一步研究的见解。

[0096] (第一课题)

[0097] 是在水系聚合物中混合金属皂的情况下的课题。即,需要研究在混合不溶于水的金属皂时在不使用油、挥发性有机化合物、并且被称为稀释剂的试剂组的情况下如何使其混浊。

[0098] (第二课题)

[0099] 如果在水系聚合物中加入碱性皂,则由于碱性皂溶于水,因此具有溶剂成为粘性高的凝胶化的状态的倾向。因此,如果在水系聚合物中加入碱性皂,则即使利用碱性皂而具有润滑性能,也有可能膜化方面花费时间。同时,为了形成干燥状态的固体润滑被膜,需要规定碱性皂的适当量。

[0100] (第三课题)

[0101] 由于使用水系聚合物、并且将水作为溶剂,因此涂布后的干燥花费时间的担心高。因此,可以列举为了实现早期干燥而需要一些研究的方面作为课题。总之,优选在任何地方涂布都早期地干燥。

[0102] 如果是严禁烟火的环境那样的极端的状况,则热处理炉和电都不能使用,也有仅大气放置的环境。但是,本发明设想了不仅在油井管产品的制造现场而且在井场也可使用该固体润滑被膜、试剂。因此,为了提高速干性能,需要在严禁烟火的井场避免使用稀释剂类VOC。同时,需要作业者的安全和健康的考虑以及包含通风等的搭建在内的考虑。因此,需要以应该避免使用稀释剂类VOC为前提来设计固体润滑被膜、试剂。

[0103] (第四课题)

[0104] 为了应对近来的环境意识的提高,需要不使用包含重金属和PFAS(包括PFOS、PFOA在内的含氟丙烯酰基)的一套试剂。需要说明的是,PFAS是包括PFOS、PFOA在内的含氟丙烯酰基。

[0105] (第五课题)

[0106] 对于本发明的固体润滑被膜、试剂,通过符合在实际的井中使用的环境的评价方法来评价润滑等的可否、进行参数的上下限设定很重要。但是,在使用约1m的短销的以往的评价中,不是按照实际的使用条件的评价方法。

[0107] 以下,对本发明中的各课题的解决手段进行说明。

[0108] 本发明是一种试剂,其中,使水溶性或水分散性的聚合物、即水系聚合物为粘合剂树脂,使固体润滑剂的主要成分为金属皂,使溶剂的主要成分为水。另外,是一种固体润滑被膜,其由该试剂形成。

[0109] 金属皂作为具有拒水性的固体润滑剂发挥功能。具有拒水性是指不溶于水。在试剂中,在能够很好地调配金属皂的前提下,认为在本发明所规定的范围内良好的润滑性、耐

腐蚀性、早期干燥性等特性成立。为了解决上述课题,本发明使用以下解决手段来规定,构成发明。

[0110] 解决第一课题的方法是使金属皂良好地混合在溶剂的水中的技术。

[0111] 通常,已说明了金属皂不溶于水也不溶于醇,可溶解的是稀释剂类的挥发性有机溶剂、醚系和油剂。例如,在非专利文献2中明确记载了金属皂不溶于乙醇、甲醇、丁醇。即,如果溶剂选择水、而且使用在室温下容易挥发的VOC、并且作业者需要专用面罩或通风设备的稀释剂类,则金属皂溶解。但是,以往,认为只要选择不加入这样的物质就没有使金属皂溶入水中的解决方法。

[0112] 另外,如果设想将油井管螺纹的润滑纳入考虑范围、在井场涂布试剂,则存在严禁在严禁烟火的井场环境中使用稀释剂类的溶剂的困难。稀释剂类的溶剂可以说是不残留于所形成的膜的溶剂物质,不能使用。

[0113] 本发明人对使不溶于水的金属皂与作为水溶性或水分散性的聚合物、即水系聚合物的溶剂的水混合进行了研究,并进行了实验。在该实验中,金属皂既不溶于水中也不溶于乙醇中,但实际尝试溶解时,对水与以乙醇为代表的低级醇组进行比较时,在实验的观察中发现金属皂的分散化不同。

[0114] 具体而言,发现:在以乙醇为代表的低级醇组中,金属皂具有不易结块、容易微粒化的倾向,金属皂能够保持微粒的状态。使金属皂与醇混合后,可以进行强搅拌、或者利用超声波施加振动。另一方面,在水中,金属皂缔合变大而结块,金属皂不能成为均质的分散状态。

[0115] 由此得到了如下见解:通过将金属皂暂时溶解于乙醇等低级醇组中,能够使金属皂分散但不溶的状态。并得到了如下见解:然后,通过在水系聚合物中展开混合,能够接近均质的试剂。

[0116] 该本发明的试剂在静置时,金属皂随着时间经过而分离。但是,在使用即涂布时,在将收容有本发明的试剂的容器振荡等再次使其混浊后涂布的情况下,如果涂布后使溶剂的水飞散、即蒸发、挥发,则确认到成为均质的固体润滑被膜。

[0117] 需要说明的是,在将金属皂直接溶于水的情况下,存在金属皂结块的倾向,因此,在成为固体润滑被膜时,成为不均质的膜的担心变高。

[0118] 以上的理由不太清楚。

[0119] 定性地,水仅是极性溶剂。另一方面,以乙醇为代表的低级醇组具有在溶于水的同时也稍微溶于油的倾向。金属皂不溶于水,但一般说明为也不溶于醇。但另一方面,金属皂能够溶解于油、被称为稀释剂的VOC。因此,不溶这样的水平观点可能是分子水平上的差异,因此推测对如上所述的现象的差异有效。

[0120] 另一方面,以乙醇为代表的低级醇组也具有高挥发性,也属于VOC的类别。因此,在严禁烟火的环境等中,担心会容易着火。因此,关于用于使上述金属皂溶入的低级醇,需要对于能够使用的量、试剂中的浓度规定上限。从这样的观点出发,本发明规定了低级醇的上限。

[0121] 另外,为了用作固体润滑剂,溶入的金属皂越多越好。但是,使金属皂溶入的极限量根据醇的溶入极限量和挥发性、闪点的情况来规定上限量。而且,金属皂的下限由能够实现润滑的最低量来决定。

[0122] 第二课题在于,作为润滑的支持作用,如何混合微量的碱性皂。

[0123] 即,对于使粘合剂树脂为水系聚合物、使固体润滑剂的主要成分为金属皂、使溶剂为水的体系,在不添加稀释剂之类的VOC的前提下,如何混合微量的碱性皂。

[0124] 碱性皂由于溶于水,因此能够混入。但是,如果碱性皂过度溶入,则存在作为溶剂的水成为粘度高的凝胶化的状态的倾向。因此,在涂布试剂时,试剂难以干燥,直至作为固体膜干燥为止花费时间。另外,在干燥时,成为半固体的粘度高的膜。而且,对于半固体~粘弹性质的膜而言,在表面残留发粘,因此容易附着尘土、沙子。如果附着有尘土等,则难以去除。这样的情况在紧固放松时成为阻力,有可能无法实现必要的润滑。

[0125] 根据以上,为了以通过含有碱性皂而能够支持固体润滑的效果的添加量且不改变作为溶剂的水的粘度,需要以微量的范围添加碱性皂,设定上限。从这样的观点出发,本发明规定了碱性皂的添加量。

[0126] 第三课题在于,由于水系聚合物以水作为溶剂,因此在涂布试剂时干燥有可能花费时间。

[0127] 在本发明中,对于加入大量VOC并使用其挥发性使水蒸发,也不设想采用严禁烟火的环境。如果包括作业者的健康、安全考虑在内,则也无法使用被称为稀释剂的甲苯、二甲苯、苯系的VOC。另外,也包括无法使用电加热器的环境、或者仅通过放置在该土地的环境的室外而干燥膜化的状况在内,需要使膜安全地干燥。

[0128] 在本发明中,第一课题中列举的低级醇、即乙醇、甲醇、异丙醇、正丙醇、工业用乙醇等醇组是为了使金属皂溶入而使用。此时,如上所述,为了在严禁烟火的环境中也能够使用,可以根据挥发性、闪点的情况在没有问题的范围内调配。

[0129] 为了在严禁烟火的环境中使用,以试剂的闪点设为60°C以上、优选闪点设为150°C以上、更优选闪点设为250°C以上作为条件。而且,在该条件下,加入使金属皂溶入所需以上的多余的低级醇组,有效利用它们的挥发性。

[0130] 但是,将上述闪点设定得越高,意味着醇的添加量、含量越减少。但是,低级醇组优选最低含有0.5%以上。

[0131] 同时,也可以添加氨水并有效利用其挥发性。

[0132] 氨水有时用于涂料的pH调整。在用于pH调整的情况下,为了向试剂的规定pH的上限即高pH侧分配,追加添加氨水进行调配。另外,在对pH调整没有指定的情况下,也可以相对于溶剂的水以体积/体积%计以1%为上限添加氨水(28-30%)等来实现挥发性的促进。在本发明中,通过实验,明确了乙醇与氨的同时使用条件,明确了最佳范围。关于氨水,作为市售的氨水,也存在稀至10%或5%的水平氨水。但是,在本发明中,以浓氨水(28-30%)为基础进行换算讨论。

[0133] 同时,在本发明中,作为金属皂的粒径,选择小粒径。而且,通过以使金属皂不发生缔合的方式分散在试剂中,由此增加金属皂的接触表面积,实现早期干燥。

[0134] 关于金属皂的尺寸,通过使用以平均粒径计为10 μ m以下、优选为5 μ m以下、更优选为1 μ m以下的金属皂,促进涂布的试剂的干燥。另外,为了将它们分散并混合到试剂中,如针对第一课题的应对中所明示的那样,通过溶解于以乙醇为代表的低级醇中,准备试剂。

[0135] 另外,试剂的粘度的调整也很重要。形成降低粘度而薄薄地涂布的状况、形成不易涂布较厚的状况也很重要。

[0136] 如果在使圆筒旋转的同时将试剂涂布于圆筒的金属面,则多余的试剂不可避免地于6点钟位置即最低位置落下。另外,在不使圆筒旋转的情况下,同样地,虽然6点钟位置有稍微厚涂的倾向,但多余的试剂不可避免地于6点钟位置垂落。即使在涂布于板状的物体的情况下,只要是斜着立起的状态,则多余的试剂也会因自重而垂落。由此,能够形成容易早期干燥的状态。

[0137] 因此,为了早期干燥,即使在将涂布有试剂的金属面在大气环境中放置于室内或室外的状况下,也能够于以下的条件下实现早期干燥性。该条件是指,选定上述的醇、氨的有效利用、金属皂的粒径,进行不使金属皂缔合、不结块的考虑,调整试剂的粘度,不能厚涂的考虑的组合这样的条件。

[0138] 第四课题是设计成不使用包含重金属和PFAS的一套试剂的方法。PFAS是指包括PFOS、PFOA在内的含氟丙烯酰基。

[0139] 对此,本发明不是在水系的聚合物中使用有害物质而构成,因此,如果实施针对上述1~3的课题的解决手段,则自然能够解决。

[0140] 第五个课题是需要通过利用适当的评价方法来评价该润滑、防腐蚀膜的特性,从而进行各材料的上下限的规定。

[0141] 首先,关于本发明的防腐蚀性、耐腐蚀性,考虑最严格的条件,设想油井管螺纹接头的润滑。在单纯地对板赋予膜的状态下的耐腐蚀性、或者使用了短销的润滑行为的评价中,即使在为NG的情况下能够筛选,也不能断言为合格。

[0142] 在本发明中,关于防腐蚀性,涂布试剂进行膜化,并不设想仅这种状态的膜的耐腐蚀性,即,关于防腐蚀性,需要设想在利用保护装置紧固时膜与保护装置局部地接触而对膜造成损伤。

[0143] 另外,关于润滑,在实际的井中,将Range-3的实际长度销、即约40英尺(约12m)的销立起,用桅杆起重机等吊起并紧固。在最坏的情况下,存在实际长度销的自重全部施加于套筒螺纹侧的状况。需要说明的是,相当于一根9-5/8" 53.8#,为约1吨左右。由于其大载荷,需要也包括固体润滑被膜受到显著损伤的状况在内来设想。

[0144] 关于实际长度销的初始设置位置,也与短销不同,设想销的螺纹牙几乎全部隐藏于套筒螺纹之前无法设置的状况。即,需要设想仅能够紧固到螺纹在中途无法进一步前进的位置、即螺纹牙露出的位置的状况来评价润滑。例如,在实际的井中,只能在相当于图3(b)的符号1a(10)的位置设置销螺纹。

[0145] 但是,无论是从成本费用的观点出发还是从实验安排的时间的观点出发,在实际的井、模拟井中评价油井管螺纹的固体润滑行为都是不现实的。

[0146] 对此的解决方法如下。

[0147] 在短销的上端部安装约1根~约3根实际长度销的重锤。进而,将螺纹的初始设置位置设为销螺纹牙相对于套筒螺纹露出约一半的位置。由此,在紧固时施加重锤,并且在放松时不施加重锤,在模拟实际的井中的紧固的基础上,按照实际的条件来决定参数上下限。

[0148] 即,在本发明中,有意地将销螺纹的初始设置位置设为销螺纹从套筒螺纹露出的位置。进而,在本发明中,将相当于1根~3根实际尺寸销的重锤载置于销端部,进行紧固放松而进行评价。紧固时施加相当于1根~3根实际尺寸销的重锤来进行紧固。需要说明的是,相当于1根是设想了陆上井,相当于3根是设想了海上井。在放松时,将重锤用桥式起重机吊

起进行载荷调整,包括载荷零在内,减小载荷进行放松。放松时,如果保持原样施加重锤,则相反重锤成为平衡器,销笔直地上升而不会松动。因此,固体润滑被膜成为套筒螺纹和销螺纹都完全不受损伤的状况,无法模拟在实际的井中发生的情况。

[0149] 发明效果

[0150] 本发明的试剂是使固体润滑剂的主要成分为金属皂、使粘合剂树脂的主要成分为水溶性或水分散性的聚合物、使溶剂的主要成分为水的试剂。

[0151] 本发明的试剂能够提供以上述构成作为前提、并且不使用包含被称为稀释剂的试剂组、重金属和PFAS的一套试剂的对环境友好的试剂。

[0152] 另外,本发明的试剂不使用被称为稀释剂的试剂组,也能够实现早期干燥。因此,即使在严禁烟火的环境中也能够使用。PFAS是指包括PFOS、PFOA在内的含氟丙烯酰基。

[0153] 而且,本发明的试剂能够提供具有可耐受实际的井中的使用的润滑性和耐腐蚀性的固体润滑被膜。

附图说明

[0154] 图1是示出油井管和油井管螺纹接头的图。

[0155] 图2是示出以往的实验室试验中的紧固图的图(a)和此时的初始设置位置的图(b)。

[0156] 图3是实际的井中的紧固图的图(a)和表示此时的初始设置位置的图(b)。

[0157] 图4是紧固图示意图,其中,(a)是实际的井的情况,(b)是以往的实验室试验的情况。

[0158] 图5是说明新的实验室试验的条件(重锤钳)的图。

[0159] 图6是示出新的实验室试验的条件(重锤钳)下的重锤的设置例的图。

[0160] 图7是例示销螺纹与套筒螺纹的设置状态的示意图。图7中,省略了螺纹牙等的记载。

[0161] 图8是示出对管利用刷毛涂布的方法的例子示意图。

具体实施方式

[0162] 本发明涉及例如在由同一金属构成的相对的两个物体被要求需要高润滑的滑动的状况下在润滑面的单侧或两侧形成的固体润滑被膜和用于形成该固体润滑被膜的试剂。本发明特别是以螺纹形状的润滑、进而油井管螺纹润滑中的固体润滑被膜和用于形成该固体润滑被膜的试剂为对象。

[0163] 并且,本发明旨在通过该润滑膜也同时赋予防腐蚀性。本发明旨在即使在实际的石油、天然气的井中的紧固/放松条件下也能够实现螺纹部分的充分的润滑。

[0164] 在本发明中,采用以金属皂为主体的固体润滑剂成分,将水溶性或水分散性的聚合物作为粘合剂树脂。另外,在涂布试剂而膜化为固体润滑被膜时,不期待从涂布后到干燥的瞬间干燥。但是,以具有在涂布试剂后大气放置干燥中也能在约30分钟内干燥的早期干燥的物质作为对象。

[0165] 本发明设为用软质的膜覆盖而为了防腐蚀进行了保护的状态。另外,本发明利用该软质膜同时作为具有润滑功能的膜来实现润滑。而且,旨在用于制作这些膜的试剂。在本

发明中,主要着眼于与关于耐环境性、试剂的国际的协定一致,并且,作为实际的使用容易度,包括早期干燥性在内进行了设计。

[0166] 另外,本发明的试剂也设想在井中存在故障时、工作过度时。而且,本发明的试剂还旨在,将实际长度销一根一根地或者以2~3根为单位取下,在井附近回收并排列,进行清洗,能够用作此时的出于用于防锈的保护目的而在螺纹表面形成的被膜。将实际长度销一根一根地取下是设想了陆上井,以2~3根单位取下是设想了海上井。

[0167] 接着,对本发明的实施方式进行说明。

[0168] 在本实施方式中,作为具有赋予润滑性能的面上的金属部件,设想油井管进行说明。也可以应用于其他金属部件。

[0169] (构成)

[0170] <试剂>

[0171] 本实施方式的试剂是用于对油井管等金属部件的金属面赋予润滑性能和耐腐蚀性的试剂。

[0172] 试剂包含固体润滑剂、粘合剂树脂和溶剂成分,根据状况有时包含少量的添加成分。

[0173] [溶剂成分]

[0174] 溶剂成分以水作为主要成分。向该水中添加碳原子数为3以下的低级醇作为添加物。关于该添加物相对于水的体积,相对于水的体积100,为0.5以上且45以下。

[0175] 本发明的溶剂的组成的特征之一在于,溶剂的体积的95%以上由上述水和上述低级醇构成,水为主体的成分体系。

[0176] 低级醇例如包含选自甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇和工业用乙醇中的一种或两种以上低级醇。

[0177] 作为上述添加物,还可以含有氨水和伯胺中的至少一者。氨水和伯胺中的至少一者的含量例如相对于水的体积100设为2以下。

[0178] 上述低级醇的添加以及氨水和伯胺是为了发挥它们的挥发性而实现被膜的早期干燥而添加的。同时,低级醇在本发明的以水溶性作为特征之一的溶剂、即水占主要成分的溶剂中如下发挥功能。即,低级醇在溶入固体润滑剂时,在溶解具有拒水性的固体润滑剂时有效地发挥功能。而且,低级醇有助于使固体润滑剂避免极端的缔合状态而分散溶解在溶剂整体中。

[0179] 如果相对于水的体积100不加入0.5以上的碳原子数为3以下的低级醇,则具有拒水性的固体润滑剂不能均质分散,与水发生相分离。而且,多数情况下,成为低级醇置于水面上的状态。另一方面,低级醇组的闪点低。考虑了将低级醇应用于油井管螺纹的润滑、并且考虑了在严禁烟火的环境的井场进行涂布的状况的情况。这种情况下,低级醇担心会成为火灾的原因,有可能成为非常危险的试剂。因此,低级醇的添加上限设为45。

[0180] 在此,在干燥而形成的固体润滑被膜中,不包含以低级醇为代表的溶剂成分。溶剂成分是仅与试剂的干燥时间相关的问题。因此,如果不是不严禁烟火的环境,则为了加快干燥,低级醇也可以较多。

[0181] 需要说明的是,优选的低级醇的添加范围为20以下。虽然与后述的挥发点也相关,但在20以下的情况下,容易实现早期干燥。另外,该范围能够进一步确保挥发点为70°C以

上、或者成为不燃处理的水平从而能够使井场的严禁烟火位点的利用安全。另外,在期待早期干燥而含有大量低级醇时的差事例的情况下,存在下述问题。即,有可能过于早期地干燥,该固体润滑被膜的不均质性增加,膜破裂而膜质劣化。

[0182] [固体润滑剂]

[0183] 作为固体润滑剂,含有包含金属皂和碱性皂成分中的至少金属皂的皂成分。该金属皂的成分为金属皂和碱性皂成分的总重量的95%以上。即,固体润滑剂的主体成分为金属皂。

[0184] 金属皂的重量设为金属皂与碱性皂的合计重量的95%以上。在碱性皂多的情况下,有如下担心:有时也溶于水系溶剂中,溶剂的粘性变得过高,难以均质地涂布,并且膜的干燥也变慢。即,通过碱性皂成分变少,上述担心减少。但是,在碱性皂为零的条件下,无法期待碱性皂带来的润滑改善效果,因此优选进行含有的成分设计。

[0185] 同时,设为金属皂的粒径不超过固体润滑被膜的膜厚的条件。作为优选的范围,金属皂的平均粒径优选为 $10\mu\text{m}$ 以下。在超过固体润滑被膜的膜厚的情况下,意味着金属皂穿透固体润滑被膜而存在。这种情况下,当以强转矩进行紧固放松时,与金属皂分散在固体润滑被膜内的膜的情况相比,对固体润滑被膜的损伤变大。例如,担心发生显著的剥离等,作为结果,润滑特性变差。因此,需要为固体润滑被膜的膜厚以下。另一方面,在设想了固体润滑被膜用于实现润滑/防锈所需的膜厚薄的情况下,具有至少约 $10\mu\text{m}$ 的膜厚。因此,粒径优选为 $10\mu\text{m}$ 以下。

[0186] 需要说明的是,构成固体润滑剂的金属皂和碱性皂成分具有一种或两种以上皂,所述皂为由选自下述A组中的脂肪酸和选自下述B组中的金属元素形成的化合物。

[0187] A组:硬脂酸、山萘酸、月桂酸、12-羟基硬脂酸、油酸、褐煤酸

[0188] B组:Na、K、Mg、Ca、Zn

[0189] [粘合剂树脂]

[0190] 上述粘合剂树脂包含水溶性或水分散性的聚合物,是包含粘合剂树脂总重量的90%以上的具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯结构的聚合物的聚合物或共聚物。

[0191] 构成粘合剂树脂的水溶性或水分散性的聚合物例如为由选自下述(1)~(4)中的一种以上单体构成的聚合物、或者包含两种以上单体的共聚物。

[0192] (1)以丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和它们的各衍生物作为主体的单体;

[0193] (2)丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、它们的各衍生物中具有包含烷基酯、乙烯基酯、苯乙烯酯、羧酸酯和它们的各衍生物的单体的单体;

[0194] (3)对上述(1)(2)进行了接枝化的单体;

[0195] (4)乙烯基化合物、氨基甲酸酯化合物中的任一者或两者的单体。

[0196] 需要说明的是,在此,在本说明书中,“包含水溶性或水分散性的聚合物,包含粘合剂树脂总重量的90%以上的具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯结构的聚合物”如下处理。即,在共聚物的情况下,如果在共聚物结构的一部分中也包含一部分丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯结构,则无论该引入的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯结构以外的重量如何,该共聚物的粘合剂树脂都作为“具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯结构的聚合物”来处理。

[0197] 如果小于10%,则允许混入的聚合物是指与本申请作为对象的具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯结构的聚合物不形成共聚物的聚合物。即,单体中具有丙烯酰基、乙烯基等的结

构除外。

[0198] 另外,本发明的试剂为溶解于水系溶剂的试剂,因此,除了上述信息以外,允许混入的聚合物为可溶于水的组成是必要条件。例如,可以例示可溶于水的类型的聚酰胺酰亚胺树脂、酚醛树脂、脲树脂(脲甲醛)等。

[0199] 关于溶剂的重量,例如,在将溶剂的比重设为1而将溶剂的体积换算为重量的情况下,优选为固体润滑剂与粘合剂树脂的总重量的0.7倍以上且100倍以下。

[0200] 另外,固体润滑剂的重量优选为粘合剂树脂的重量的0.1倍以上且1.0倍以下。

[0201] 优选通过上述成分的调整使试剂的闪点为超过60°C的闪点、或者为阻燃性(不燃性)。

[0202] 另外,优选通过上述成分的调整使试剂的粘度为1000mPa·秒以下。

[0203] 这些参数的适当范围和优选的范围可以如下所述来规定。

[0204] 首先,关于溶剂的重量,下限为0.7以上是为了溶解固体润滑剂而规定为必要的溶剂量。实际上,如后述的实施例所示,固体润滑剂的主要成分的金属皂能够溶解至0.7。另外,0.5的情况下,成为想要混入的润滑成分未充分溶解的条件,因此将0.7作为下限值。想要混入的润滑成分是指金属皂成分、碱性皂成分等。关于上限,设想为100倍以下,但10倍以下是优选的范围。溶剂的重量比例高意味着试剂多、膜成分薄。膜成分是指粘合剂树脂构成成分、固体润滑剂成分等。如果希望反复进行涂布和干燥这样的多次重复涂布,则上限至100倍为止没有特别问题。另一方面,如果不嫌弃多次重复涂布、多次重复干燥的麻烦的话,则即使超过100倍也能够利用。同时,由于试剂稀而容易使膜质产生不均的担心变高。因此,紧固放松次数稍微变差,但有时能够使用。

[0205] 以下,也将“紧固放松次数”记载为“M/B次数”。

[0206] 优选的范围为10倍以下。10倍以下时,以能够设想的涂布方法、例如1~3次涂布的程度容易形成必要膜厚,M/B次数良好,未发现特别劣化。在后述的实施例中能够确认到,直至7.6以下的重量比例为止,能够没有问题地形成固体润滑被膜,能够实现必要润滑特性等。因此,也可以说7.6以下是进一步优选的范围。如后所述,关于防锈性,也优选溶剂重量低。在本申请中,溶剂为水主体。因此,为了避免干燥不足部分不生锈,更优选为2倍以下。

[0207] 接着,关于固体润滑剂的重量/粘合剂树脂的重量之比,下限为0.1倍以上、上限为1.0倍以下是优选的范围。相对于粘合剂树脂,固体润滑剂少时,主要负责润滑的固体润滑剂总量小,因此出现润滑劣化的倾向。相反,过多时,有时含有必要以上,固体润滑剂彼此干涉,润滑特性的改善倾向饱和、或者劣化。在下述所示的实施例中实际上特性劣化至M/B次数以合格范围的下限次数计为合格的水平,在实验的范围内,下限为0.08、上限为5.0。

[0208] 闪点的优选范围优选为60°C以上,更优选定义为不燃的分类。另一方面,在石油/气井中,根据使用环境,如果有在低于60°C的温度范围使用的场所、区域,则可以使用用于制作本申请的固体润滑被膜的试剂和膜。它们是纯粹地根据作业者、井场的安全而决定的参数。不是以M/B次数评价的影响润滑的因素。除了替代氟利昂以外,闪点低意味着多数情况下挥发性高,因此影响试剂早期干燥、早期膜化的行为。在考虑井中的利用环境的情况下,设定为60°C以上,更优选设计为更高温或不燃的分类。

[0209] 试剂的粘度是在包括溶剂、固体润滑剂、粘合剂树脂、其他添加物在内进行调配时作为结果对试剂进行定义的参数。粘度根据调配浓度而变化。在本申请中,粘度优选设为

1000mPa·秒以下是为了抑制试剂的涂布不均、膜厚不均。这是因为,粘性高时,出现膜厚不均的倾向变高。在下述的实施例中,740mPa·秒以下时,特别地没有发现劣化,因此可以说是更优选的范围。

[0210] 另外,考虑通过上述成分的调整而对金属面以 $0.1\text{g}/\text{mm}^2$ 以下的涂布量涂布试剂的情况。这种情况下,优选调整成在常温的无风的大气环境中放置干燥的情况下具有能够在30分钟以内干燥的早期干燥性。

[0211] 或者,考虑通过上述成分的调整而对金属面以 $0.1\text{g}/\text{mm}^2$ 以下的涂布量涂布试剂的情况。这种情况下,优选调整成在常温的大气环境中利用 $1\text{m}/\text{秒}$ 以上的送风进行干燥的情况下具有能够在5分钟以内干燥的早期干燥性。

[0212] 需要说明的是,此处所述的“常温”是指 $15\sim 30^\circ\text{C}$ 的范围的温度。

[0213] $0.1\text{g}/\text{mm}^2$ 以下的涂布量是指通过利用旋转涂布一边将毛宽度 50mm 的JIS20号刷毛在一个方向仅牵拉一次一边进行涂布的方法实现的典型的涂布量。而且,定义了此时的干燥时间。优选通过放置干燥实现30分钟以内以及通过利用送风 $1\text{m}/\text{秒}$ 以上的送风的干燥实现5分钟以内。该手段使用本申请中规定的多个参数实现。通过含有低级醇和氨水中的至少一者并使用其挥发性、并且以适当的尺寸分散含有固体润滑剂的金属皂,使挥发表面积增加,由此强化干燥。

[0214] <试剂的制造方法>

[0215] 试剂优选通过使金属皂在低级醇中分散混浊后投入溶剂的水中从而调配金属皂。

[0216] <试剂的涂布方法>

[0217] 试剂优选在涂布前振动收容有试剂的容器并进行搅拌后涂布。

[0218] 另外,在将本实施方式的试剂涂布于管状部件的表面的情况下,优选在使管状部件进行轴旋转的同时沿着圆周方向涂布试剂。

[0219] <油井管和油井管螺纹接头>

[0220] 油井管是如图1所示的具有内螺纹2a的套筒2、具有外螺纹1a的销1。

[0221] 如图1所示,油井管螺纹接头包含具有内螺纹2a的联轴器等套筒2和具有外螺纹1a的销1。而且,在套筒2和销1中的至少一者的部件中的螺纹部的接触面(紧固面10)形成有具备本发明的固体润滑被膜的润滑被膜。

[0222] 在本实施方式的油井管的螺纹部形成有具有固体润滑被膜的润滑被膜。

[0223] 固体润滑被膜具有粘合剂树脂和分散在粘合剂树脂中的固体润滑剂。

[0224] 固体润滑剂含有包含金属皂和碱性皂成分中的至少金属皂的皂成分,上述金属皂的成分为金属皂和碱性皂成分的总重量的95%以上。

[0225] 构成固体润滑剂的金属皂和碱性皂成分例如包含一种或两种以上皂,所述皂为由选自下述A组中的脂肪酸和选自下述B组中的金属元素形成的化合物。

[0226] A组:硬脂酸、山萘酸、月桂酸、12-羟基硬脂酸、油酸、褐煤酸;

[0227] B组:Na、K、Mg、Ca、Zn。

[0228] 金属皂的重量例如相对于金属皂与碱性皂的合计重量为95%以上。

[0229] 上述金属皂的粒径优选为 $10\mu\text{m}$ 以下。

[0230] 粘合剂树脂包含水溶性或水分散性的聚合物,该聚合物是包含90%以上的属于丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的单体的聚合物或共聚物。

[0231] 构成粘合剂树脂的水溶性或水分散性的聚合物例如为由选自下述(1)~(4)中的一种以上单体构成的聚合物。共聚物是包含其两个以上的单体的共聚物。

[0232] (1) 以丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和它们的各衍生物作为主体的单体；

[0233] (2) 丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、它们的各衍生物中具有包含烷基酯、乙烯基酯、苯乙烯酯、羧酸酯和它们的各衍生物的单体的单体；

[0234] (3) 对上述(1)(2)进行了接枝化的单体；

[0235] (4) 乙烯基化合物、氨基甲酸酯化合物中的任一者或两者的单体

[0236] 需要说明的是,此处所述的“包含水溶性或水分散性的聚合物,包含上述粘合剂树脂总重量的90%以上的具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯结构的聚合物”如下处理。即,在共聚物的情况下,如果在共聚物结构的一部分中也包含一部分丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯结构,则无论该引入的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯结构以外的重量如何,该共聚物的粘合剂树脂都作为“具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯结构的聚合物”来处理。不仅仅是指“丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯”的重量。

[0237] 固体润滑被膜例如膜厚为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,并且是硬度以铅笔硬度计为H以下的软质。

[0238] 需要说明的是,在固体润滑被膜的下层可以具有基底膜(未图示)。

[0239] 套筒和上述销中的至少一者的油井管包含形成有本发明的润滑被膜的油井管。

[0240] 在使套筒和上述销中的一者的油井管为形成有本发明的润滑被膜的油井管的情况下,优选在另一者的油井管的螺纹部形成有硬度比上述固体润滑被膜高的被膜。

[0241] 膜厚的下限 $1\mu\text{m}$ 以上是为了遵守润滑所需的膜厚、且金属皂的尺寸为不使固体润滑膜飞离的膜厚以下的规定而确定的。上限 $100\mu\text{m}$ 以下由油井管螺纹的内螺纹/外螺丝(联轴器/销)的间隙决定。无法避免固体润滑膜在紧固放松时不可避免地一定程度上被磨削。并且,被磨削下来的固体润滑膜来源物在紧固放松的中途,粉状物质联动地移动、或者再次形成而再次附着、或者无法进行这些动作而堵塞在螺纹间隙,作为结果,烧伤的担心变高。虽然也取决于螺纹的种类,但螺纹间隙“销的牙顶与联轴器的牙底”空出约 $100\mu\text{m}$ 左右。另一方面,螺纹间隙“销的牙底与联轴器的牙顶”为密合的结构。固体润滑被膜超过 $100\mu\text{m}$ 时,推定固体润滑膜在紧固放松时不可避免地一定程度上被磨削的绝对量变多,并且超过被上述间隙吸收的量,实际上经常发生烧伤。因此,关于上限,将 $100\mu\text{m}$ 以下设为优选的范围。超过该范围时,难以说总是NG,但容易发生M/B次数不满足规定而烧伤的情况。

[0242] 如上所述,本发明的试剂设为以水溶性或水分散性的聚合物为主的粘合剂树脂成分。另外,以金属皂作为固体润滑剂的主要成分,向其中添加微量的碱性皂、以及其他固体润滑剂的作用的添加物。进而,本发明的试剂包含以水作为主要成分的溶剂和允许添加少量有机溶剂的成分体系。

[0243] 通过该构成的试剂,实现涂布后的早期干燥,进而,通过使用该试剂形成的固体润滑被膜,实现可耐受井中的使用的润滑和防锈。本发明中,作为所使用的环境,作为最严格的条件,将油井管螺纹接头的润滑纳入考虑范围。

[0244] 以下,关于各要素的规定等,对其详细进行说明。

[0245] 在本发明中,对于试剂和使用该试剂构成的固体润滑被膜期待早期干燥性、耐腐蚀性、润滑特性。

[0246] 但是,实现各个必要特性的参数与必要特性相互关联,在本发明中规定的上下限范围内实现。首先,对作为目标的必要特性进行说明,然后说明各个参数的范围及其含义。

[0247] “关于作为目标的早期干燥、耐腐蚀性、润滑特性”

[0248] 本发明中所述的早期干燥性是指非加热且通过利用送风的干燥能够在5分钟以内、优选1分钟以内干燥。或者,是指在常温下放置于室外、室内时能够在30分钟以下、优选15分钟、更优选5分钟以内干燥。

[0249] 此处所述的干燥超过指触干燥水平,是指半固化水平或固化干燥水平。需要说明的是,指触干燥、半干燥这样的涂料术语是按照JIS K5500-2000的定义。

[0250] 但是,在涂布于油井管螺纹结构的物体的情况下,本发明是以粘度小、且流动性好的试剂作为目标的发明。因此,也能够设想涂布的试剂必然集中于6点钟的位置、即最下部位置,液体积存或垂落在该部分。因此,关于上述早期干燥性,对钟表中的8点钟~4点钟为止的钟表上侧的螺纹位置的干燥状态进行讨论。4点钟至8点钟位置、更准确而言从5点钟到7点钟位置的因试剂的积存、垂落等未干燥而残留的部分从早期干燥中排除。即使排除也没有问题的理由为下述理由。即,这是因为,涂布的试剂有时以半湿润的状态积存,但在涂布于该部分的涂液的最下层,存在构成有固体润滑被膜的部分,在防锈性这样的观点的膜的健全性方面没有问题。即,这是因为,仅在来自管表面的干燥后的最下层的膜和与大气接触的部分的最表层的膜夹着的部分残留干燥不充分的部分,在防锈性的方面,能够实现现在最下层干燥而形成的固体润滑膜。

[0251] 本发明的耐腐蚀性并非仅意味着涂布试剂后使水挥发、蒸发的状态下的表面的耐腐蚀性。关于本发明的耐腐蚀性,设想了作为最严格的条件所设想的如油井管螺纹那样的存在螺纹牙的管状结构。而且,本发明例如以将保护装置那样的保护罩紧固放松后、即安装一次并再次取下而取下了保护装置的状态下的耐腐蚀性作为对象。与实际的必要特性相比,设想了更稍微严格的条件。

[0252] 对于实际的油井管螺纹而言,能够设想如下状况:形成固体润滑被膜后,安装保护装置时,固体润滑被膜与保护装置部分地碰触,膜受到损伤。这是因为,在该状态下安装保护装置,并静置在室外、室内。

[0253] 关于润滑特性,在本发明中,通过实际的井、或模拟井中的评价结果、或者能够与其近似的利用动力钳的紧固试验进行评价来确保。

[0254] 本发明在仅使用短销的以往的紧固放松试验中不评价润滑性的优劣。本发明人得到了如下见解:在以往的使用短销的评价中,不能适当地评价固体润滑被膜。

[0255] 在此,在油井管螺纹接头的润滑中,从以往到现在主流的是利用润滑复合物的润滑。由于润滑复合物为粘性液体状,因此复合物与紧固放松联动地移动,在使润滑成为良好的方法的方向上发挥作用。因此,无论是使用短销的实验室中的润滑评价,还是实际的井中的评价,都能够没有大差异地进行评价。但是,在基于本发明的固体润滑被膜的润滑中,有时固体润滑被膜不可避免地被磨削,其碎片、粉末有时无法像复合物那样与紧固放松联动地移动。对此,之后再次详细叙述,通过实验室研究了在接近实际的井的条件下进行评价的方法,根据该研究的试验中评价的润滑行为,进行固体润滑被膜的可否判断。

[0256] “关于水溶性或水分散性的聚合物”

[0257] 在本发明中,将水溶性或水分散性的聚合物作为粘合剂树脂。

[0258] 在本发明中,设想了水飞散、即挥发、蒸发后形成膜,因此本发明的聚合物在狭义上是指合成聚合物。本发明的聚合物排除了天然类聚合物中熟知的果胶、琼脂、淀粉类材料、纤维素类、天然胶类(海藻酸类)材料。另外,本发明的聚合物也排除了在使其干燥、即使水飞散的阶段保持半干燥的湿润的物质。对于未完全干燥的情况,在涂布的对象为碳钢的情况下,担心因水而引起腐蚀。

[0259] 具体而言、本发明中的水溶性或水分散性的聚合物中,包含由一种聚合物构成的物质,也包含由两种以上单体构成的共聚物。各个单体相当于下述(1)~(4)的单体。

[0260] (1)以丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和它们的各衍生物作为主体的单体;

[0261] (2)进一步由于为水系而在这些丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、它们的各衍生物中包含烷基酯、乙烯基酯、苯乙烯酯、羧酸酯以及它们的各衍生物的单体;

[0262] (3)对上述(1)(2)进行了接枝化的单体;

[0263] (4)乙烯基化合物、氨基甲酸酯化合物中的任一者或两者的单体。

[0264] 在本发明中,包括由(1)~(4)中规定的、至少一种聚合物或者包含两个以上单体的共聚物、或者包含(1)~(3)的单体单质的聚合物、或者包含(1)~(3)的共聚物的聚合物中的任一者或两者与(4)、其他化合物形成了共聚物的物质构成。

[0265] 其他化合物是指马来酸、磺酸、苯乙烯、羧酸及其盐这些单体。

[0266] 需要说明的是,此处所述的、“包含水溶性或水分散性的聚合物,包含上述粘合剂树脂总重量的90%以上的具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯结构的聚合物”如下处理。在共聚物的情况下,如果在共聚物结构的一部分中也包含一部分丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯结构,则无论该引入的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯结构以外的重量如何,该共聚物的粘合剂树脂都作为“具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯结构的聚合物”来处理。不仅仅是指“丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯”的重量。需要说明的是,此处所述的水系聚合物是指通过在聚合物的结构中包含极性 or 带电官能团而具有亲水性。例如是指在主链或侧链包含羧基、胺官能团、磺酸等的物质。

[0267] 本发明的粘合剂树脂溶解在水为主要成分的溶剂中,涂布试剂时,使水飞散、即蒸发、挥发从而膜化。

[0268] 需要说明的是,在本发明中,由于存在考虑环境这样的基本前提,因此本发明的试剂不使用近来被视为问题的以铅为代表的重金属类和被称为PFAS的组的含有含F(氟)烷基的原材料进行设计。

[0269] 用于实现涂布试剂后的膜的早期干燥性的规定事项直接及间接地影响试剂的膜特性。

[0270] 接着,对早期干燥性的项目组进行详细说明。

[0271] 优选在最终成为膜的阶段为包含90%以上的属于丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯的单体的聚合物或共聚物。需要说明的是,在共聚时,包含丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯且共聚有除此以外的单体的物质视为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯类的聚合物,满足上述的90%以上的规定。

[0272] 设定为90%以上是指,大部分由丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯类的聚合物构成,即使加入10%以下的其他聚合物也可以允许。实质上,作为共聚物,设想丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯类的聚合物接近100%。

[0273] “需要早期干燥性的理由和其目标设定值的理由”

[0274] 需要早期干燥性的理由是因为,存在仅要求本发明的试剂、使用该试剂形成的固体润滑被膜在其制造现场使用而膜化、并且在使用现场也使用的现实。

[0275] 特别是在设想了在油井管螺纹接头中的应用的情况下,也设想了使用以下试剂。即,特别地,还设想了在因井场处的故障而暂时提起管道用油井管时、或者发生烧伤而取出该油井管并向车间输送这样的事态时的试剂的使用。这种情况下,需要在洁净、绿色的固体润滑被膜的类别中进行完结的作业。从井中抽出的油井管用水等进行清洗,为了使螺纹部分不生锈,也可以用本发明的试剂形成固体润滑用防锈膜。这样的需求在井场的使用中是理所当然的。

[0276] 此时,在使用以往以来的湿式复合物的情况下,大部分情况下涂布保管用复合物。例如,涂布KENDEX™、OCTG ORANGE CORROSION INHIBITOR & STORAGE COMPOUND之类的油基底的粘性液体状。另外,在没有保管用复合物的状况下,为了防锈,涂布添加了重金属Pb、Zn的润滑用复合物。这种情况下,也不为绿色。即,使用了加入有害重金属的材料。

[0277] 与此相对,在本发明中,既然是形成固体润滑被膜的试剂,则设想在井场的环境中涂布。即,在本发明中,要求在严禁烟火的环境中不使用包括加热器等在内成为火灾原因的构件尽可能地早期干燥为固体润滑被膜。

[0278] 从其他观点来看,在现场进行螺纹磨削时,存在针对各个车间所具有的生产体制存在缺陷的情况的应对。

[0279] 进行螺纹磨削的车间在进行机械加工时具有充足的设备。如果是以往的使用复合物的方法,则套筒螺纹的表面处理加工大多通过外包进行,很少自己拥有。表面处理加工例如通过磷酸Mn处理、Cu镀覆等进行。同时,对于销螺纹,不要求涂布粘性液体状的保管用复合物后进行干燥。因此,销螺纹通常不经过干燥的工序而在涂布后直接安装保护装置出厂。

[0280] 在该现场采用本发明的试剂的情况下,判断为难以期待送风或热风的干燥机、或者热处理装置。因此,作为本发明的试剂,判断为需要通过在室内、室外放置30分钟以下、优选15分钟、更优选5分钟以内的时间而能够干燥。

[0281] 30分钟是设想一个作业者反复进行如下作业:将约30根销螺纹、套筒螺纹展开并排列,从端部依次涂布各油井管的一个端部后,再次返回到原来的位置,从端部依次涂布相反侧的端部。而且,30分钟是设想在返回到原来时几乎干燥。另外,设定为准备保护装置、依次紧固保护装置时能够没有等待时间地进行作业的时间。如果是15分钟的干燥时间,则即使在设想较少根数的加工的情况下也没有问题。在5分钟以下进行干燥是最优选的目标。

[0282] 但是,在制造带有润滑被膜的产品工厂等,可以期待送风设备等。因此,不仅通过大气放置进行干燥,也可以通过喷气式风扇等送风设备、送出热风的加热器送风设备、热处理炉等来促进干燥。这种情况下,优选在5分钟以内、可能的话在3分钟以内、更优选在1分钟以内进行干燥。为了不阻碍制造带有润滑/防腐蚀性优良的固体润滑被膜的商品的现场的生产线速度、处理,或者即使阻碍也落入较低的水平,优选设为该程度的干燥时间以内。

[0283] 需要说明的是,在以扇风机、送风机的风量进行说明的情况下,通常电启动的风扇为2~4m/秒。但是,本发明设想了即使是手持的无力的手扇程度的情况也进行干燥,因此通过设想了1m/秒的送风的干燥来评价干燥时间。

[0284] “试剂的涂布方法”

[0285] 本发明的试剂的基本组成是溶剂(水+作为微量添加的物质的低级醇、氨、伯胺)、

粘合剂树脂(水系聚合物主体)、固体润滑剂(金属皂+微量的碱性皂)。

[0286] 试剂的粘度也是重要的参数。而且,作为实现早期干燥的一个要素,优选以使试剂的粘度靠近较低侧的形式进行液体设计。此时,如果涂布于倾斜面,则与停留于此相比,更倾向于感觉流动。即,作为试剂的粘度,优选调整为涂布后感觉流动的粘性。

[0287] 例如,粘度优选为1000mPa·秒以下。该水平是如果涂布于倾斜放置的构件、管状构件则感觉沿着倾斜流动的水平。需要说明的是,本发明的粘度是指试剂的开封状态、或者开始涂布的阶段的粘度。通过该粘度的规定,在涂布试剂时,能够避免不小心形成厚膜。粘度的下限没有设定,例如设为40mPa·秒以上。在加入水溶性或水分散性的聚合物材料而调配成水溶剂时,达不到水的粘度:1mPa·秒,存在粘度上升的倾向。因此,粘度最低也为约40mPa·秒。

[0288] 通过使试剂的粘度为1000mPa·秒以下,具有如下优点:难以进行重叠涂布或者加厚涂装时,能够均质且使涂膜的厚度变薄。粘度的调整通过调整构成水系聚合物的单体的选择、金属皂、碱性皂的浓度、包含溶剂在内的调配比例来实现。

[0289] 另一方面,由于试剂的粘度为1000mPa·秒以下,因此粘性小而容易流动。因此,干的部分的试剂发生液体流挂,存在液体积存于钟表中的6点钟位置的倾向。而且,由于该部分不小心成为厚膜,因此,即使基底干燥而膜化,有时也会发生仅上述积存的部分在上述干燥时间内不干燥的情况。

[0290] 因此,关于上述干燥时间的到达目标,如果是管状的结构体的润滑,则以钟表中的12点钟、广义而言在9点钟~3点钟位置的上半部分的干燥状况进行观察。确实在6点钟位置有液体积存,但仅是在已干燥的部分之上积存未干燥的试剂。因此,下部的部分在涂布最初的阶段干燥。

[0291] 关于涂布方法,刷涂、喷涂、浸渍以及手涂、机械涂布等任一种方法都允许。也可以采用如下工序:积极地有效利用如液体流挂那样的倾向,涂布后,以使涂料向下流落的方式,使涂布试剂的物体向下或者斜着倾斜。另外,金属部件为管状部件的情况下,与静置涂布相比,优选一边使金属部件旋转一边利用刷毛、喷涂进行涂布。由此,也强化了干燥,并且未膜化的试剂的剩余量一边旋转一边均匀地再次涂布于金属表面,有助于形成均匀的膜。另外,也能够避免积存在一个部分。

[0292] “用于实现早期干燥性的研究”

[0293] 在本发明中,为了实现水溶性或水分散性的聚合物的早期干燥性,考察并有效利用包含下述4个构成的必需构成和优选构成。

[0294] <必需构成>

[0295] 必需构成之一是低级醇。

[0296] 即,关于低级醇,为了旨在即使在严禁烟火的环境中也能够使用,有效利用作为浓度调整成闪点为60°C以上的挥发性有机溶剂的低级醇,实现早期干燥。可以进行浓度调整直至试剂的闪点优选为150°C以上、更优选为250°C以上为止。需要说明的是,避免使用稀释剂类的VOC。这是为了避免作业者的安全卫生和通风等排气设备的搭建等而能够作业。

[0297] 另一个选择构成物之一是氨水。

[0298] 根据状况,还一并有效利用氨水的挥发性,以能够不使用通风设备的水平将它们的浓度控制在适当的范围。

[0299] 构成之一是金属皂的浓度和粒径。

[0300] 将所含有的金属皂的浓度和粒径控制在适当的范围,实现早期干燥。金属皂的粒径设为 $10\mu\text{m}$ 以下。通过使用粒径优选为 $5\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $1\mu\text{m}$ 以下的金属皂,能够增加金属皂的表面积从而强化干燥。

[0301] 此时,为了不让金属皂相互缔合而结块,不让外观的大小超过各个尺寸而变大,需要进行研究。这通过使金属皂与上述低级醇暂时溶解后混合到由水构成的溶剂、水系聚合物的混合液中来实现。

[0302] 金属皂也作为润滑剂的主要成分发挥作用,使与下述碱性皂一起的固体润滑剂的总重量的95%以上由金属皂构成。关于整体的混合比,在以溶剂挥发、蒸发而成为固体润滑被膜的材料观察时,固体润滑剂的总重量相对于粘合剂树脂的重量100占 $0.05 \sim 1.0$ 。需要说明的是,固体润滑剂的总重量的95%以上由金属皂构成。

[0303] 本发明可以使用碱性皂作为润滑的支持作用。但是,添加容易溶解于水的皂反而存在作为溶剂的水成为粘度高的凝胶化的状态的倾向。因此,存在试剂的粘度上升、并且膜化花费时间这样的不良影响。如果过度凝胶化,无法完全脱水,不能以干燥的状态实现固体润滑被膜。因此,需要将碱性皂的适当量以微量的水平规定上限。而且,使其成为下述粘性适当范围的范围。并且,使得如上所述的固体润滑剂中主要成分的金属皂为95%以上、即碱性皂成分将5%以下作为上限。

[0304] 将试剂的粘度调配为 $1000\text{mPa} \cdot \text{秒}$ 以下。

[0305] 包含水溶性或水分散性的聚合物材料、金属皂等添加物、上述低级醇在内,作为试剂调配时,需要为该粘度。总之,旨在形成粘性低、干爽的液体粘性。粘度的下限没有设定,大致为 $40\text{mPa} \cdot \text{秒}$ 以上。加入水溶性或水分散性的聚合物材料并调配成水溶剂时,不会达到水的粘度: $1\text{mPa} \cdot \text{秒}$,粘度高。而且,其水平大致为 $40\text{mPa} \cdot \text{秒}$ 。

[0306] <优选的构成>

[0307] 在将试剂涂布于作为结构体的管状的金属部件时,优选可以在使管状的结构体旋转的同时进行涂布。优选在涂布后也保持该状态继续旋转。这是因为,涂布后未干燥的试剂通过旋转而不会积存在6点钟,能够期待与送风等实现干燥促进同样的效果。

[0308] 另外,在管状的金属部件(结构体)的情况下,无论如何液体都积存在6点钟位置,仅最表层的干燥花费时间。直至包含其在内的完全干燥为止,花费长时间。因此,在涂布于管外侧时,优选有效利用从6点钟位置垂落。或者,无论在管外侧还是在管内侧,都优选有效利用使管倾斜而将具有积存于6点钟位置的倾向的试剂向外排出。

[0309] 另外,也可以通过有效利用送风鼓风机干燥、热风鼓风机干燥、红外线照射、紫外线照射、热处理等进行干燥强化的工艺来实现早期干燥。这种情况下,也能够期待与采用上述构成的情况的协同效果。

[0310] “低级醇、氨或伯胺的有效利用、以及作为试剂整体的闪点”

[0311] 在本发明中,有效利用低级醇和氨的挥发性,作为固体润滑剂的主要成分的金属皂的尺寸,选择细的尺寸。其结果是,使表面积增加而进行早期干燥,使试剂本身的粘性小且流动性高。由此,避免厚膜化,促进水的挥发、蒸发。

[0312] 此处所谓的、低级醇是指例如选自甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、工业用乙醇中的一种或两种以上的组合。

[0313] 低级醇中,碳原子数为4个以上的、即丁醇以上的醇难以溶于水的倾向变高。因此,在本发明中,使用碳原子数为3个以下的低级醇。但是,它们在高浓度时闪点低,不能在严禁烟火的环境中使用。因此,以成为最终调配的试剂时的闪点为60°C以上、优选为150°C以上的方式调配试剂。进一步优选调配成能够分类为不燃的水平。低级醇组通过最低含有0.5%以上,从而有效利用挥发性,能够实现早期干燥。最优选的是闪点不成立、无法测定的状况,是定义为不燃的状态。

[0314] 低级醇组具有如下作用:在用于干燥强化的同时,不使添加物的金属皂结块,避免以投入时的尺寸缔合,进行调配。

[0315] 如果在水中仅溶解金属皂,则也会影响到具有拒水性,金属皂不会混入水中,并且相互缔合而结块。因此,即使想要将粒径为规定值以下的金属皂混入涂布涂料中,如果使金属皂直接混入水中,则也不会充分地分散。因此,即使在成为膜的状态下也为具有偏差的膜,对润滑和耐腐蚀性都不好。

[0316] 本发明首先在低级醇中加入溶解金属皂。然后,采用向水溶性或水分散性的聚合物和水的分散液中混合使低级醇和金属皂混合的状态的物质的方法。此时,低级醇的浓度、金属皂的含量需要调整成落入本发明规定的范围内。

[0317] 另外,为了早期干燥强化,以低级醇为主,可以进一步有效利用氨、伯胺的挥发性。

[0318] 此处所述的氨是指氨水。市售的试剂中,为调配成28-30%的氨水。顺便提一下,氨水本身是不燃的。需要说明的是,关于氨水,作为市售的氨水,也存在10%、或5%这样较稀水平的氨水。但是,在本发明中,以浓氨水(28-30%)为基础进行换算研究。

[0319] 氨水有时也作为用于调配成水系聚合物所优选的pH范围的中性区域、具体而言pH约5~约9的试剂使用。氨水可以与低级醇的挥发效果一起使用。

[0320] 需要说明的是,利用属于挥发性高的组的伯胺在不超过上述pH的条件下是允许的。可以使pH偏向碱侧的方式添加伯胺。而且,使用为了从中性侧偏向碱侧而添加的氨和伯胺,一并有效利用挥发性。

[0321] 但是,关于伯胺,特别是甲胺的处理需要注意。氨水可以作为不燃性来处理。另一方面,甲胺的着火性强,因此如果大量加入则导致事故的担心变高。因此,伯胺只要是少量就可以使用,但应该注意处理。为了通过挥发进行干燥强化,低级醇组以及氨和伯胺所占的重量相对于全部溶剂需要为30%以下。其上限受到闪点等的限制。

[0322] 本发明的试剂中不含有难溶于水的氟利昂替代溶剂、三氯乙烯、四氯乙烯等卤化溶剂、以及被称为稀释剂的试剂组。包含地球环境、健康障碍在内,这些试剂不宜使用。另外,VOC中,被称为稀释剂的试剂组是大多对健康有害的被分类为甲苯、二甲苯、苯、矿油精、醚组以及广泛地被称为矿物油的油的试剂。

[0323] 将本发明的试剂的闪点设为60°C的理由如下所述。在实际的井场,作为能够设想为一边将油管管螺纹接头紧固一边铺设时所产生的温度的温度,认为最高不到60°C。因此,首先不低于该温度。由此,降低由挥发性试剂引起的着火、火灾的风险,实质上为零。优选的闪点设为150°C、更优选的闪点设为250°C出于下述理由。即,作为井场的温度,作为以井底温度计最高的温度,有时设想250°C,另外作为传热后可能是井场的温度的能够设想得最高的温度,有时设想150°C,因此这样设定。为了使危险度为零,使得无法测定闪点,被分类为不燃。

[0324] “金属皂的粒径和含有浓度、碱性皂的含量”

[0325] 在本发明中,金属皂和碱性皂作为固体润滑剂发挥功能。进而,关于金属皂,为了强化早期干燥,通过减小金属皂的粒径而增加表面积从而促进干燥。碱性皂暂时溶于水主体溶剂后,进入膜,或者出现在膜的表面、膜的内部析出的皂。但是,碱性皂最终不是液状,因此作为固体润滑剂来处理。

[0326] 在以下的说明中,是指在固体润滑剂中包含金属皂和碱性皂的皂成分的物质。

[0327] 在本发明中,早期干燥的强化是多个因素同时达到而实现的。将包含上述具有挥发性的低级醇组以及氨和伯胺的添加剂以适当的量加入溶剂中,有效利用它们的挥发性。而且,以促进水系溶剂的挥发、蒸发为基础,规定金属皂的尺寸,并且使其不结块地均质分散。另外,为了使试剂不涂得较厚,将试剂的粘度设为1000mPa·秒以下。同时,为了同时实现润滑性、耐腐蚀性,需要调整金属皂、碱性皂的添加量。

[0328] 关于金属皂的粒径,使用平均尺寸为10 μm 以下、优选为5 μm 以下、更优选为1 μm 以下的金属皂。由此,使金属皂的面积增加,从而强化干燥。金属皂的粒径越小,则试剂的干燥越快。但是,重要的是,金属皂相互分散,保持该金属皂的粒径尺寸,金属皂不结块。同时,为了实现固体润滑被膜的健全性,需要使金属皂的粒径不超过固体润滑被膜的膜厚。超过膜厚时,感觉到金属皂从膜突出。而且,在施加强转矩时,对膜的损伤、即剥离、磨削等变大。

[0329] 另一方面,关于碱性皂,由于溶于水,因此关于尺寸没有规定。

[0330] 金属皂是作为固体润滑的主体成分,成为用于干燥强化的关键。另一方面,碱性皂是以润滑的辅助作用而期待调配的。

[0331] 在实际的井中,在实际尺寸销设置于套筒螺纹时,如在理想状态下设想的那样销螺纹笔直地插入套筒螺纹并通过手动紧固使销螺纹的螺纹牙插入套筒螺纹的状况很少。实际上,销螺纹不可避免地稍微倾斜地设置。因此,即使通过手动紧固来设置销螺纹,也只能在销螺纹的螺纹牙露出大致一半左右的状态下设置。因此,在利用钳的紧固初期,存在螺纹彼此的不均匀的碰触,容易对固体润滑被膜的表面带来损伤。此时,通过碱性皂,期待从套筒螺纹与销螺纹完全啮合的状态滑入稳定位置这样的润滑支持。在图3所示的转矩上升之前,为了尖峰状的转矩不上升,通过碱性皂,期待滑入稳定位置的润滑。

[0332] 并且,金属皂具有拒水性。因此,即使当固体润滑被膜受到小的损伤时,由于具有反弹水的效果,因此能够期待有效地提高耐腐蚀性。即,通过金属皂确保耐腐蚀性。

[0333] 固体润滑剂以金属皂和碱性皂的重量计占95%以上。总之,允许混入约5%的其他固体润滑剂,但旨在固体润滑剂的大部分由广泛属于皂的材料构成。

[0334] 如上所述,金属皂、碱性皂的含量从全部试剂中的平衡来考虑。这种情况下,将比重设为1而将溶剂的体积换算为重量的情况下,调配成占形成膜的全部固体润滑成分重量的0.7倍~100倍。全部固体润滑成分重量由固体润滑剂与粘合剂树脂的重量和构成。即,以水为主体的溶剂除了明显浓或稀的状态以外在广泛的范围内允许调配范围。超过100的情况下,水过多而难以干燥。另外,由于水本身可能成为锈的来源,因此优选为10倍以下、更优选为2倍以下。

[0335] 溶剂在干燥过程中不会飞散,因此作为膜存在的物质为粘合剂树脂成分和固体润滑剂。

[0336] 相对于粘合剂树脂的重量的固体润滑剂的重量比为0.01~1倍,优选调配成在该

固体润滑剂中金属皂的重量占95%以上。下限为0.1倍是因为,小于0.1倍时,支持固体润滑的部分过少,不能期待润滑的改善效果。这种情况下,当对粘合剂树脂强烈地施加力时,膜一点不留地被剥离的可能性变高。作为其结果,导致烧伤的担心变高。上限为1倍的理由是因为,相对于溶剂,金属皂成分过多,膜本身的健全性消失,在较少的载荷下,膜破裂,暴露于环境的担心显著变高。另外,为了使金属皂不结块、维持细尺寸的金属皂,可以说这程度的浓度是极限。

[0337] “关于金属皂和碱性皂的种类”

[0338] 在本发明中,金属皂和碱性皂设想了以下物质。即,金属皂和碱性皂由包含由下述A组的脂肪酸和B组的金属元素形成的化合物的皂中的一种或两种以上的组合构成。

[0339] • A组(硬脂酸、山萘酸、月桂酸、12-羟基硬脂酸、油酸、褐煤酸)

[0340] • B组(Na、K、Mg、Ca、Zn)

[0341] 在本发明中,金属皂由相对于A组的脂肪酸的、B组的Mg盐、Ca盐、Zn盐中的一种或两种以上的金属盐构成。碱性皂的金属盐由B组的Na盐或K盐中的任一种或两种金属盐构成。

[0342] 碱金属盐也有其他市售的,但其他金属盐没有在所谓的溶于水而用于清洗的用途中使用,因此除外。

[0343] “试剂的涂布量和干燥时间”

[0344] 上述中,对早期干燥强化通过多个因素同时达到而实现进行了说明。即,基于闪点不会变得过低这样的限制,在溶剂中加入适当量的上述具有挥发性的低级醇组以及氨和伯胺。而且,以有效利用它们的挥发性而促进水系溶剂的挥发、蒸发为基础,减小金属皂的尺寸,并且,使金属皂不结块地均质分散。另外,为了使试剂不涂布得较厚,将试剂的粘度调整为1000mPa·秒以下。

[0345] 进而,作为可靠地进行早期干燥的条件,在以上述条件为前提的情况下,实际上以 $0.1\text{g}/\text{mm}^2$ 以下的涂布量均质地进行涂布对于早期干燥而言是优选的。如果是该条件,则在大气中常温放置的情况下,能够期待在常温(15°C-30°C、例如24°C)下在30分钟以内进行干燥。另外,在送风干燥的情况下通过3mm/秒以上的送风进行干燥时,能够期待在常温下能够在5分钟以内干燥的早期干燥性。

[0346] 关于涂布量,例如 $0.2\sim 0.05\text{g}/\text{mm}^2$ 为优选的范围。如果进行其以上的厚涂,则存在干燥时间变慢的倾向以及无论如何都会下垂。而且,有时发生仅该部分的表层不干燥的情况。另外,如果超过 $0.05\text{g}/\text{mm}^2$,则存在干燥变快的倾向,有时防腐蚀性不稳定。

[0347] “作为膜的特性:膜厚、铅笔硬度”

[0348] 在本发明中,在试剂干燥变为固体润滑被膜的阶段,优选膜厚为 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 的范围、并且是铅笔硬度为H以下的软质。

[0349] 本来,只要是约 $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 的均质的膜厚即可。但是,在涂布了具有如上所述的粘度的试剂的情况下,由于粘度较小,因此无论怎样强化干燥,都存在无法膜化的涂料一边垂落一边移动的倾向。如果是如油井管螺纹结构那样存在螺纹牙的结构,则也无法否定在螺纹牙的牙底部分、特别是钟表中的6点钟位置,积存于试剂的倾向。另外,由于试剂的表面张力,还具有螺纹牙结构的牙顶的角部分变薄的倾向。因此,为了兼顾润滑和耐腐蚀性,优选使膜厚为上述范围。在最薄处小于 $1\mu\text{m}$ 的情况下,烧伤的担心变高。另外,在超过 $100\mu\text{m}$ 的

情况下,存在润滑时被磨削而其剥离片、粉状物质成为烧伤的原因的倾向。另外,也存在一点不留地剥离而烧伤的可能性。

[0350] 在此,如上所述,膜厚是试剂干燥而成为固体润滑被膜的阶段的膜厚。该膜厚的确定例如通过对将沿着螺纹部的圆周方向的4处(例如,每隔90度的4处)沿长度方向切断而得到的各截面分别用显微镜观察来执行。通过该观察,确定被膜最厚的部位和最薄的部分的各膜厚。然后,确认各膜厚是否在上述范围内。

[0351] 需要说明的是,在根据过去的测定结果掌握了膜厚分布的倾向的情况下,可以如下所述推定膜厚。即,如果试剂的涂布、干燥方法相同,则通过利用电磁膜厚计测定预先决定的特定部位的膜厚,也能够推定螺纹部整体的膜厚的最大值和最小值。

[0352] 固体润滑被膜的硬度优选为H以下的铅笔硬度。

[0353] 这是因为,本发明的固体润滑被膜形成为柔软的膜质,设想在强烈地碰触的地方自身稍微被磨削,从而实现润滑特性。另外,在铅笔硬度超过H而硬的情况下,有可能一点不留地剥离而烧伤的担心变高。

[0354] 需要说明的是,膜硬度的测定基于铅笔硬度。其测定方法通过JIS K 5600-5-4(1999)中规定的方法进行测定。该标准翻译成了“ISO/DIS 15184、Paints and varnishes-Determination of film hardness by pencil test”标准,写在JIS标准中。本发明的铅笔硬度的试验方法基于JIS标准中的规定进行评价。即,6B~B~HB~F~H~9H为止是评价对象,9H以上的硬质分别评价为 $\leq 6B$ 、 $\geq 9H$ 。

[0355] “在构成螺纹接头的油井管的两侧涂布的情况、进行单侧涂布的情况、以及进行单侧涂布但在相对的面上存在其他种类的固体润滑被膜的状况”

[0356] 本发明包括由本发明的试剂构成的本发明的固体润滑被膜涂布于润滑对称面的两侧的情况和仅涂布于单侧而在另一侧没有任何涂布的情况全部。

[0357] 在本发明的固体润滑被膜仅形成一个部件的情况下,本发明的固体润滑被膜的铅笔硬度优选与位于相对面的其他种类的润滑被膜相比为软质。本发明的固体润滑被膜设计成为软质的膜。润滑时,设想了稍微被磨削而实现润滑特性,因此,在自身为硬质时,无法实现该效果。

[0358] “固体润滑被膜的耐腐蚀性评价方法”

[0359] 在本发明的耐腐蚀性评价中,相对于在钢管带有油井管螺纹那样的螺纹牙结构的结构体暂时紧固用于保护螺纹牙而使用的保护装置后放松,然后在卸下保护装置的状态下对固体润滑被膜实施盐水喷雾。然后,以将整面出现红锈的样品设为NG的基准进行判断。总之,作为耐腐蚀性的评价,实施了暂时对膜造成可设想的损伤后的利用盐水喷雾的评价。

[0360] 需要说明的是,盐水喷雾的条件是通过按照JIS K 5600-7-1的方法在5%NaCl的中性盐水喷雾条件(35°C、湿度98-99%、喷雾1-2mL/Hr/80cm²、pH6.5-7.2)下实施,基于8小时的评价。

[0361] 在此,本发明作为对象的金属部件的金属面例如包含车床加工、磨削加工后的面、研磨表面的面等。需要说明的是,作为耐腐蚀性评价,除去了残留轧制氧化皮的部分。根据管状结构的正圆度、偏心,有时成为在螺纹牙结构中包含轧制氧化皮的样品。但是,关于轧制氧化皮,在形成固体润滑被膜前进行清洗等的情况下,水会进入轧制氧化皮的微小缺陷、孔、损伤处。而且,在从其上形成了固体润滑被膜时,即使固体润滑被膜健全,有时也会从基

底的钢产生点锈。但是,该点锈不是固体润滑被膜的锈,因此从评价中排除。

[0362] “润滑的评价方法”

[0363] 在使用本发明的固体润滑被膜的环境中,采用最严格的润滑条件。即,在按照实际井中的紧固的油井管螺纹的紧固放松条件下对润滑进行评价。

[0364] 但是,无论从成本费用的观点出发还是从实验安排的时间的观点出发,在实际的井、模拟井中评价油井管螺纹的固体润滑行为都是不现实的。

[0365] 因此,在本发明中,使用如图5和图6所示的装置进行评价。

[0366] 该解决方法能够在短销的上端部安装约1根~约3根实际长度销的重锤而负载载荷。并且,使螺纹的初始设置位置成为使销螺纹牙相对于套筒螺纹露出约一半左右的状态进行利用钳的紧固。此时,在紧固时施加重锤,但在放松时不施加重锤而使销螺纹不稳定化,模拟实际的井中的紧固状况。由此,能够使关于润滑特性的各参数的上下限为符合实际条件的值。以下,也将该评价方法称为“利用重锤钳的评价”。需要说明的是,根据本发明人的见解,确认了该利用重锤钳的评价能够充分地再现实际井中的紧固放松时的评价。

[0367] 使用该利用重锤钳的评价的背景如下所述。即,这是因为,当依赖于使用约1m的长度的短销的利用水平式动力钳的评价、单纯地使用短销的利用立式动力钳的评价时,在作为本发明的对象的“固体润滑被膜的评价”中,误解地评价为优良。即,可以举出规定发明的参数的上下限变得没有意义。

[0368] 关于固体润滑被膜,在紧固放松时,有时固体润滑被膜不可避免地受到损伤,剥离片、粉状的剥离物不一定总是与紧固放松联动地移动。在不联动的情况下,堵塞于螺纹间隙而诱发烧伤。但是,在以往的使用短销的评价中,由于难以受到损伤,因此担心将本来有缺陷的情况评价为良好。另一方面,在以往的使用复合物的润滑中,由于为粘性液体状的复合物,因此复合物在紧固放松时联动地移动。因此,利用短销的评价结果与实际的井中的评价没有大的背离。

[0369] 在过去的专利文献中,在基于固体润滑被膜的润滑试验中,即使在9-5/8”、13-3/8”这样的大径尺寸的情况下,也随处可见紧固放松次数能够进行15-20次这样的表述。但是,在与润滑脂状复合物相比润滑特性差的固体润滑被膜中,该次数实质上不可能。认为这些是在实验室中常见的、基于使用短销而利用水平式或立式动力钳的评价的结果。这样的话,该特性评价的值是可能的,但在实际的井的紧固放松中,在使用了固体润滑被膜的大径的油井管中的事例中,很少有15~20次水平的结果。

[0370] 根据如上所述的考虑,在后述的实施例中的评价方法中,通过使用了图5和图6所示的装置的重锤钳试验进行评价。模拟是在模拟在实际的井、模拟井中发生的紧固放松试验的条件下模拟成为图3、图4(a)中观察到的紧固条件而评价固体润滑被膜的润滑性。

[0371] 在实际的井中发生的是,由于为实际尺寸销(约12m多的销),因此在初始设置时,无法“将销完全笔直地设置”,销几乎都是倾斜地插入。对于实际长度的销螺纹,无论是使用对中引导件还是使用补偿器尝试笔直地设置,都无法理想地笔直地设置。销螺纹稍微倾斜地设置。实际上绝不会发生销螺纹的螺纹牙能够紧固至被套筒螺纹遮挡的情况。在能够将销螺纹插入套筒螺纹并通过手动紧固进一步拧紧地设置的位置,在中途螺纹牙彼此局部地碰触。因此,在销螺纹的螺纹牙为5个牙以上、或者总螺纹牙的约一半左右露出的状态下不再进一步前进。因此,在利用钳紧固的最初,旋转数圈、例如在图3中旋转约6.3圈,直至载荷

上升,然后,销螺纹和套筒螺纹在正规的位置开始啮合。在油井管螺纹中,与许多螺纹状结构物同样地成为锥形结构,因此,最终能够使螺纹在稳定的位置啮合。如果夸张地表现,则在图7中,由圆包围的部分强烈地受损。而且,在微观水平上必然会对膜产生龟裂、剥离等。即,由于销螺纹1a稍微倾斜地设置,因此在与套筒螺纹2的螺纹牙部2a的关系上产生如下情况。在销螺纹1a的前端、套筒螺纹的螺纹牙部2a的螺纹牙的正中间附近、销螺纹1a的中央附近和套筒螺纹的螺纹牙部2a的入口附近,存在销螺纹碰触的位置强烈地受损的倾向。“螺纹牙的正中间附近”是指插入销螺纹而与套筒螺纹碰触的位置附近。“套筒螺纹的螺纹牙部2a的入口附近”是指插入销螺纹时套筒螺纹2a的入口附近。

[0372] 图3中,在到达稳定位置之前的数圈、即稳定的转矩上升之前,观察到尖峰状的转矩不规则地上升。这直接导致固体润滑被膜由于销螺纹与套筒螺纹不均匀地碰触而受到损伤。鉴于此,需要进行固体润滑被膜的润滑评价。通过螺纹彼此不均匀地碰触,固体润滑被膜不可避免地被磨削。该剥离片、碎片不一定与螺纹的紧固/放松联动地移动。而且,如果碎片堵塞于螺纹间隙,则成为烧伤的主要因素。因销螺纹的初始设置位置引起的松动、实际长度销的自重它们叠加。由此,不均匀且偏向的载荷与销螺纹、套筒螺纹碰触,使固体润滑被膜不可避免地剥离、或者变为粉状。而且,通过在实验室中模拟它们堵塞于螺纹间隙而烧伤的影响的方法进行评价。

[0373] 图5是该试验方法的整体概念图,图6是重锤3所涉及的部分的放大图。在重锤钳试验中,使用立式动力钳4。而且,短螺纹1和套筒螺纹2通过销螺纹部1a的螺纹牙和套筒螺纹部2a的螺纹牙紧固。此时,为了模拟螺纹牙不啮合的状况,将初始的临时紧固位置设置为销螺纹部1a看起来从套筒螺纹2露出螺纹牙总数的一半。这成为松动的起因之一。从该状态开始利用动力钳4的紧固。

[0374] 此时,在销1的与紧固螺纹相反的一侧,安装重锤3。关于重锤3的重量,作为相当于1根~3根实际尺寸销的载荷,载置基于销的外径和壁厚的实际尺寸销而算出的重量。如果为9-5/8" 53.5#,则1根为约1吨(2200Lb),如果为相当于3根连接则为约3吨(6600Lb)。相当于1根是陆上井的设想,相当于3根是设想海上井的紧固。

[0375] 如图6所示,图5的重锤3中,插入棒13通过焊接与重锤主体3A在重锤的轴对称位置接合。从销1的上侧插入插入棒13,将重锤安装于销1的上端。在销1和插入棒13预先开设通孔1d、13a。为了将重锤3与销1一体化,在该通孔1d、13a插入贯穿棒12而设置。通过焊接将转环(Swivel)式的挂钩11固定在重锤3的上部的轴中心位置,并形成成为利用吊链21悬吊于顶棚的悬吊装置20的结构。紧固时,将重锤载荷施加于套筒螺纹,以5~20rpm紧固至转矩上升。初始的临时紧固位置和紧固/放松的高速旋转形成松动的模拟。如果转矩上升,则将旋转速度降低至0.5~2rpm,实施紧固至紧固位置。

[0376] 作为实际的井中的紧固放松试验的模拟,特别是在放松时,可以施加重锤3的载荷,或者也可以不施加重锤3的载荷。在放松时,优选不施加重锤3的载荷。在下述的实施例中,在放松时,不施加重锤3的载荷。如果在施加载荷的状态下实施放松,则在从紧固完成位置放松时,重锤成为“重物”、平衡器,以销螺纹笔直地上升的方式放松。因此,销不会松动,在放松时,反而不会对固体润滑被膜造成损伤。即使在使载荷不为零的条件下,也吊起载荷进行试验。包括载荷不完全为零的情况在内,在使载荷松弛的状况下,能够在松动剧烈、对固体润滑被膜造成损伤的倾向强的条件下进行试验。关于放松时的旋转速度,在转矩上升

时,使旋转速度为0.5~2rpm开始松开,如果转矩达到紧固转矩值的约1/10,则以5~20rpm的高速旋转松开。在本例中,通过如下方法进行评价:如果放松结束,则通过放松将销螺纹与套筒螺纹相互切离,对于各自的表面通过鼓风使来自于固体润滑被膜的碎片等飞散,对表面进行检查,再次继续紧固。

[0377] 对于润滑评价,使用以下的方法和判定基准进行判断。

[0378] 在ISO13679的规定中,对于套管尺寸而言将3次以上的紧固放松判断为合格,对于管道尺寸而言将10次以上的紧固放松判断为合格。但是,在考虑利用固体润滑被膜的润滑的情况下,与以往的使用润滑脂状复合物的润滑相比,存在M/B次数变差的倾向。作为其理由可以列举的是如下所述。在使用润滑脂状复合物的以往的方法中,在每次紧固放松时,用有机溶剂冲洗附着于表面的润滑脂状复合物而检查表面后,再次重新涂布润滑脂状复合物。即,意味着再次供给润滑的主体。另一方面,在使用固体润滑被膜的润滑中,通过鼓风等使螺纹表面变得干净,但特别是不会在中途加入润滑成分。其结果是,无论如何都不能否定使用固体润滑被膜的紧固放松次数变少的倾向。

[0379] 因此,作为本发明中的紧固放松次数的基准,对于套管尺寸而言将3次以上的紧固放松判断为合格。对于管道尺寸而言将5次以上的紧固放松判断为合格。另外,对于套管尺寸而言设为7"以上、对于管道而言以小于7"进行划分来判断。除了M/B次数以外,在放松后,如果完全松开,则使销向上部脱离,在鼓风后观察销螺纹表面和套筒螺纹表面,直接目视确认有无烧伤。并且,确认转矩回转图,确认是否存在异常的点。

[0380] NG的判定如下进行判定。在M/B次数的紧固放松过程中,在螺纹不松开的情况下,判定为在该紧固放松时的次数下发生了烧伤,将紧固放松次数判定为前一次的次数。对于完全松开而能够观察表面的情况,在密封部分产生轻度烧伤的情况下,当场进行NG这样的判断。然后,将紧固放松次数判定为在下一次发生烧伤,当场结束利用重锤钳的紧固试验。在螺纹部分的非常轻度烧伤的情况下,进行修复并直接继续试验。通过这样实施的紧固放松次数,以上述的判定基准筛选好坏。

[0381] 实施例

[0382] 以下,对本发明的实施例进行说明。

[0383] (实施例1:金属皂的调配方法和均匀混合的方法)

[0384] 在本实施例1的研究组中,对于金属皂的混合方法,以在液体中混合的方式进行条件的筛选。使用下述调配比的试剂,调查金属皂的调配情况。

[0385] 溶剂使用以水为主体并混合有工业用乙醇和氨水的物质。作为固体润滑剂,将硬脂酸Ca(金属皂:粒径8~10 μ m以下)和硬脂酸Na(碱性皂)调配成以重量比计为99:1。作为粘合剂树脂,使用在乙酸乙烯酯100重量份时使甲基丙烯酸为10重量份调配而成的、作为单体的乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸的共聚物。需要说明的是,此处所述的共聚物相当于本发明中记载的“具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯结构的聚合物”为100%。

[0386] 关于各自的调配比,以相对于固体润滑剂(金属皂+碱性皂)与粘合剂树脂的总重量而溶剂(水)(以体积进行测定,以比重1转换为重量)为3倍的方式进行调配。另外,固体润滑剂的调配重量比相对于粘合剂树脂的重量设为0.1倍。

[0387] 在进行它们的调配时,准备在水中混合用于制作乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸的共聚物的单体而成的混合物。如下所示,使金属皂与工业用乙醇调配,进一步加入氨水,将pH调

整为7~8。在此基础上,最后调配混合硬脂酸Na。研究了在该基础试剂中混合金属皂的方法。

[0388] <条件1>

[0389] 条件1是将硬脂酸Ca按照上述调配比直接投入基础试剂中进行搅拌的事例。条件1是完全不使用工业用乙醇的事例。

[0390] 在条件1中,金属皂未充分混合,金属皂浮于表面并相互集合。即,无法良好地均质混合。结果证明了金属皂不溶于水的以往的见解。

[0391] <条件2>

[0392] 在条件2中,将硬脂酸Ca按照上述调配比投入基础试剂中进行搅拌。然后,以体积/体积比向水:100中投入工业用乙醇:20。

[0393] 在条件2中,未充分混合,浮于表面并相互集合。即,无法良好地均质混合。条件2示出:即使之后混合乙醇,金属皂也不会很好地混合。

[0394] <条件3>

[0395] 条件3是在其他容器中使硬脂酸Ca在相对于水100而工业用乙醇为20的量的工业用乙醇中搅拌后、即均质地混合后投入基础试剂中进行搅拌的例子。

[0396] 可以说条件3是大致均质地混合的例子。据说在水中和醇中都不溶,但在醇(乙醇)中,确认了硬脂酸Ca彼此的粒子不会缔合而结块,能够实现微细分散的状况。因此可知,通过暂时溶解于乙醇(醇)后,将该状态在基础试剂中展开并搅拌,能够形成金属皂均质地溶解的状况。

[0397] <条件4>

[0398] 条件4是在其他容器中使硬脂酸Ca在相对于水100而工业用乙醇为1的量的工业用乙醇中充分搅拌后,投入基础试剂中。条件4是之后接着将工业用乙醇:19的量投入基础试剂中进行搅拌的例子。

[0399] 在条件4中,在加入少量乙醇使金属皂硬脂酸Ca混浊的阶段,金属皂未充分混合,浮于表面,相互缔合而结块。即,虽然是将其混合在基础试剂中的例子,但相当于不能很好地均质混合的例子。

[0400] <条件5>

[0401] 条件5是在其他容器中使硬脂酸Ca在相对于水100而工业用乙醇为15的量的工业用乙醇中充分搅拌后,投入基础试剂中。条件5是之后接着将工业用乙醇:5的量投入基础试剂中进行搅拌的例子。

[0402] 在条件5的体系中,金属皂硬脂酸Ca为已经均质地混入工业用乙醇:15中的状态。因此,可以说是即使从该状态进一步添加工业用乙醇也大致均质地混合的例子。

[0403] 从这些条件1~5的例子可知如下内容。即,暂时准备以适当的低级醇的适当量、即能够充分混合金属皂的量均质地溶解有适当量以下的金属皂的物质,放入试剂主体中进行搅拌。在这种情况下,能够将金属皂混入以水为主体的溶剂中。而且可知,在以低级醇的体积计无法均匀地混合的量的金属皂的情况下,在投入基础试剂中后,即使追加地加入工业用乙醇也不混合的倾向高。

[0404] 需要说明的是,在以下的实施例,以金属皂均匀地混合的试剂为前提,进一步示出实施例。

[0405] (实施例2:早期干燥性、涂布量和干燥方法)

[0406] 本实施例2的研究组将试剂涂布于油井管螺纹的结构,根据干燥情况筛选好坏。对于醇与氨水的调配比、醇的种类的不同、金属皂的尺寸进行了研究。系统地准备改变了下述各个试剂的条件的试剂,对早期干燥性进行了调查。

[0407] 相对于溶剂的水100由醇和氨水构成溶剂,固体润滑剂由金属皂和碱性皂构成。作为粘合剂树脂,使用丙烯酸为100重量份时作为单体的聚乙烯醇为6重量份而调配的共聚物。聚乙烯醇例如为Poval,是将使乙酸乙烯酯单体聚合而成的聚乙酸乙烯酯皂化而成的。

[0408] 各自的调配比相当于本次的研究内容。而且,在溶剂体系中,在将溶剂(水)设为100时(以体积进行测定,以比重1转换为重量),对于工业用乙醇和氨水,准备了改变调配条件的条件。

[0409] 并且,准备改变了固体润滑剂(金属皂+碱性皂)与粘合剂树脂的合计重量与溶剂的调配平衡、以及固体润滑被膜中的金属皂、碱性皂的重量比的样品。进而,准备改变了金属皂的尺寸的样品。然后,观察各自的干燥条件。

[0410] 调配方法是在最后一个之前调配混合硬脂酸Na。最后,为了将pH调整为6.5~8.5,最后混合氨水(约28%)。

[0411] 使用上述实施例1的研究组中判明的方法、即、将金属皂事先混合到“低级醇(乙醇:实施例1)”中后混入的方法。此处所述的工业用乙醇是高纯度的乙醇。但是,是指以不涉及酒税法的水平混入甲醇、异丙醇。

[0412] 作为共通的实验条件,关于油井管螺纹,准备了材料为碳钢、L80级、尺寸为5.5”23#、螺纹为JFEBEAR™的销螺纹,以短条700-1000mm长度在两端进行了加工的油井管螺纹。关于试剂的涂布方法,首先,使试剂浸渍于一般的油漆用刷毛(刷毛的日本规格:20号:50mm宽)。然后,将短销载置在两根以相同次数旋转的辊上,一边以一周约10秒~约20秒的速度旋转一边涂布(参照图8)。两根辊为5.5”23#销螺纹在大致5点钟、7点钟位置接触的两根轴旋转式辊。另外,将刷毛30在管31的长度方向上,以刷毛30相对于螺纹旋转垂直地碰触的同时在一个方向上仅扫1度的方式,以在刷毛的相同位置不重复涂布螺纹的相同部位的方式进行涂布。涂布的部分为螺纹整个区域、销螺纹前端的端面、向内侧约10mm、螺纹牙的切去部(圆头部分)的没有螺纹牙的区域约30mm~约50mm。以一组评价两端。需要说明的是,在内侧约10mm由于刷毛卷绕,因此不可避免地被涂布。没有螺纹牙的区域约30mm~约50mm由于刷毛卷绕,因此不可避免地被涂布。

[0413] 首先,作为大气放置干燥的例子,涂布单侧后放置。接着,作为大气放置干燥的例子,另一侧同样地一边旋转一边涂布,一边继续旋转一边以在手动干燥器的大气送风模式下进行两阶段风量切换中的较小的一者、例如以1m/秒一边吹送空气一边干燥。然后记录干燥时间。然后,停止管的旋转,也一并记录静置干燥侧的干燥时间。用手触摸,将不残留指纹、不发粘的情况判断为干燥。

[0414] 判断干燥的位置通过管的上部侧、钟表中的8点钟至4点钟位置的干燥来判断。另外,在放置干燥侧也设为相同的判断位置。在大量涂布的情况下,发生涂布液积存于静置位置即6点钟位置。但是,由于最表面以外已经固化,因此基于判断为涂料的干燥没有问题,作为该判断基准。

[0415] 关于静置干燥,在30分钟内不能视为干燥的情况下,记录为30分钟以上。另外,当

日的室内气温为25~28℃,干燥时也大致为该温度。将强制干燥条件设为单纯的送风条件是与热风吹送条件相比干燥慢、稍严格的条件。但是,如果在该干燥条件下为OK,则在任何强制干燥条件下都能够判定为合格,因此是在可设想的最严格的条件下的研究。

[0416] 涂布重量由刷毛的重量差算出。但是,由于是粘性小、流动性高的试剂,因此特别是在涂布后放置的一侧,感觉到半干的涂料积存于6点钟位置。最终,也有从6点钟位置滴落的部分,但忽略其量,将涂布前后的单纯的刷毛的重量差作为涂布量。另外,除了例外以外,液体的粘度为约850mPa·秒,在全部条件下没有大的变化。例外是指在增大溶剂的调配比时低于850mPa·秒。流动性低的例外相当于下述的No.2-10~2-14。增大溶剂的调配比的情况是指例如使用利用水系溶剂较稀地混合的试剂的情况。

[0417] 需要说明的是,在以下的事例中,说明膜重量,但不论述膜厚。仅有一例是测定了膜厚的事例,实施No.2-5的截面显微镜检查。油井管螺纹的销螺纹形状中,螺纹牙底为20~50μm,牙顶的部分为约20μm~约40μm。另外,入扣齿腹部(紧固螺纹时碰触的螺纹的纵壁部分)和负载齿腹部(松开螺纹时碰触的螺纹的纵壁部分)为5~10μm。根据刷毛的碰触方式,例如在刷毛涂布的接缝存在偏差是实际情况。刷毛涂布的接缝是指使刷毛再次附加试剂并再次进行涂布、或者在涂液的排出变少时为了从刷毛挤出涂液而强力地按压刷毛的时机等不稳定部分。因此,在本实施例的研究中,利用刷毛涂布,并且管本身也旋转。由此,旨在均匀地进行涂布。但是,有时液体本身的粘度也小,从干燥的地方开始膜化,另一方面,未干燥的涂料部分容易因旋转而积存涂料。即,螺纹牙底向槽移动也是该膜厚差的原因。在具有该水平的膜厚差的基础上评价特性。但是,关于干燥本身的评价,只要使管旋转,则均匀地干燥的倾向高,因此干燥完成的判断以干燥最慢的场所处的干燥时间来判断。

[0418] 表1~3中示出其详细情况。

[0419] 它们是关于干燥时间的研究例。另外,以M/B次数为代表的油井管螺纹的润滑特性在表1~3中未作为评价判断的对象。表中的“*”是指在规定以外。“**”是指超出优选范围。

[0420] 此处的评价判定以本发明例(干燥OK)/本发明例(Δ:干燥时间脱离优选范围)/比较例进行评价。

[0421] 本发明例(干燥OK)的干燥时间在本申请的权利要求10、11中所规定的适当范围内,且满足权利要求1~9中所示的范围。

[0422] 本发明例(Δ:干燥时间脱离优选范围)是包含从干燥时间的观点考虑为NG的条件的事例。即,脱离优选范围。但是,是指在本发明规定的发明范围内。但是,未示出紧固放松试验。

[0423] 对于比较例而言,从干燥时间的观点考虑为NG,或者固体被膜的形成不良,无法期待M/B次数的合格。因此,包括由于紧固放松试验本身困难而为NG的情况。进而,是指脱离本发明所规定的发明范围。

[0424]

[表1]

*: 在规范以外, **: 在优选范围以外

No.	溶剂(水以外的物质, 相对于水的体积100)		固体润滑剂(金属皂、碱性皂的试剂名称和各自的重量)※金属皂用括号记载尺寸				调配比		铅笔硬度	涂布量(g)	涂布量(mg/mm ²)	干燥时间	关于干燥时间, 判断本发明例/比较例
	醇	氨水(或 伯胺)	金属皂重量/全部皂成分(%)	碱性皂	碱性皂重量/全部皂成分(%)	溶剂/ (固体润滑剂+粘合剂+树脂)	固体润滑剂/粘合剂树脂						
2-1	**	-	硬脂酸Ca(5um)	-	0	1.0	0.15	2B	13g	0.114**	送风干燥: 15分钟以上* 放置干燥: (在1小时未干燥, 进而有5~7小时未干燥而大量积存(拒水性)不溶于只有水的溶剂, 因此固体润滑剂不能均质分散在粘合剂树脂中*)	比较例	
2-2	工业乙醇: 6	-	硬脂酸Ca(5um)	-	0	1.1	0.15	2B	8g	0.066	送风干燥: 4.8分钟 放置干燥: 23分钟	本发明例(干燥OK)	
2-3	工业乙醇: 6	0.5	硬脂酸Ca(5um)	-	0	1.1	0.15	2B	8g	0.065	送风干燥: 4.5分钟 放置干燥: 21分钟	本发明例(干燥OK)	
2-4	工业乙醇: 6	0.5	硬脂酸Ca(5um)	硬脂酸Na	1	1.1	0.15	2B	7g	0.053	送风干燥: 4.5分钟 放置干燥: 22分钟	本发明例(干燥OK)	
2-5	工业乙醇: 6	0.5(甲胺)	硬脂酸Ca(5um)	硬脂酸Na	1	1.1	0.15	2B	7g	0.053	送风干燥: 4.5分钟 放置干燥: 24分钟	本发明例(干燥OK)	
2-6	工业乙醇: 10	1.0	硬脂酸Ca(5um)	硬脂酸Na	1	1.1	0.15	2B	6g	0.046	送风干燥: 90秒 放置干燥: 15分钟	本发明例(干燥OK)	
2-7	工业乙醇: 25	1.0	硬脂酸Ca(5um)	硬脂酸Na	1	1.1	0.10	2B	6g	0.053	送风干燥: 55秒 放置干燥: 5分钟	本发明例(干燥OK)	
2-8	工业乙醇: 25	-	硬脂酸Ca(5um)	硬脂酸Na	1	1	0.15	2B	5g	0.038	送风干燥: 62秒 放置干燥: 6.5分钟	本发明例(干燥OK)	
2-9	工业乙醇: 43	2.0	硬脂酸Ca(5um)	硬脂酸Na	1	1.1	0.15	2B	6g	0.057	送风干燥: 40秒 放置干燥: 4.5分钟	本发明例(干燥OK)	
2-10	工业乙醇: 25	0.5	硬脂酸Ca(5um)	硬脂酸Na	1	0.7	0.15	2B	4g	0.035	送风干燥: 40秒 放置干燥: 4.5分钟	本发明例(干燥OK)	
2-11	工业乙醇: 25	0.5	硬脂酸Ca(5um)	硬脂酸Na	1	30	0.15	2B	4g	0.033	送风干燥: 4.5分钟 放置干燥: 28分钟	本发明例(干燥OK)	
2-12	工业乙醇: 40	0.5	硬脂酸Ca(5um)	硬脂酸Na	1	20	0.15	2B	3g	0.024	送风干燥: 4分钟 放置干燥: 25分钟	本发明例(干燥OK)	
2-13	工业乙醇: 40	0.5	硬脂酸Ca(5um)	硬脂酸Na	1	50	0.15	2B	2g	0.015	送风干燥: 5分钟 放置干燥: 25分钟	本发明例(干燥OK)	

[0425]

[表2] 溶剂(水以外的物质; 相对于水的体积100) 固体润滑剂(金属皂、碱性皂的试剂名称和各自的重量)※金属皂用括号记载尺寸

No.	溶剂(水以外的物质; 相对于水的体积100)		固体润滑剂(金属皂、碱性皂的试剂名称和各自的重量)※金属皂用括号记载尺寸				调配比		铅笔硬度	涂布量(g)	涂布量(mg/mm ²)	干燥时间	关于干燥时间, 判断本发明例/比较例
	醇	氨水(或伯胺)	金属皂重量/全部皂成分(%)	碱性皂重量/全部皂成分(%)	溶剂/固体润滑剂+粘合剂(树脂)	固体润滑剂/粘合剂(树脂)							
2-14	工业乙醇: 40	0.5	硬脂酸Ca(Sum) 99	硬脂酸Na 1	100	0.15	2B	1g	0.008	送风干燥: 5分钟 放置干燥: 30分钟	本发明例(干燥OK)		
2-15	工业乙醇: 40	0.5	硬脂酸Ca(Sum) 99	硬脂酸Na 1	130**	0.15	2B	1g	0.009	送风干燥: 12分钟** 放置干燥: 25分钟	本发明例(Δ: 干燥时向脱离优选范围)		
2-16	工业乙醇: 40	0.5	硬脂酸Ca(Sum) 99	硬脂酸Na 1	2.5	1.0	2B	6g	0.049	送风干燥: 45秒 放置干燥: 5分钟	本发明例		
2-17	工业乙醇: 40	0.5	硬脂酸Ca(Sum) 99	硬脂酸Na 1	2.5	1.0	2B	12g	0.11**	送风干燥: 4.9分钟 放置干燥: 35分钟**	本发明例(Δ: 干燥时向脱离优选范围)		
2-18	工业乙醇: 40	0.5	硬脂酸Ca(Sum) 95	硬脂酸Na 5	2.5	1.0	2B	6g	0.049	送风干燥: 5分钟 放置干燥: 28分钟	本发明例(王: 干燥OK)		
2-19	工业乙醇: 40	0.5	硬脂酸Ca(Sum) 90*	硬脂酸Na 10**	2.5	1.5*	2B	6g	0.050	送风干燥: 5分钟 放置干燥: 超过30分钟** 碱性皂成分过多, 涂布剂的粘性变得过高, 即使涂布, 也难以均匀涂布*	比较例		
2-20	工业乙醇: 40	0.5	硬脂酸Ca(Sum) 80*	硬脂酸Na 20**	2.5	1.5*	碱性皂成分过多, 涂布剂的粘性变得过高, 即使涂布, 也难以均匀涂布。另外, 干燥超过规定时间*				比较例		
2-21	甲醇: 10	1.0	硬脂酸Ca(Sum) 99	硬脂酸Na 1	1.1	0.15	2B	6g	0.046	送风干燥: 90秒 放置干燥: 15分钟	本发明例(干燥OK)		
2-22	异丙醇: 10	1.5	硬脂酸Ca(Sum) 99	硬脂酸Na 1	1.1	0.15	2B	6g	0.046	送风干燥: 90秒 放置干燥: 15分钟	本发明例(干燥OK)		
2-23	异丙醇: 10	1.5	硬脂酸Ca(Sum) 99	硬脂酸Na 1	1.1	0.15	2B	12g	0.091	送风干燥: 4.8分钟 放置干燥: 29分钟	本发明例(干燥OK)		
2-24	异丙醇: 10	1.5	硬脂酸Ca(Sum) 99	硬脂酸Na 1	1.1	0.15	2B	15g	0.12**	送风干燥: 6分钟** 放置干燥: 超过30分钟**	本发明例(Δ: 干燥时向脱离优选范围)		

[0426]

[表3] *：在规定以外，**：在优选范围以外

No.	溶剂(水以外的物质;相对于水的体积100)		固体润滑剂(金属皂、碱性皂的试剂名称和各自的重量) ※金属皂用括号记载尺寸				调配比		铅笔硬度	涂布量 (g)	涂布量 (mg/mm ²)	干燥时间	关于干燥时间,判断本发明例/比较例
	醇	氨水 (或 伯胺)	金属皂(尺寸)	金属皂重 量/全部 皂成分(%)	碱性皂	碱性皂重 量/全部 皂成分(%)	溶剂/ (固体润滑 剂+粘合剂 树脂)	固体润滑 剂/粘合剂 树脂					
2-25	正丙醇: 10	1.5	硬脂酸Ca(5um)	99	硬脂酸Na	1	1.1	0.15	2B	6g	0.046	送风干燥: 90秒 放置干燥: 15分钟	本发明例
2-26	异丁醇: 10*	1.5	硬脂酸Ca(5um)	99	硬脂酸Na	1	1.1	0.15	不能良好地混合金属皂。此外,异丁醇即使溶解在水中,也不能期望丙醇程度。*				比较例
2-27	工业乙醇: 10	1.0	硬脂酸Ca(2um)	99.5	硬脂酸Na	0.5	1.1	0.15	2B	6g	0.046	送风干燥: 70秒 放置干燥: 13分钟	本发明例(干燥OK)
2-28	工业乙醇: 10	1.0	硬脂酸Ca(10um)	99.5	硬脂酸Na	0.5	1.1	0.15	2B	6g	0.046	送风干燥: 2.5分钟 放置干燥: 22分钟	本发明例(干燥OK)
2-29	工业乙醇: 10	1.0	硬脂酸Ca(25um)**	99.5	硬脂酸Na	0.5	1.1	0.15	2B	6g	0.046	送风干燥: 7分钟以上** 放置干燥: 28分钟	本发明例 (Δ:干燥时间脱离优选范围)
2-30	工业乙醇: 25	0.5	硬脂酸Zn(0.5um)	99	油酸Na	1	2.5	0.2	2B	7g	0.053	送风干燥: 44秒 放置干燥: 8分钟	本发明例(干燥OK)
2-31	工业乙醇: 25	0.5	硬脂酸Mg(1um)	99	硬脂酸K	1	2.5	0.2	2B	7g	0.057	送风干燥: 52秒 放置干燥: 11分钟	本发明例(干燥OK)
2-32	工业乙醇: 25	1.0	褐煤酸Ca(5um)	99	12-羟基硬脂酸Na	1	2.5	0.2	2B	6g	0.049	送风干燥: 86秒 放置干燥: 14分钟	本发明例(干燥OK)
2-33	工业乙醇: 25	0.5	山萘酸Ca(5um)	99	月桂酸Na	1	0.7	0.15	2B	8g	0.070	送风干燥: 55秒 放置干燥: 4.5分钟	本发明例(干燥OK)
2-34	工业乙醇: 10	1.0	硬脂酸Ca(5um)	99	硬脂酸Na	1	0.3**	0.2	2B	6g	0.046	固体润滑剂中金属皂不能良好地溶于溶剂中,因此产生每次涂布少量试剂时一边强力搅拌一边使试剂均质地涂布的麻烦** (送风: 95秒)	本发明例(干燥OK)

[0427] No.2-1~No.2-3是未加入碱性皂的事例。同时,No.2-1也是在溶剂中没有加入醇、氨水的例子。

[0428] No.2-1中,调查了实施例研究的粘合剂树脂(丙烯酸与乙烯醇的共聚物)在稍微超过厚涂的极限的状态下的干燥状态。这是该配合的粘合剂树脂所具有的干燥特性。这相当于比较例。具体而言,溶剂仅为水,不包含醇、氨水等。由于仅为水,因此拒水性为特征的硬脂酸Ca有时在试剂阶段也均质分散而不溶解。因此,即使在成为固体被膜的状态下,大量的硬脂酸Ca成分也不会进入膜内,而成为载置于膜上的状态,作为固体润滑被膜不能说是良好的。另外,在干燥时间也变长的事例中,成为比较例的定位。

[0429] No.2-2和No.2-3均是乙醇相对于水100以体积比(体积/体积)计为6。前者是不含氨水的事例,后者是以0.5的比例调配有氨水的事例。均是涂布量在目标范围内,送风干燥和放置干燥均满足目标值。即,相当于本发明例(干燥OK)。No.2-3的干燥时间稍短而改善。由于氨水的含有影响,显示出挥发性多少良好地推移的可能性。

[0430] No.2-4是相对于No.2-3添加了少量碱性皂成分的事例。金属皂(硬脂酸Ca)和碱性皂(硬脂酸Na)以99:1的重量比例添加。干燥时间不逊色于No.2-3,为本发明例。

[0431] No.2-5是No.2-4的氨水加入了伯胺的甲胺的事例。具有与No.2-4相同水平的干燥性能,是本发明例。

[0432] 上述No.2-4和No.2-6~2-9是使工业用乙醇的比例相对于水体积100依次增加为6、10、25、25、43的事例。另外,这些事例相当于氨依次为0.5、1.0、1.0、无添加、2.0的事例。

[0433] 总之,按照No.2-4、2-5、2-7和2-8、2-9的顺序,无论是送风干燥还是放置干燥,干燥时间都依次变短。在该事例中示出:工业用乙醇越多,则干燥越快。它们均为本发明例(干燥OK)。

[0434] No.2-7的事例示出:即使没有氨,也能够仅以工业用乙醇的挥发能力进行干燥强化。根据No.2-4、2-5、2-6、2-8的例子,能够解释为氨对早期干燥带来良好的影响。

[0435] 另外,No.2-9的事例是醇与氨水之和相对于水体积为45的事例,意味着直至该范围为止,干燥也没有任何问题。

[0436] No.2-10~2-15的事例是研究溶剂相对于固体成分(固体润滑剂成分重量+粘合剂树脂总重量)的重量比的结果。需要说明的是,溶剂的重量是指假设比重1而将由水、醇和氨构成的溶剂的体积换算成重量变化的值。

[0437] No.2-10~No.2-11是相对于水体积100而工业用乙醇为25的研究事例。No.2~12~15是工业用乙醇为40的研究事例。关于溶剂相对于固体成分的重量比,前者的组是依次为0.7、30的事例。后者的组是依次为20、50、100、130的事例。

[0438] 溶剂相对于固体成分的重量比达到100时,能够满足本发明中作为目标的干燥时间,相当于本发明例(干燥OK)(No.2-11~2-14)。另一方面,在超过100且为130的事例的No.2-15中,在干燥时间中,放置干燥不能满足目标,成为本发明例(Δ :干燥时间脱离优选范围)。不能满足干燥时间的基准,但意味着满足本发明的基本结构。但是,润滑行为在实施例2中没有记载。

[0439] No.2-16~2-20是增加碱性皂成分时的研究结果。也是溶剂变得稍多的研究事例(溶剂的重量比为2.5),是醇的含量也多的事例。是金属皂与碱性皂的重量比依次为99:1、99:1、95:5、90:10、80:20的事例。进而,No.2-16和2-17的事例也是涂布量不同、前者为6g、后者为12g、后者的涂布量也稍微超过目标值 $0.1\text{g}/\text{mm}^2$ 的事例。

[0440] No.2-16和2-17对于送风干燥满足基准。但是,在放置干燥中,前者满足基准,后者

是无法满足基准的事例。有时后者的涂布量也涂布前者的2倍,推定为超过了干燥时间的基准。若涂布量超过规定值: $0.1\text{g}/\text{mm}^2$,则启示尤其在放置干燥中有时无法满足干燥时间的优选范围基准。前者相当于本发明例(干燥OK),后者相当于本发明例(Δ :干燥时间脱离优选范围)。这是因为,如果除去优选的干燥时间,则满足本申请规定的范围。

[0441] No.2-18是碱性皂的含有规定值的上限的事例。与No.2-15相比,干燥时间延长,但能够满足目标。相当于本发明例(干燥OK)。

[0442] 另一方面,No.2-19、2-20超过目标,碱性皂成分(硬脂酸Na)过多,溶剂的粘度增加,难以均匀地涂布。而且,即使涂布,干燥也过于花费时间,不能满足目标值。因此示出加入过多量的碱性皂是不好的。特别是No.2-20是超过干燥时间的优选范围的基准而变长、并且粘性过度上升、不能均匀地涂布、难以涂布的事例。No.2-20有不均、滴液性的干燥非常慢的地方,没有找到准确的干燥时间。因此,No.2-19、2-20相当于比较例。

[0443] No.2-21~2-26的事例是低级醇的一系列的研究。

[0444] No.2-21相当于甲醇的研究事例,No.2-22~2-24相当于异丙醇的研究事例,No.2-25相当于正丙醇的研究事例,No.2-26相当于异丁醇的研究事例。

[0445] No.2-22~2-24是还一并调查了固体润滑被膜(固体润滑被膜)的膜厚的影响的结果。

[0446] No.2-21~2-25是碳原子数为3以下的事例。使用甲醇、乙醇(No.2-2~2-20的事例)、异丙醇、正丙醇时,金属皂含量为规定量。同时示出,如果满足膜厚的目标值即 $0.1\text{g}/\text{mm}^2$ 以下,则能够满足干燥目标。No.2-21~2-23、No.2-25相当于本发明例(干燥OK)。

[0447] 另一方面,No.2-24是使用异丙醇、膜厚超过目标值的事例,是不满足干燥时间优选范围的目标值的事例。由于满足本发明的基本结构(省略实验数据),因此相当于本发明例(Δ :干燥时间脱离优选范围)。

[0448] No.2-26是碳原子数为4的异丁醇的事例。作为涂布以前的问题,在调配试剂时,金属皂没有很好地混入水系溶剂中,因此作为比较例。若碳原子数增加,则与水的固溶性能逐渐变差。由此,即使能够使金属皂均匀地分散溶解在异丁醇中,在将它们在水中展开而形成混合的状态,作为涂料考虑的情况下,也可以如下所述。即,推定异丁醇和金属皂溶解而成的物质没有很好地混入水主体的溶剂中。因此,在讨论干燥时间之前,未形成均匀的涂膜,因此定位为比较例。

[0449] No.2-27~2-33的事例是调查金属皂、碱性皂的种类和金属皂的粒径的影响的结果。No.2-27~2-29是硬脂酸Ca、硬脂酸Na的事例。No.2-30是硬脂酸Zn、油酸Na的事例。No.2-31是硬脂酸Mg、硬脂酸K的事例。No.2-32是褐煤酸Ca、12-羟基硬脂酸Na的例子, No.2-33是山萘酸Ca、月桂酸Na的事例。而且,调查了金属皂的细粒的影响。

[0450] 如No.2-29的事例所示,在金属皂的粒径为 $25\mu\text{m}$ 时,干燥时间超过规定而变长。但是,在其他事例的 $10\mu\text{m}$ 以下的粒径的情况下,满足干燥时间的优选范围的规定,能够进行早期干燥。即可知,若加入金属皂,则虽然有干燥被强化的倾向,但通过使粒径为 $10\mu\text{m}$ 以下,有能够满足干燥时间的目标的倾向。另外可知,对于金属皂、碱性皂的种类,在本发明的范围内也可以没有特别问题地应用。

[0451] No.2-29能够判定为本发明例(Δ :干燥时间脱离优选范围),No.2-27~2-34相当于本发明例(干燥OK)。

[0452] No.2-29相当于本发明例(△:干燥时间脱离优选范围)的理由如下。即,金属皂(硬脂酸Ca)为25 μm ,如上所述,油井管螺纹的纵壁状部分、入扣齿腹、负载齿腹的膜厚大多存在比金属皂的粒径小的区域。因此,还可以设想有时在润滑时无法始终保持膜的健全性以及长期的防锈性产生问题。

[0453] (实施例3:从润滑性来看的各条件的影响)

[0454] 本实施例3的研究组是通过在油井管螺纹的结构上涂布试剂并进行膜化,利用重锤钳试验调查润滑行为的结果来说明发明。

[0455] 重锤在紧固时施加总重量。另一方面,在放松时,为了使重锤载荷接近零,利用图5的桥式起重机20吊起,模拟松动。系统地准备各种条件的组合研究内容,以润滑行为、即M/B次数来判断可否。

[0456] 已经反映了实施例1中研究的内容,将金属皂成分事先分散地均匀溶解在低级醇中,使其均质地分散,制成试剂。

[0457] 关于利用重锤钳的润滑特性的判定基准,如上所述,对于套管尺寸而言,将3次以上的紧固放松判断为合格。对于管道尺寸而言,将5次以上的紧固放松判断为合格。另外,对于套管尺寸而言设为7"以上、对于管道而言以小于7"进行划分来判断。在API-5C5等螺纹试验标准中,相当于管道的材料在带有API-mod复合物的以往润滑要求特性中是否达到10次以上的M/B次数为基准。但是,对于固体润滑被膜而言,无法避免膜本身逐渐被磨削,因此具有次数减少倾向,因此在本申请中,将5次以上设定为合格范围。

[0458] 除了M/B次数以外,在放松后,完全松开,使销向上部退出。然后,在鼓风后观察销螺纹表面和套筒螺纹表面,直接目视确认有无烧伤。并且,确认转矩回转图,确认是否存在异常的点。判定方法如下。在M/B次数的紧固放松过程中,在螺纹不松开的情况下,判定为在该紧固放松时的次数下发生了烧伤,将紧固放松次数判定为前一次的次数。

[0459] 对于完全松开而能够观察表面的情况,在密封部分即使为轻度也发生烧伤的情况下进行NG这样的判断。然后,将紧固放松次数判定为在下一次的次数时发生烧伤,当场记录利用重锤钳的紧固次数,完成紧固放松试验。在不是密封部分而是螺纹部分的非常轻度烧伤的情况下,进行修复并直接继续试验。通过这样实施的紧固放松次数,以上述判定基准筛选好坏。

[0460] 将条件和结果示于表4~12中。表中的各参数中的符号“*”是指在规定以外。符号“**”是指超出优选范围。

[表4]

*: 在规定以外、**: 在优选范围以外

No.	钢种	OD (英寸)	WT (LPF)	螺纹种	溶剂(水以外的物质: 相对于水的体积100)				固体润滑剂(金属皂、碱性皂的试剂名称和各自的重量比) ※金属皂用括号记载尺寸				
					醇	氨水	其他	水和低级醇的体积和/全部溶剂体积和(%)	金属皂	碱性皂	其他	调配比-1 (金属皂/ 碱性皂) +全部固体 润滑剂 (%)	调配比-2 (金属皂+ 碱性皂)/ 全部固体 润滑剂 (%)
3-1	P110	7"	38#	JFELION	工业乙醇 : 15	氨水: 2	-	98.3	硬脂酸 Ca(5um)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-2	P110	7"	38#	JFELION	工业乙醇 : 15	氨水: 2	-	98.3	硬脂酸 Ca(1um)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-3	P110	7"	38#	JFELION	工业乙醇 : 15	氨水: 2	-	98.3	硬脂酸 Ca(10um)	**	-	100%	100%
3-4	P110	7"	38#	JFELION	工业乙醇 : 15	氨水: 2	-	98.3	硬脂酸 Ca(10um)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-5	P110	7"	38#	JFELION	工业乙醇 : 15	氨水: 2	-	98.3	硬脂酸 Ca(25-um**)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-6	P110	7"	38#	JFELION	工业乙醇 : 15	氨水: 2	-	98.3	硬脂酸 Ca(25-um**)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-7	P110	7"	38#	JFELION	工业乙醇 : 15	氨水: 2	-	98.3	硬脂酸 Ca(25-um**)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-8	P110	7"	38#	JFELION	工业乙醇 : 15	氨水: 2	-	98.3	硬脂酸 Ca(25-um**)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-9	P110	7"	38#	JFELION	工业乙醇 : 25	氨水: 2	-	98.4	硬脂酸 Ca(5um)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-10	P110	7"	38#	JFELION	工业乙醇 : 25	氨水: 2	-	98.4	硬脂酸 Ca(5um)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-11	P110	7"	38#	JFELION	工业乙醇 : 10	氨水: 1	-	99.1	硬脂酸 Ca(5um)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-12	P110	7"	38#	JFELION	工业乙醇 : 10	氨水: 1	-	99.1	硬脂酸 Ca(5um)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-13	Q125	9-5/8"	53.5#	JFELION	工业乙醇 : 35	氨水: 1	-	99.3	硬脂酸 Ca(5um)	硬脂酸Na	-	98%	100%
3-14	Q125	9-5/8"	53.5#	JFELION	工业乙醇 : 35	氨水: 1	-	99.3	硬脂酸 Ca(5um)	硬脂酸Na	-	98%	100%
3-15	Q125	9-5/8"	53.5#	JFELION	工业乙醇 : 35	氨水: 1	-	99.3	硬脂酸 Ca(5um)	硬脂酸Na	-	98%	100%
3-16	Q125	9-5/8"	53.5#	JFELION	工业乙醇 : 45	氨水: 1	-	99.3	硬脂酸 Ca(5um)	硬脂酸Na	-	98%	100%
3-17	Q125	9-5/8"	53.5#	JFELION	工业乙醇 : 60*	氨水: 1	-	99.3	硬脂酸 Ca(5um)	硬脂酸Na	-	98%	100%

[0461]

[表5]

*: 在规定以外、**: 在优选范围以外

No.	粘合剂树脂			闪点	调配比		粘性	涂布方法	涂布量	膜厚
	粘合剂树脂(将丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯类单体的重量设为100时的调配比)	除此以外	粘合剂树脂中的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯类单体所占的比例(重量%)		溶剂(设为比重1进行重量变换)/(固体润滑剂+粘合剂树脂)	固体润滑剂/粘合剂树脂				
3-1	苯乙烯-丙烯酸的共聚物(500:100)	-	100%	70C	2.0	0.15	400mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.08g/mm2	在螺纹的牙顶部分为20μm
3-2		-	100%	70C	2.0	0.15	400mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.08g/mm2	在螺纹的牙顶部分为20μm
3-3		-	100%	70C	2.0	0.15	400mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.08g/mm2	在螺纹的牙顶部分为20μm
3-4		-	100%	70C	2.0	0.15	400mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.08g/mm2	在螺纹的牙顶部分为20μm
3-5		-	100%	70C	2.0	0.15	400mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.08g/mm2	在螺纹的牙顶部分为20μm
3-6		-	100%	70C	2.0	0.15	400mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.19g/mm2	在螺纹的牙顶部分为50μm
3-7		-	100%	70C	2.0	0.15	400mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.38g/mm2	在螺纹的牙顶部分为100μm
3-8		-	100%	70C	2.0	0.15	400mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.58g/mm2	在螺纹的牙顶部分为180μm**
3-9		-	100%	70C	2.0	0.15	400mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.08g/mm2	(未测定) 膜厚为与上述No. 2-1、2-2相同水平
3-10		-	100%	70C	2.0	0.15	400mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.08g/mm2	(未测定) 膜厚为与上述No. 2-1、2-2接近的水平, 但静置干燥后有些许偏差
3-11		水溶性酚醛树脂(11重量份)	-	90%	85C	1.8	0.12	650mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.11g/mm2
3-12	水溶性酚醛树脂(35重量份)	-	74%*	80C	1.8	0.12	1300mPa·秒**	一边旋转一边刷毛涂布	0.11g/mm2	在螺纹的牙顶部分以25μm目标进行涂布, 但不能以干燥状态定义
3-13	乙酸乙烯酯-丙烯酸丁酯、聚乙烯聚合物(420:100:75)	-	100%	65C	2.8	1.5**	1000mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.1g/mm2	在螺纹的牙顶部分为35μm
3-14		-	100%	65C	3.5	1.0	1000mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.1g/mm2	在螺纹的牙顶部分为35μm
3-15		-	100%	65C	3.5	1.0	1000mPa·秒	静置不改变管位置, 通过手工涂布均匀涂布	0.1g/mm2	(未测定) 接近上述但具有偏差
3-16		-	100%	60C	3.5	1.0	1000mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.15g/mm2	在螺纹的牙顶部分为35μm
3-17		-	100%	40C**	6.0	1.0	1000mPa·秒	静置不改变管位置, 通过手工涂布均匀涂布	0.1g/mm2	(未测定) 接近上述No. 2-7, 但膜厚有偏差

[0462]

[表6]

*: 在规定以外、**: 在优选范围以外

[0463]

No.	铅笔硬度	大气放置时间或强制干燥	进行涂布的螺纹面	单面涂布时的另一面的膜信息	重锤钳的载荷条件	M/B次数	M/B次数的合格与否	备注
3-1	3B	一边进行管旋转，一边送风干燥：3分钟	销螺纹	套筒螺纹：铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想3根连接)	≥10次 (在10次停止)	合格	本发明例
3-2	3B	一边进行管旋转，一边送风干燥：1分钟20秒	销螺纹	套筒螺纹：铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想3根连接)	≥10次 (在10次停止)	合格	本发明例
3-3	3B	一边进行管旋转，一边送风干燥：5分钟	销螺纹	套筒螺纹：铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想3根连接)	3次	合格	本发明例
3-4	3B	一边进行管旋转，一边送风干燥：5分钟	销螺纹	套筒螺纹：铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想3根连接)	8次 7次	合格	本发明例
3-5	3B	一边进行管旋转，一边送风干燥：7分钟**	销螺纹	套筒螺纹：铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想3根连接)	2次 3次	不合格	比较例
3-6	3B	一边进行管旋转，一边送风干燥：23分钟**	销螺纹	套筒螺纹：铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想3根连接)	6次 7次	合格	本发明例
3-7	3B	一边进行管旋转，一边送风干燥：8分钟**	销螺纹	套筒螺纹：铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想3根连接)	3次	合格	本发明例
3-8	3B	一边进行管旋转，一边送风干燥：13分钟**	销螺纹	套筒螺纹：铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想3根连接)	2次* 3次	不合格	比较例
3-9	3B	一边进行管旋转，一边在该状态下等待干燥：15分钟	销螺纹	套筒螺纹：铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想3根连接)	≥10次 (在10次停止)	合格	本发明例
3-10	3B	静置干燥20分钟(8点钟~4点钟位置)	销螺纹	套筒螺纹：铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想3根连接)	5次	合格	本发明例
3-11	3B	即使送风干燥1小时，也为半湿润的粘性液体状** 因此，干燥后实施Make/break试验	销螺纹	套筒螺纹：铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想3根连接)	3次	合格	本发明例
3-12	半湿润状且不能定义	即使送风干燥，等待一晚，一部分也为粘性液体状*	销螺纹	为半湿润膜，因此不能进行润滑试验*				比较例
3-13	2B	一边进行管旋转，一边送风干燥：2.5分钟	销螺纹	套筒螺纹：铅笔硬度3H的固体润滑膜A	3吨(设想3根连接)	3次	合格	本发明例
3-14	2B	一边进行管旋转，一边送风干燥：2.5分钟	销螺纹	套筒螺纹：铅笔硬度3H的固体润滑膜A	3吨(设想3根连接)	≥5次 (在5次停止)	合格	本发明例
3-15	2B	静置干燥20分钟(8点钟~4点钟位置)	销螺纹	套筒螺纹：铅笔硬度3H的固体润滑膜A	3吨(设想3根连接)	4次	合格	本发明例
3-16	2B	静置干燥20分钟(8点钟~4点钟位置)	销螺纹	套筒螺纹：铅笔硬度3H的固体润滑膜A	3吨(设想3根连接)	3次	合格	本发明例
3-17	2B	静置干燥12分钟(8点钟~4点钟位置)	销螺纹	套筒螺纹：铅笔硬度3H的固体润滑膜A	3吨(设想3根连接)	5次 1次* 2次*	不合格	比较例

[表7]

*: 在规定以外、**: 在优选范围以外

No.	钢种	OD (英寸)	WT (LPF)	螺纹种	溶剂(水以外的物质: 相对于水的体积100)				固体润滑剂(金属皂、碱性皂的试剂名称和各自的重量比) ※金属皂用括号记载尺寸				
					醇	氨水	其他	水和低浓醇的体积和/全部溶剂体积和(%)	金属皂	碱性皂	其他	调配比-1 (金属皂/ (金属皂+ 碱性皂)/ 全部固体 润滑剂 (%))	调配比-2 (金属皂+ 碱性皂)/ 全部固体 润滑剂 (%)
3-18	HP2-13CR-110	9-5/8"	43.5#	JFELION	工业乙醇: 10	-	-	100	硬脂酸 Ca/Zn(10um) (St-Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-19	HP2-13CR-110	9-5/8"	43.5#	JFELION	工业乙醇: 9.5	-	-	99.0	硬脂酸 Ca/Zn(10um) (St-Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-20	HP2-13CR-110	9-5/8"	43.5#	JFELION	工业乙醇: 1	氨水 1	-	99.0	硬脂酸 Ca/Zn(10um) (St-Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-21	HP2-13CR-110	9-5/8"	43.5#	JFELION	工业乙醇: 5	氨水 2	-	98.1	硬脂酸 Ca/Zn(10um) (St-Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-22	HP2-13CR-110	9-5/8"	43.5#	JFELION	工业乙醇: 5	氨水 2	-	98.1	硬脂酸 Ca/Zn(10um) (St-Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸Na	石墨	99%	95%
3-23	HP2-13CR-110	9-5/8"	43.5#	JFELION	工业乙醇: 5	氨水 2	-	98.1	硬脂酸 Ca/Zn(10um) (St-Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸Na	石墨	99%	85%*
3-24	HP2-13CR-110	9-5/8"	43.5#	JFELION	工业乙醇: 5	氨水 2	-	98.1	硬脂酸 Ca/Zn(10um) (St-Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸Na	BN	99%	95%
3-25	HP2-13CR-110	9-5/8"	43.5#	JFELION	工业乙醇: 10	氨水: 1	-	99.1	硬脂酸 Ca/Zn(10um) (St-Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-26	HP2-13CR-110	9-5/8"	43.5#	JFELION	工业乙醇: 10	氨水: 2	-	98.2	硬脂酸 Ca/Zn(10um) (St-Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-27	HP2-13CR-110	9-5/8"	43.5#	JFELION	工业乙醇: 10	氨水: 2	-	98.2	硬脂酸 Ca/Zn(10um) (St-Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-28	HP2-13CR-110	9-5/8"	43.5#	JFELION	工业乙醇: 10	氨水: 2	-	98.2	硬脂酸 Ca/Zn(10um): 99 (St-Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸 Na: 1	-	99%	100%
3-29	HP2-13CR-110	9-5/8"	43.5#	JFELION	工业乙醇: 10	氨水: 2	-	98.2	硬脂酸 Ca/Zn(10um): 99 (St-Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸 Na: 1	-	99%	100%
3-30	HP2-13CR-110	9-5/8"	43.5#	JFELION	工业乙醇: 10	氨水: 2	-	98.2	硬脂酸 Ca/Zn(10um): 99 (St-Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸 Na: 1	-	99%	100%
3-31	HP2-13CR-110	9-5/8"	43.5#	JFELION	工业乙醇: 10	氨水: 2	-	98.2	硬脂酸 Ca/Zn(10um): 99 (St-Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸 Na: 1	-	99%	100%
3-32	HP2-13CR-110	9-5/8"	43.5#	JFELION	工业乙醇: 10	氨水: 2	-	98.2	硬脂酸 Ca/Zn(10um): 99 (St-Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸 Na: 1	-	99%	100%
3-33	HP2-13CR-110	9-5/8"	43.5#	JFELION	工业乙醇: 14	-	DMSO: 6	95.0	硬脂酸 Ca/Zn(10um) (St-Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-34	HP2-13CR-110	9-5/8"	43.5#	JFELION	工业乙醇: 10	氨水 2	DMSO: 12	88.7*	硬脂酸 Ca/Zn(10um) (St-Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸Na	-	99%	100%

[0464]

[表8]

*: 在规定以外, **: 在优选范围以外

No.	粘合剂树脂			闪点	调配比		粘性	涂布方法	涂布量	膜厚	
	粘合剂树脂(将丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯类单体的重量设为100时的调配比)	除此以外	粘合剂树脂中的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯类单体所占的比例(重量%)		溶剂(设为比重1进行重量变换)/(固体润滑剂+粘合剂树脂)	固体润滑剂/粘合剂树脂					
3-18		-	100%	不燃	1.5	0.2	600mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.25g/mm2	在螺纹的牙顶部分为25μm	
3-19		-	100%	不燃	1.5	0.2	600mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.25g/mm2	在螺纹的牙顶部分为25μm	
3-20		-	100%	不燃	1.5	0.2	600mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.25g/mm2	在螺纹的牙顶部分为25μm	
3-21		-	100%	不燃	1.5	0.2	600mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.25g/mm2	在螺纹的牙顶部分为25μm	
3-22		-	100%	不燃	1.5	0.2	600mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.12g/mm2	在螺纹的牙顶部分为25μm	
3-23		-	100%	不燃	1.5	0.2	600mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.12g/mm2	在螺纹的牙顶部分为25μm	
3-24		-	100%	不燃	1.5	0.2	600mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.12g/mm2	在螺纹的牙顶部分为25μm	
3-25		-	100%	不燃	1.5	0.2	600mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.06g/mm2	在螺纹的牙顶部分为15μm	
3-26	乙烯-甲基丙烯酸共聚树脂(30:100) ※(其中, 此处的乙烯是指使用环氧乙烷与环氧丙烷的无规共聚物而聚合于甲基丙烯酸的乙烯的重量份)	-	100%	不燃	1.5	0.2	600mPa·秒	静置不改变管位置, 通过手工涂布均匀涂布	0.06g/mm2	(未测定) 接近上述但具有偏差	
3-27		-	100%	不燃	1.5	0.2	600mPa·秒	静置不改变管位置, 通过手工涂布均匀涂布	0.06g/mm2	(未测定) 接近上述但具有偏差	
3-28			100%	不燃	100	0.6	600mPa·秒	重复多次旋转涂布和一边进行管旋转一边暖风干燥5分钟进行制膜	0.10g/mm2	在螺纹的牙顶部分为20μm	
3-29			100%	不燃	150**	5.0**	600mPa·秒	重复多次旋转涂布和一边进行管旋转一边暖风干燥5分钟进行制膜	0.12g/mm2	在螺纹的牙顶部分为25μm	
3-30			100%	不燃	0.7	0.1	600mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.08g/mm2	在螺纹的牙顶部分为18μm	
3-31			100%	不燃	0.5**	0.08**	600mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.09g/mm2	在螺纹的牙顶部分为20μm	
3-32			100%	不燃	0.6**	1.1**	600mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.08g/mm2	在螺纹的牙顶部分为18μm	
3-33			-	100%	不燃	1.5	0.2	500mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.06g/mm2	在螺纹的牙顶部分为15μm
3-34			-	100%	不燃	1.5	0.2	340mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.06g/mm2	在螺纹的牙顶部分为15μm

[0465]

[表9]

*: 在规定以外、**: 在优选范围以外

No.	铅笔硬度	大气放置时间或强制干燥	进行涂布的螺纹面	单面涂布时的另一面的膜信息	重锤钳的载荷条件	M/B次数	M/B次数的合格与否	备注
3-18	4B	一边进行管旋转, 一边用干燥器进行超过100℃的暖风干燥: 3分钟(※送风干燥25分钟)	销螺纹	套筒螺纹: 铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想不足3根的长度连接)	1次*	不合格	比较例
3-19	4B	一边进行管旋转, 一边送风干燥: 5分钟	销螺纹	套筒螺纹: 铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想不足3根的长度连接)	≥10次(在10次停止)	合格	本发明例
3-20	4B	一边进行管旋转, 一边送风干燥: 4分钟	销螺纹	套筒螺纹: 铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想不足3根的长度连接)	≥10次(在10次停止)	合格	本发明例
3-21	4B	一边进行管旋转, 一边送风干燥: 3分钟	销螺纹	套筒螺纹: 铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想不足3根的长度连接)	≥10次(在10次停止)	合格	本发明例
3-22	4B	一边进行管旋转, 一边送风干燥: 3分钟	销螺纹	套筒螺纹: 铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想不足3根的长度连接)	≥7次(在7次停止)	合格	本发明例
3-23	4B	一边进行管旋转, 一边送风干燥: 3分钟	销螺纹	套筒螺纹: 铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想不足3根的长度连接)	1次	不合格	比较例
3-24	4B	一边进行管旋转, 一边送风干燥: 3分钟	销螺纹	套筒螺纹: 铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想不足3根的长度连接)	≥5次(在5次停止)	合格	本发明例
3-25	4B	一边进行管旋转, 一边送风干燥: 2.5分钟	销螺纹	套筒螺纹: 铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想不足3根的长度连接)	≥10次(在10次停止)	合格	本发明例
3-26	4B	静置干燥25分钟(8点钟~4点钟位置)完全干燥(无半湿润部分)	销螺纹	套筒螺纹: 铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想不足3根的长度连接)	6次	合格	本发明例
3-27	4B	静置干燥25分钟(8点钟~4点钟位置)但是, 在5~7点钟位置残留半湿润的部分	销螺纹	套筒螺纹: 铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想不足3根的长度连接)	3次	合格	本发明例
3-28	4B	重复多次旋转涂布和一边进行管旋转一边暖风干燥5分钟进行制膜	销螺纹	套筒螺纹: 铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想不足3根的长度连接)	6次	合格	本发明例
3-29	4B	重复多次旋转涂布和一边进行管旋转一边暖风干燥5分钟进行制膜	销螺纹	套筒螺纹: 铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想不足3根的长度连接)	3次	合格	本发明例
3-30	4B	一边进行管旋转, 一边送风干燥: 1.5分钟	销螺纹	套筒螺纹: 铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想不足3根的长度连接)	≥10次(在10次停止)	合格	本发明例
3-31	4B	一边进行管旋转, 一边送风干燥: 1.2分钟	销螺纹	套筒螺纹: 铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想不足3根的长度连接)	3次	合格	本发明例
3-32	4B	一边进行管旋转, 一边送风干燥: 1.5分钟	销螺纹	套筒螺纹: 铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想不足3根的长度连接)	4次	合格	本发明例
3-33	4B	一边进行管旋转一边进行送风干燥下5分钟未干燥, 热风的话能够在10分钟干燥。大气放置下不能在30分钟干燥。 **	销螺纹	套筒螺纹: 铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想不足3根的长度连接)	3次	合格	本发明例
3-34	4B	无论是大气放置干燥还是送风干燥(也包括热风)都不干燥。在约200℃的热处理下, 能够膜化, 但有时粘性低, 在烧成处理中, 发生滴液, 未形成均匀的膜。 *	销螺纹	套筒螺纹: 铅笔硬度3H的固体润滑膜A	2吨(设想不足3根的长度连接)	2次	不合格	比较例

[0466]

[0467]

[表10]

*: 在规定以外、**: 在优选范围以外

No.	钢种	OD (英寸)	WT (LPF)	螺纹种	溶剂(水以外的物质: 相对于水的体积100)				固体润滑剂(金属皂、碱性皂的试剂名称和各自的重量比) ※金属皂用括号号记载尺寸				
					醇	氨水	其他	水和低级醇的体积和/全部溶剂体积和(%)	金属皂	碱性皂	其他	调配比-1 (金属皂/ 碱性皂) (%)	调配比-2 (金属皂+ 碱性皂)/ 全部固体 润滑剂 (%)
3-35	T95	5.5"	23#	JFELION	工业乙醇: 15	氨水: 1	-	99.1	硬脂酸 Ca/Zn(10um):_(St- Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-36	T95	5.5"	23#	JFELION	工业乙醇: 15	氨水: 1	-	99.1	硬脂酸 Ca/Zn(10um):_(St- Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-37	T95	5.5"	23#	JFELION	工业乙醇: 15	氨水: 1	-	99.1	硬脂酸 Ca/Zn(10um):_(St- Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-38	T95	5.5"	23#	JFELION	工业乙醇: 15	氨水: 1	-	99.1	硬脂酸Zn(5um)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-39	T95	5.5"	23#	JFELION	工业乙醇: 15	氨水: 1	-	99.1	硬脂酸Ba(5um)	硬脂酸Na	-	99%	100%
3-40	T95	3.5	9.2#	JFEBEAR	工业乙醇: 10	氨水: 1	-	99.1	硬脂酸 Ca/Zn(10um):_(St- Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸Na	-	97%	100%
3-41	T95	3.5	9.2#	JFEBEAR	工业乙醇: 10	氨水: 1	-	99.1	硬脂酸 Ca/Zn(10um):_(St- Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸N	-	97%	100%
3-42	T95	3.5	9.2#	JFEBEAR	工业乙醇: 10	氨水: 1	-	99.1	硬脂酸 Ca/Zn(10um):_(St- Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸Na	-	97%	100%
3-43	T95	3.5	9.2#	JFEBEAR	工业乙醇: 10	氨水: 1	-	99.1	硬脂酸 Ca/Zn(10um):_(St- Ca:St-Zn=1:1)	硬脂酸Na	-	97%	100%

[0468]

[表11]

*: 在规定以外、**: 在优选范围以外

No.	粘合剂树脂			闪点	调配比		粘性	涂布方法	涂布量	膜厚
	粘合剂树脂(将丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯类单体的重量设为100时的调配比)	除此以外	粘合剂树脂中丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯类单体所占的比例(重量%)		溶剂(设为比重1进行变换)/ (固体润滑剂+粘合剂树脂)	固体润滑剂/粘合剂树脂				
3-35		-	100%	不燃	7.6	0.3	350mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.08g/mm2	在螺纹的牙顶部分为25μm
3-36		-	100%	不燃	7.6	0.3	350mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.08g/mm2	在螺纹的牙顶部分为25μm
3-37		-	100%	不燃	7.6	0.3	350mPa·秒	静置不改变管位置, 通过手工涂布均匀涂布	0.08g/mm2	在螺纹的牙顶部分为25μm
3-38	双丙酮丙烷酐(DAAD; 一种丙烯酸酯)和二甲基甲烷二异氰酸酯的聚合物(MDI; 氨基甲酸酯化合物)(100:40)	-	100%	不燃	7.6	0.3	350mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.11g/mm2	在螺纹的牙顶部分为30μm
3-39		-	100%	不燃	7.6	0.3	350mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.13g/mm2	在螺纹的牙顶部分为30μm
3-40		-	100%	不燃	3.5	0.2	740mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.08g/mm2	在螺纹的牙顶部分为25μm
3-41		-	100%	不燃	3.5	0.2	740mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.08g/mm2	在螺纹的牙顶部分为25μm
3-42	丙烯酸和聚乙酸乙烯酯的共聚物(100:30)	-	100%	不燃	3.5	0.2	740mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.08g/mm2	在螺纹的牙顶部分为25μm
3-43		-	100%	不燃	3.5	0.2	740mPa·秒	一边旋转一边刷毛涂布	0.08g/mm2	在螺纹的牙顶部分为25μm

[0469]

[表12]

*: 在规定以外、**: 在优选范围以外

No.	铅笔硬度	大气放置时间或强制干燥	进行涂布的螺纹面	单面涂布时的另一面的膜信息	重锤钳的载荷条件	M/B次数	M/B次数的合格与否	备注
3-35	B	一边进行管旋转, 一边送风干燥: 1分钟	销螺纹	套筒螺纹: 铅笔硬度3H的固体润滑膜A	1吨(设想不足3根)	≥10次 (在10次停止)	合格	本发明例
3-36	B	静置干燥15分钟(8点钟~4点钟位置)	销螺纹	套筒螺纹: 铅笔硬度3H的固体润滑膜A	1吨(设想不足3根)	≥10次 (在10次停止)	合格	本发明例
3-37	B	静置干燥23分钟(8点钟~4点钟位置)	销螺纹	套筒螺纹: 铅笔硬度3H的固体润滑膜A	1吨(设想不足3根)	9次	合格	本发明例
3-38	B	一边进行管旋转, 一边送风干燥: 1分钟	销螺纹	套筒螺纹: 铅笔硬度3H的固体润滑膜A	1吨(设想不足3根)	8次	合格	本发明例
3-39	B	一边进行管旋转, 一边送风干燥: 1分钟	销螺纹	套筒螺纹: 铅笔硬度3H的固体润滑膜A	1吨(设想不足3根)	9次	合格	本发明例
3-40	B	一边进行管旋转, 一边送风干燥: 1.5分钟	销螺纹	套筒螺纹: 铅笔硬度3H的固体润滑膜A	500kg(设想3根的连接)	≥10次 (在10次停止)	合格	本发明例
3-41	B	一边进行管旋转, 一边送风干燥: 1.5分钟	销螺纹	套筒螺纹: 仅磷酸Mn处理膜	500kg(设想3根的连接)	3次	合格	本发明例
3-42	B	一边进行管旋转, 一边送风干燥: 1.5分钟(销螺纹、套筒螺纹均是)	销螺纹、套筒螺纹均有	← 与销螺纹相同	500kg(设想3根的连接)	5次	合格	本发明例
3-43	B	一边进行管旋转, 一边送风干燥: 2.5分钟	套筒螺纹	在销螺纹形成铅笔硬度3H的固体润滑膜A	500kg(设想3根的连接)	≥10次 (在10次停止)	合格	本发明例

[0470] 在表中,大量出现的“铅笔硬度3H的固体润滑被膜A”如下所述。即,在碳钢的情况下,在磷酸Mn化学转化处理膜、不锈钢系材料的情况下,在形成Cu-Sn电镀膜(Sn:45-47%)的基底层的基础上,形成固体润滑被膜。这种情况下,成为可视为由粘合剂树脂:聚酰胺酰亚胺膜、固体润滑剂:PTFE和微量MoS₂(1-3%)大致均匀地分散的结构。而且,是指固体润滑被膜的膜厚为50μm-80μm。膜厚设为螺纹牙的膜厚的测定值。包括铅笔硬度为3H在内,是指共

通且相同的固体润滑被膜。需要说明的是,螺纹牙的各个部分的膜厚的分布如下。即油井管螺纹的螺纹设计采用倒钩型结构。因此,虽然想办法涂布试剂而以均质膜厚为目标,但负载齿腹部、入扣齿腹部的螺纹牙无法避免纵壁部分的膜厚减少的倾向。但是,通过对固体润滑被膜的制膜进行研究,以相对于螺纹牙的膜厚测定值在纵壁部分也能够确保一半以上的膜厚的方式制膜。

[0471] No.3-1~3-12中,对于材料等级、碳钢:P110材料、7"38#的JFELION™螺纹,作为试剂,设为苯乙烯-丙烯酸的共聚物(将丙烯酸酯类设为100重量份时,苯乙烯为500重量份)。而且,是将其形成于销螺纹侧的事例。另外,套筒螺纹侧是形成有上述“铅笔硬度3H的固体润滑被膜A”的条件。在该情况下的基底上形成有磷酸Mn化学转化处理膜。实施使用了与3根连接时的紧固相当的重锤2吨的紧固放松试验,进行可否判断。

[0472] No.3-1~3-8的事例中,相对于水体积100,以工业用乙醇为15、氨水为2的比例构成溶剂。它们的调配比也是共通的,在规定的范围内以相同的条件进行调配。是金属皂的尺寸、碱性皂的有无、膜厚的条件不同的研究事例。No.3-1~3-4是金属皂(硬脂酸Ca)的粒径尺寸分别为5 μm 、1 μm 、10 μm (仅该例不含有碱性皂)、10 μm 的事例。No.3-1、2、4在利用重锤钳的M/B次数为10次以上(在10次停止)时,显示出良好的润滑行为,相当于本发明例。No.3-3的M/B次数止步于3次,相当于本发明例。但是,与含有碱性皂成分的No.3-1、2、4相比,No.3-3的润滑特性劣化。示出碱性皂的添加对润滑改善有效。

[0473] No.3-5~3-8的金属皂的尺寸均为25 μm 。但是,是固体润滑被膜的膜厚依次为20 μm 、50 μm 、100 μm 、180 μm 的事例。另外,这些事例是干燥时间依次为送风干燥7分钟、送风干燥23分钟、热风干燥8分钟、热风干燥10分钟的事例。No.3-7、3-8是使用热风鼓风机(输出功率1000W)的干燥。

[0474] 总之,与No.3-1~3-4相比,有变长的倾向。认为该变化受到固体润滑膜变大这一点和金属皂的粒径的影响。金属皂的粒径小而分散时,表面积增加,并且膜内的干燥点增加。作为其结果,能够期待干燥加速。但是,在这些事例中,能够通过尺寸较大时无法期待该情况、以及因膜厚的影响而使干燥所需的体积增加来进行说明。

[0475] No.3-5是膜厚20 μm 的事例,是金属皂的尺寸相对于膜厚较大的事例。它们是在金属皂大于膜厚时存在难以保持膜的健全性的部位而从该部分被破坏而发生烧伤的事例。No.3-6(膜厚50 μm)的M/B次数为6次或7次,相当于发明例。No.3-7、3-8调查了膜厚影响。前者在膜厚为100 μm 时能够满足M/B次数,但后者在膜厚为180 μm 时有时出现M/B次数在一部分样品中不满足基准的3次的情况。即示出:如果膜厚超过100 μm ,则有时润滑性能劣化。

[0476] No.3-9、10是改变干燥方法进行的比较研究事例。将它们与No.3-1进行比较来说明。上述No.3-1是M/B次数能够进行10次以上(在10次停止)的事例。No.3-9在一边使管旋转一边用刷毛涂布1次之前相同。但是,在直接仅使销螺纹管旋转而在大气中干燥的事例中,是15分钟干燥的事例。在No.3-10中,在旋转涂布后,在停止旋转而静置的状态下进行干燥,是额外花费干燥时间的事例。

[0477] 需要说明的是,如上所述,干燥的判断在8点钟至4点钟位置的管的上侧实施。能够进行该判断是因为,涂膜的下部有时已经膜化,这能够通过8点钟至4点钟位置的干燥来推定。另外,这是因为,这种情况下,存在积液的5点钟~7点钟位置也是除了涂膜下部以外表面干燥但还未完全干燥至中间的状态,因此能够视为耐腐蚀性没有问题。润滑行为如该例

所示,与No.3-1、3-9相比,虽然稍差但为合格范围,润滑可以视为处于优良的范围,可视为本发明例。其理由是,试剂的粘度小,相应地流动性高,在涂布结束时未完全干燥的涂料与存在液体沿着螺纹牙移动(滴液)的事实相关。5点钟~7点钟的位置虽然被视为表面干燥但未完全干燥至中间的部分的影响,但为合格范围。

[0478] No.3-11~3-12的事例是在粘合剂树脂中含有丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯类以外的粘合剂树脂成分以外的物质的情况下的研究事例。是将甲基丙烯酸酯类以外的粘合剂树脂成分设为100重量份时分别调配11重量份、35重量份的水溶性酚醛树脂的事例。前者相当于本发明例,后者为超过标准上限而调配的事例,相当于比较例。

[0479] 如果以在全部粘合剂树脂中含有丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯类以外的粘合剂树脂的重量比例表示,则是依次为90%、74%(※小于标准90%)的事例。前者是M/B次数满足规定的发明例。前者是溶剂/(固体润滑剂+粘合剂树脂)的调配比为1.8、固体润滑剂/粘合剂树脂的重量比为0.12、粘性为650mPa·秒的事例。后者是依次为1.8、0.12、1300mPa·秒的事例。

[0480] 另一方面,后者虽然以25 μ m为目标涂布了固体润滑被膜,但未达到完全干燥。而且,涂布后即使等待一晚也不干燥,为半湿润状态,无法进行紧固放松试验,因此判断为比较例。

[0481] No.3-13~3-17的事例中,对于材料等级、碳钢:Q125材料,9-5/8"53.5#的JFELION™螺纹,作为试剂,为乙酸乙烯酯-丙烯酸丁酯、聚乙烯聚合物(420:100:75)。是将其形成于外螺纹侧的事例。另外,套筒螺纹侧是形成有上述“铅笔硬度3H的固体润滑被膜A”的条件。而且,在该条件的基底形成有磷酸Mn化学转化处理膜。实施使用了与3根连接时的紧固相当的重锤3吨的紧固放松试验,进行可否判断。是增加低级醇(乙醇)的添加、提高挥发性、强化干燥的研究事例。

[0482] 依次是溶剂相对于水100而工业用乙醇为35、35、35、45、60的事例。另外,涂布方法依次为旋转涂布/送风干燥、旋转涂布/送风干燥、静置涂布(手工涂布)/静置干燥、旋转涂布/静置干燥、静置涂布(手工涂布)/静置干燥的事例。

[0483] 仅是超过标准上限45而含有60的低级醇的No.3-17不满足紧固放松次数的基准。如果利用重锤钳进行紧固放松试验,则如5次、1次、2次那样,虽然为合格水平,但总体上M/B次数差。因此,作为比较例。这启示了存在过度早期干燥而无法实现膜厚的均匀性的情况。另外,如果设想闪点为40°C、在井场进行涂布,则存在爆炸等事故的危险性,因此在这一点上也能够判定为不合格。

[0484] 除此以外的事例中M/B次数满足合格标准基准。No.3-13的M/B次数止步于下限的3次,推定是因为固体润滑剂/粘合剂树脂超过了优选范围的1.0。在配合有大量固体润滑剂的固体润滑膜的情况下,推测起因于膜的健全性稍差。另外,根据No.3-15~17的研究例,手工涂布和/或静置干燥(无送风)的事例有M/B次数稍差的倾向。设想起因于在干燥中存在用于使未干燥的试剂一边逐渐流落到6点钟位置一边膜化的膜厚不均。

[0485] No.3-18~34的事例中,对于材料等级、马氏体系不锈钢HP2-13CR-110(13Cr-5Ni-2Mo系)、尺寸:9-5/8"43.5#的JFELION™螺纹,作为试剂,为乙烯-甲基丙烯酸共聚树脂。其中,这里的乙烯是以环氧乙烷与环氧丙烷的无规共聚物为基础,是用聚合的乙烯-甲基丙烯酸形成于外螺纹侧的事例。套筒螺纹侧在形成有“铅笔硬度3H的固体润滑被膜A”的条件下

在其基底上形成有Cu-Sn二元系电镀指示膜。实施使用了重锤2吨的紧固放松试验来进行可否判断,是施加了与实际井中的不足3根的连接时的紧固相当的重量条件。

[0486] No.3-19~22、3-24~33中,利用重锤钳的紧固放松试验中的紧固放松次数处于合格范围,相当于本发明例。No.3-18、23、34相当于比较例。

[0487] No.3-18~3-21的事例是调查低级醇的含有比例的下限的实施例组。No.3-18是没有添加醇的纯粹只有水的溶剂的例子。而且,用100°C的暖风进行干燥,特别是没有干燥时间显著长的情况。但是,利用重锤钳的紧固放松试验仅1次就判定为不合格,是比较例的定位。由于溶剂仅为水,因此固体润滑剂的主要成分的金属皂具有拒水性。这也可以认为与下述有关:由于不能良好地均质分散,因此即使在成为固体润滑膜的阶段,膜质也不均质。

[0488] No.3-19~21是工业用乙醇依次为0.5、1、5的事例。由No.3-19(工业用乙醇:0.5)可以确认M/B次数为合格范围。

[0489] No.3-22~24是含有金属皂、碱性皂以外的第三固体润滑剂时的研究事例,依次是加入石墨、石墨、BN的事例。在规定范围内调整的No.3-22、24的M/B次数为合格范围,相当于本发明例。No.3-23是含有大量第三固体润滑剂(在此为石墨)、且金属皂和碱性皂不满相对于全部固体润滑剂的重量%的规定的规定的事例。这些事例中,M/B次数不满足合格基准、为NG,相当于比较例。实际上,石墨沿着螺纹牙的槽形成超过20mm以上的带状生成物,这成为烧伤的原因。

[0490] No.3-25~27的事例是溶剂、粘合剂树脂、固体润滑剂共通而改变涂布方法、干燥方法使固体润滑被膜完全干燥的事例以及一部分残留半干燥部分的情况下的比较研究事例。No.3-25是一边使管旋转一边用刷毛涂布进行涂布,接着另一边使其旋转一边进行送风干燥的事例。在完全干燥的膜中,利用重锤钳的M/B次数为合格,相当于本发明例。

[0491] No.3-26、27与No.3-25在涂布之前是相同的工序,但干燥不同,是形成了静置并放置干燥的固体润滑被膜的事例。No.3-26是完全干燥的事例,No.3-27是感觉到残留干燥不充分的部分的例子。准确地说,在5点钟~7点钟位置,存在部分未完全干燥的液体状涂料的部分。另外,涂料的膜化(干燥)从最表层(与大气的接触面)和螺纹钢材的接触面进行,因此,这种情况下在膜厚的正中附近残留有半干燥部分。是在螺纹与涂膜的接触表面也干燥的事例。虽然涂布、干燥设为相同的时间,但涂布方法多少存在偏差,推定为受到其影响,但关于润滑没有问题,均相当于本发明例。

[0492] No.3-28~32的事例是对溶剂相对于固体润滑剂与粘合剂树脂的合计重量的重量比(其中,将溶剂的比重设为1进行计算)以及固体润滑剂/粘合剂树脂的重量比的影响进行比较研究的例子。两者的参数依次设为100-0.6、150△-5.0△、0.7-0.1、0.5▽-0.08▽、0.6▽-1.1△进行研究。需要说明的是,△:超过优选范围的上限,▽:低于优选范围的下限。全部条件均为发明例。关于优选范围的情况,示出M/B次数在No.3-28中为6次、在No.3-30中为10次停止这样良好的M/B次数。但是,超过优选范围时,仅止于3次、4次左右的润滑性能。

[0493] No.3-33、34的事例是在溶剂中除了水和醇以外还加入了其他溶剂的一例,是加入了DMSO(二甲基亚砷)的事例。前者是在将水的体积设为100时将工业用乙醇设为14的基础试剂中以体积计加入了6的DMSO。而且,是相对于溶剂的总重量而由水和低级醇构成的体积为95%、其他溶剂为5%的事例,是本申请的溶剂组成的极限值的研究事例。这些事例是加入了难以挥发的稳定的极性溶剂的事例,如果是热风干燥,则能够用5分钟左右进行干燥。但

是,是在常温区域的送风干燥的情况下在规定的5分钟内不干燥、并且即使放置干燥也无法用30分钟干燥的事例。如果能够膜化,则能够满足本申请作为目标的润滑水平,因此相当于本发明例。

[0494] 另一方面, No. 3-34是添加了更多DMSO的事例,是加入了大量高沸点(约190°C)的DMSO的溶剂。因此,无论是大气放置干燥还是送风干燥(也包括热风)都不干燥,无法膜化。这在200°C以上的热处理中能够膜化。但是,该调配溶剂的粘性有时也低,在烧成处理中,不能瞬间膜化,在烧成中也发生滴液。具体而言,在6点钟位置形成厚的膜,随处可见埋埋销螺纹牙底的地方,在一部分存在滴液进一步进行而形成液滴状的膜的突出的倾向。因此,即使进行紧固放松试验,也达不到所需次数,发生烧伤,因此为NG,相当于比较例。由这些研究可知,溶剂中由水和低级醇构成的比例需要为95%以上。

[0495] No. 3-35 ~ 39的事例为如下所述的事例:对于材料等级:碳钢T95、且尺寸:5.5" 23#的JFELION™螺纹,作为试剂,对于双丙酮丙烯酸酰胺(DAAD:一种丙烯酸酯)和二苯基甲烷二异氰酸酯的聚合物(MDI:氨基甲酸酯化合物),将丙烯酸酯的DAAD设为100重量份时,以40重量份混合有MDI的试剂。套筒螺纹侧在形成有“铅笔硬度3H的固体润滑被膜A”的条件下在其基底上形成有Cu-Sn二元系电镀指示膜。实施使用了1吨重锤的紧固放松试验来进行可否判断,是施加了与实际井中的不足3根的连接时的紧固相当的重量条件。

[0496] No. 3-35 ~ 39是改变涂布方法和干燥方法而形成固体润滑被膜的事例。依次为旋转涂布-旋转送风干燥、旋转涂布-静置干燥、静置后手工涂布-静置干燥、旋转涂布-旋转送风干燥、旋转涂布-旋转送风干燥这5例。重锤的M/B次数依次为 ≥ 10 次(在10次停止)、 ≥ 10 次(在10次停止)、9次、8次、9次,全部合格,相当于本发明例。与No. 3-1 ~ 3-34的事例相比,由于是小径材料,因此紧固转矩变小,因此示出无论是基于静置后手工涂布还是基于静置干燥,对膜厚分布不均没有太大影响。

[0497] No. 3-38、39的事例是金属皂使用了与No. 3-1 ~ 3-37的例子中使用的硬脂酸Ca、硬脂酸Ca/Zn(混合)不同的其他种类的金属皂的例子。前者是使用硬脂酸Zn的例子,后者是使用硬脂酸Ba的例子。均是其他要件落入规定范围内的事例,M/B次数为合格范围,为本发明例。

[0498] No. 3-40 ~ 43的事例是对于材料等级:碳钢T95、尺寸:3.5" 9.2#的JFEBEAR™螺纹使用丙烯酸和聚乙酸乙烯酯的共聚物作为试剂的事例。并且是将丙烯酸设为100重量份时以30重量份混合聚乙酸乙烯酯的试剂的事例。在该事例中,作为将“铅笔硬度3H的固体润滑被膜A”用于套筒螺纹的条件,在基底有磷酸Mn化学转化处理膜。除此之外,还有用于销螺纹的事例、仅由试剂形成两螺纹面的例子、以及仅包含磷酸Mn化学转化处理膜等的研究事例。施加重锤500kg而实施紧固放松试验来进行可否判断,这相当于施加了与实际井中的3根连接时的紧固相当的重量条件。

[0499] No. 3-40与上述一系列事例相同、并且在销螺纹侧带有固体润滑被膜、在套筒螺纹侧形成有“铅笔硬度3H的固体润滑被膜A”的事例。并且,是M/B次数能够 ≥ 10 次(在10次停止)的本发明例。No. 3-41是在销螺纹侧带有固体润滑被膜、套筒螺纹仅为磷酸Mn被膜而没有“铅笔硬度3H的固体润滑被膜A”的事例,但能够进行3次紧固放松,相当于本发明例。

[0500] No. 3-42是螺纹的两侧均为本发明的固体润滑被膜的事例,能够确认5次的紧固放松,这也相当于发明例。No. 3-43是套筒螺纹为固体润滑被膜、在销螺纹侧带有“铅笔硬度3H

的固体润滑被膜A”的事例,M/B次数能够 ≥ 10 次(在10次停止),这也相当于发明例。

[0501] (实施例4)关于腐蚀的研究结果

[0502] 将其结果示于表13中。

[0503] [表13]

No.	材料	盐水喷雾的结果	合格与否	备注
比较材料	SPCC(板材)	整面的红锈	不合格	参照例
3-1	L80	无锈	合格	本发明例
3-13	L80	无锈	合格	本发明例
3-17	L80	在黑皮残留部分有2点点锈	合格	本发明例
3-20	L80	无锈	合格	本发明例
3-38	L80	在黑皮残留部分有1点点锈	合格	本发明例
3-42	L80	无锈	合格	本发明例

[0504] [表13]

[0505] 在本发明的耐腐蚀性评价中,对于钢管带有如油井管螺纹那样的螺纹牙结构的结构体,将用于保护螺纹结构的保护装置暂时紧固后放松,然后在卸下保护装置的状态下,对固体润滑被膜实施盐水喷雾。而且,以将整面出现红锈的样品设为NG的基准进行判断。实施暂时对膜施加可设想的损伤后利用盐水喷雾进行的评价。使用表1~12中研究的材料和条件的一部分,研究耐腐蚀性。

[0506] 需要说明的是,关于盐水喷雾的条件,通过依据JIS K 5600-7-1的方法在5%NaCl的中性盐水喷雾条件(35°C、湿度98-99%、喷雾1-2mL/Hr/80cm²、pH6.5-7.2)下实施,基于8小时的评价。

[0507] 在此,本发明作为对象的金属部件的金属面(油井管螺纹面)例如包括车床加工、切削加工后的面、研磨表面的面等。另外,作为耐腐蚀性评价,除去了残留有轧制氧化皮的部分。根据管状结构的正圆度、偏心,有时成为在螺纹牙构造中包含轧制氧化皮的样品。但是,关于轧制氧化皮,在形成固体润滑被膜前进行清洗等的情况下,水系试剂进入轧制氧化皮的微小缺陷、孔、损伤处。因此,在从其上形成固体润滑被膜时,即使固体润滑被膜健全,有时也会从基底的钢产生点锈。但是,该点锈不是固体润滑被膜的锈,因此从评价中排除。

[0508] 表13中的样品No是指以在表1~12中使用的成分、构成为基础的试剂组成。涂布方法与该样品No不同,是一边进行管旋转一边用刷毛进行涂布,干燥方法进行旋转、送风干燥,是进行完全干燥的事例。另外,全部是使材料与L80、3.5"9.2#JFELIONTM的PIN螺纹(外螺纹)一致而进行研究的事例。而且,完全干燥后,用HDPE树脂制(高密度聚乙烯制)的保护装置进行1次紧固/放松,进行盐水喷雾试验。作为比较材料,准备放入通用薄钢板的SPCC材料并将No.3-1、13、17、20、38、42的试剂涂布于销螺纹而成的材料进行实验。但是,比较材料的SPCC未涂布防锈油,且未进行相当于保护装置的1次紧固/放松的操作。

[0509] 结果可知,涂布了本申请的试剂的材料的耐腐蚀性均优良。

[0510] (其他)

[0511] 本发明也可以采取以下的构成。

[0512] (1)一种用于在金属面上形成固体润滑被膜的试剂,其中,

[0513] 以固体润滑剂、粘合剂树脂和溶剂作为主要成分,

[0514] 上述溶剂以水作为主要成分,向该水中添加碳原子数为3以下的低级醇作为添加

物,上述添加物的体积相对于上述溶剂中的水的体积100为0.5以上且45以下,

[0515] 上述溶剂的体积的95%以上由上述水和上述添加物构成,

[0516] 作为上述固体润滑剂,具有包含金属皂和碱性皂成分中的至少金属皂的皂成分,上述金属皂的成分为金属皂和碱性皂成分的总重量和的95%以上,

[0517] 金属皂的粒径为不超过上述固体润滑被膜的膜厚的条件,

[0518] 上述粘合剂树脂含有水溶性或水分散性的聚合物以及共聚物,并且含有上述粘合剂树脂总重量的90%以上的具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯结构的聚合物以及共聚物。

[0519] (2)作为上述添加物,还含有氨水和伯胺中的至少一者。

[0520] (3)上述低级醇包含选自甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇和工业用乙醇中的一种或两种以上低级醇,上述低级醇的体积相对于溶剂中的水的体积100为0.5以上。

[0521] (4)构成上述固体润滑剂的金属皂和碱性皂成分包含一种或两种以上皂,所述皂为由选自下述A组中的脂肪酸和选自下述B组中的金属元素形成的化合物,

[0522] 金属皂的重量为金属皂与碱性皂的合计重量的95%以上,

[0523] A组:硬脂酸、山萘酸、月桂酸、12-羟基硬脂酸、油酸、褐煤酸;

[0524] B组:Na、K、Mg、Ca、Zn。

[0525] (5)上述金属皂的粒径为10 μ m以下。

[0526] (6)构成上述粘合剂树脂的水溶性或水分散性的聚合物为由选自下述(1)~(4)中的一种以上单体构成的聚合物,上述共聚物为包含选自下述(1)~(4)中的两种以上单体的共聚物。

[0527] (1)以丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和它们的各衍生物作为主体的单体;

[0528] (2)丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、它们的各衍生物中具有包含烷基酯、乙烯基酯、苯乙烯酯、羧酸酯和它们的各衍生物的单体的单体;

[0529] (3)对上述(1)(2)进行了接枝化的单体;

[0530] (4)乙烯基化合物、氨基甲酸酯化合物中的任一者或两者的单体。

[0531] (7)试剂的闪点超过60 $^{\circ}$ C、或者为阻燃性。

[0532] (8)在溶剂的比重设为1、将溶剂的体积换算为重量的情况下,

[0533] 上述溶剂的重量为固体润滑剂与粘合剂树脂的合计重量的0.7倍以上且100倍以下,

[0534] 上述固体润滑剂的重量为上述粘合剂树脂的重量的0.1倍以上且1.0倍以下。

[0535] (9)试剂的粘度为1000mPa·秒以下。

[0536] (10)在对金属面以0.1g/mm²以下的涂布量进行涂布的情况下,具有在常温的无风的大气环境中放置干燥时能够在30分钟以内干燥的早期干燥性。

[0537] (11)在对金属面以0.1g/mm²以下的涂布量进行涂布的情况下,具有在常温的大气环境中利用1m/秒以上的送风进行干燥时能够在5分钟以内干燥的早期干燥性。

[0538] (12)本发明的固体润滑被膜形成用试剂的制造方法,其中,使金属皂在低级醇中分散混浊后,投入到溶剂的水中,由此调配金属皂。

[0539] (13)一种将本发明的固体润滑被膜形成用试剂涂布到管状部件的表面上的方法,其中,在使管状部件进行轴旋转的同时涂布上述试剂。

[0540] (14)一种在螺纹部形成有具有固体润滑被膜的润滑被膜的油井管,其中,

- [0541] 上述固体润滑被膜中,固体润滑剂分散在粘合剂树脂中,
- [0542] 作为上述固体润滑剂,含有包含金属皂和碱性皂成分中的至少金属皂的皂成分,上述金属皂的成分为金属皂和碱性皂成分的总重量和的95%以上,
- [0543] 金属皂的粒径为不超过上述固体润滑被膜的膜厚的条件,
- [0544] 上述粘合剂树脂含有水溶性或水分散性的聚合物以及共聚物,并且含有上述粘合剂树脂总重量的90%以上的具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯结构的聚合物以及共聚物。
- [0545] (15) 构成上述固体润滑剂的金属皂和碱性皂成分包含一种或两种以上皂,所述皂为由选自下述A组中的脂肪酸和选自下述B组中的金属元素形成的化合物,
- [0546] 金属皂的重量相对于金属皂与碱性皂的合计重量为95%以上,
- [0547] A组:硬脂酸、山萘酸、月桂酸、12-羟基硬脂酸、油酸、褐煤酸;
- [0548] B组:Na、K、Mg、Ca、Zn。
- [0549] (16) 上述金属皂的粒径为10 μ m以下。
- [0550] (17) 构成上述粘合剂树脂的水溶性或水分散性的聚合物为由选自下述(1)~(4)中的一种以上单体构成的聚合物,上述共聚物为包含选自下述(1)~(4)中的两种以上单体的共聚物,
- [0551] (1) 以丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和它们的各衍生物作为主体的单体;
- [0552] (2) 丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、它们的各衍生物中具有包含烷基酯、乙烯基酯、苯乙烯酯、羧酸酯和它们的各衍生物的单体的单体;
- [0553] (3) 对上述(1)(2)进行了接枝化的单体;
- [0554] (4) 乙烯基化合物、氨基甲酸酯化合物中的任一者或两者的单体。
- [0555] (18) 上述固体润滑被膜的膜厚为1 μ m以上且100 μ m以下,并且是硬度以铅笔硬度计为H以下的软质。
- [0556] (19) 一种将具有内螺纹的套筒与具有外螺纹的销连接而成的油井管螺纹接头,其中,
- [0557] 上述套筒和上述销中的至少一者的油井管由形成有本发明的上述固体润滑被膜的油井管构成。
- [0558] (20) 一种将具有内螺纹的套筒与具有外螺纹的销连接而成的油井管螺纹接头,其中,
- [0559] 上述套筒和上述销中的一者的油井管由形成有本发明的上述固体润滑被膜的油井管构成,
- [0560] 在另一者的油井管的螺纹部形成有硬度比上述固体润滑被膜高的被膜。
- [0561] 在此,本申请主张优先权的日本专利申请2022-134375(2022年8月25日申请)的全部内容通过参照而成为本发明的一部分。在此,参照有限数量的实施方式进行了说明,但权利范围并不限于此,基于上述公开的各实施方式的改变对于本领域技术人员而言是显而易见的。
- [0562] 符号说明
- [0563] 1销
- [0564] 1a螺纹部
- [0565] 2套筒

[0566] 2a螺纹部

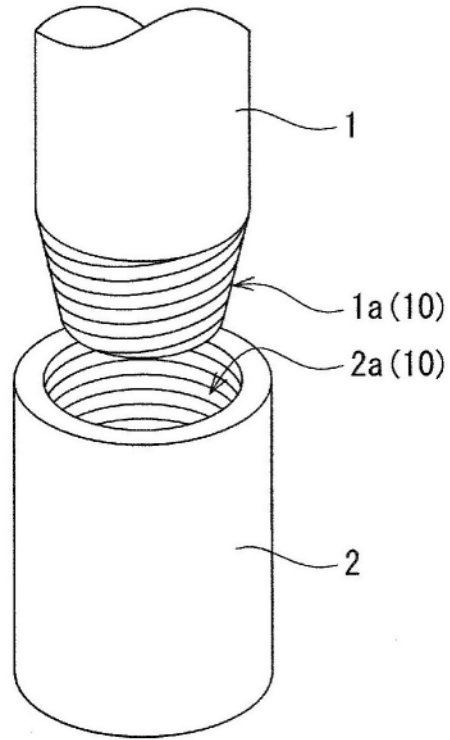


图1

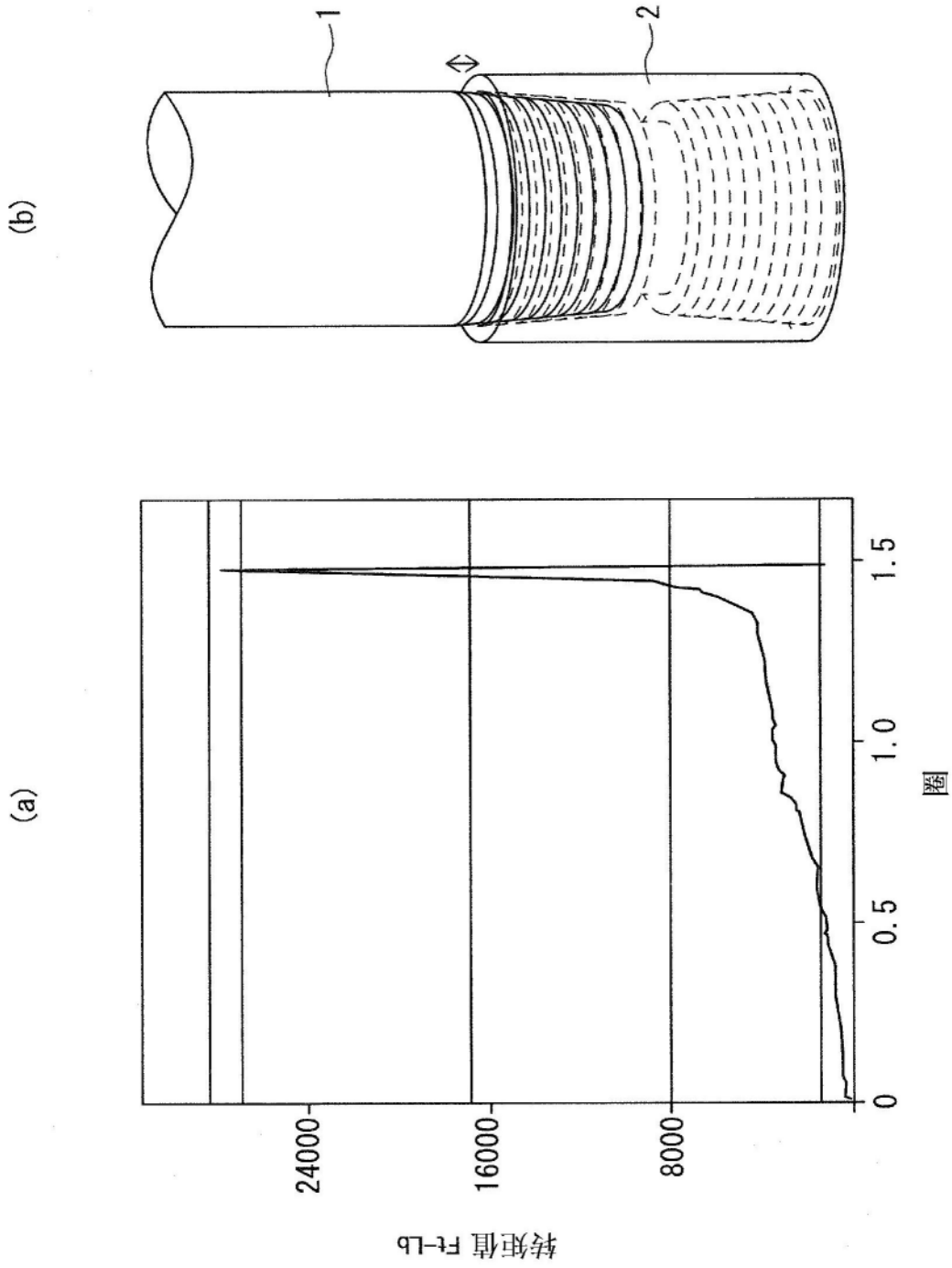


图2

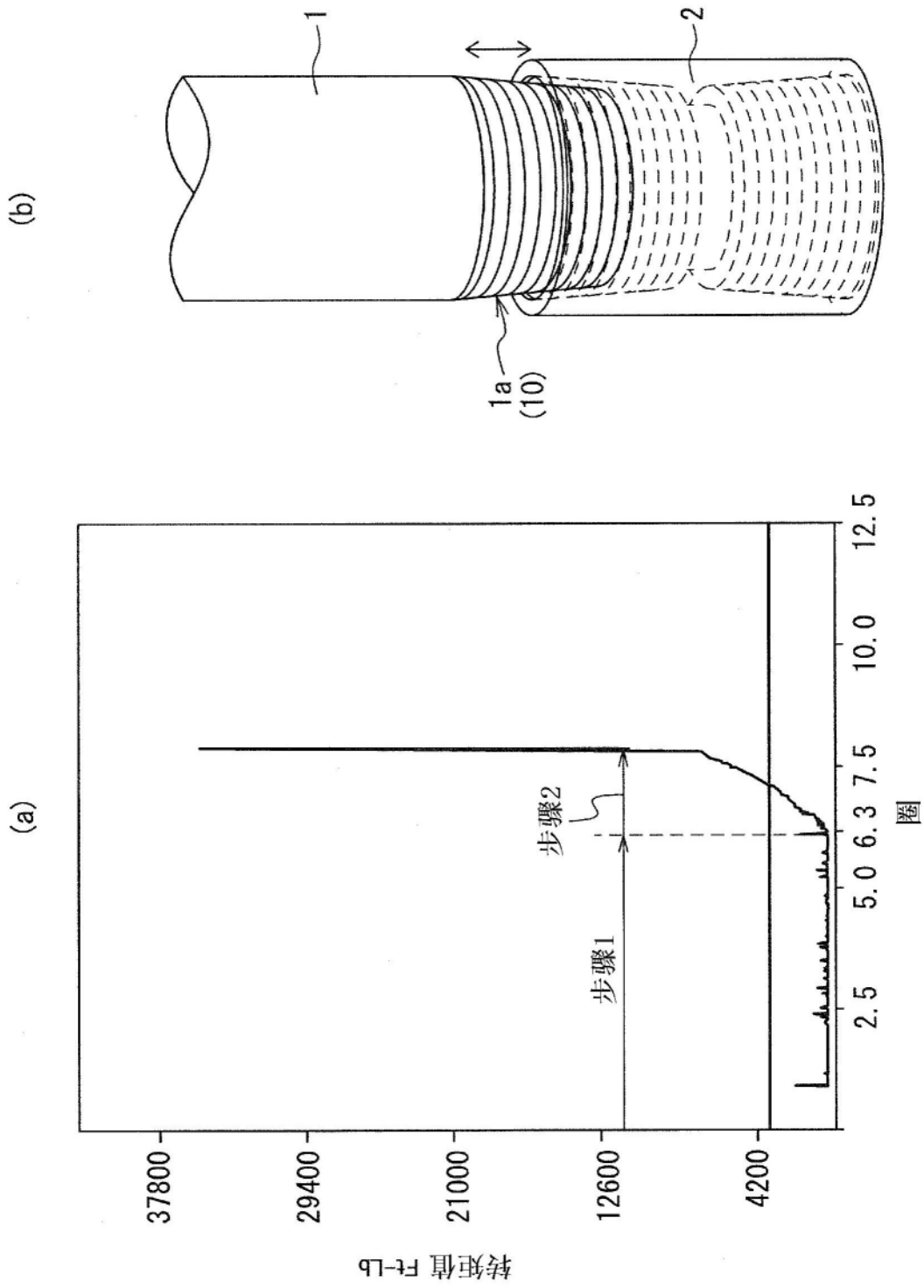


图3

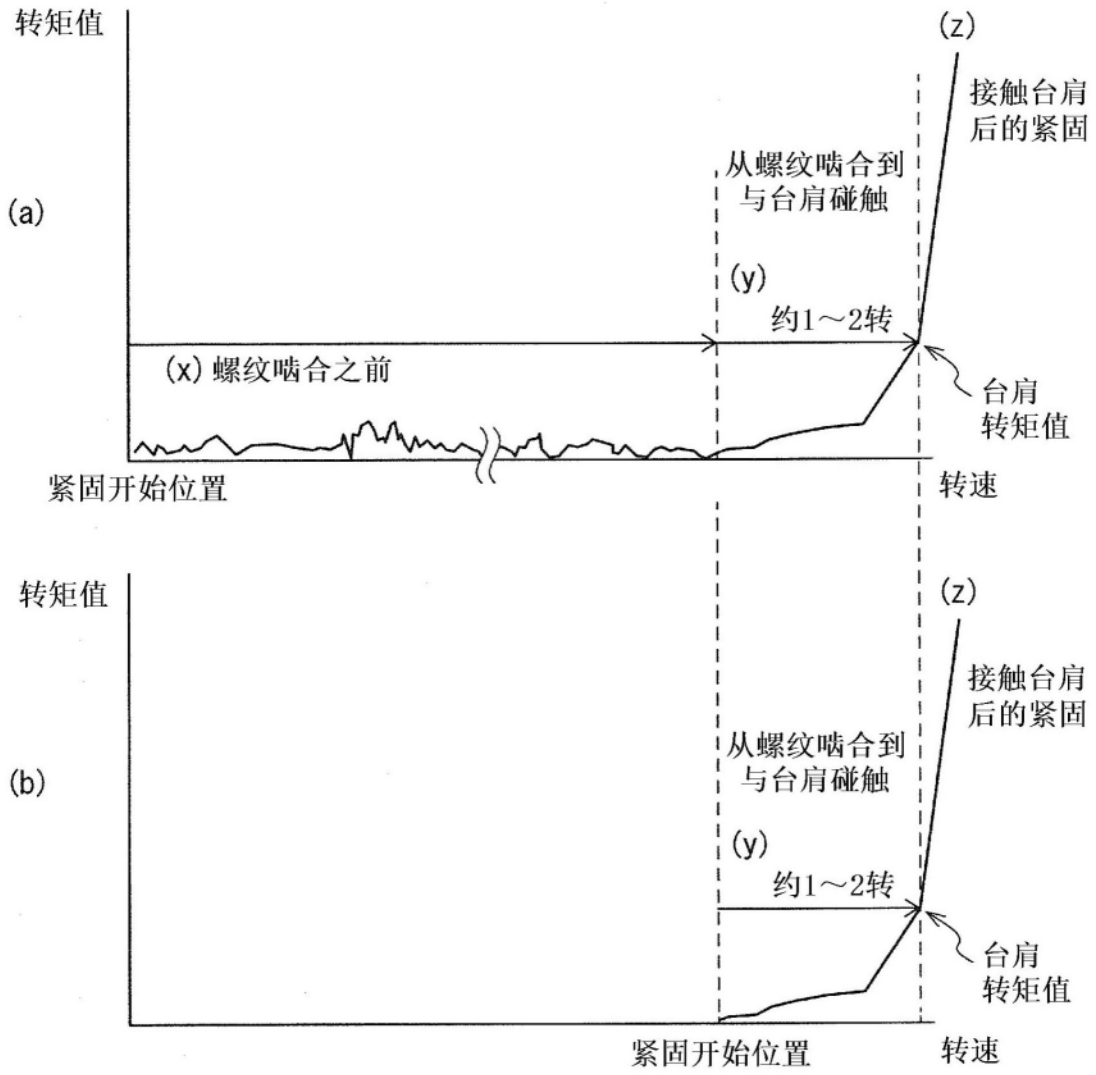


图4

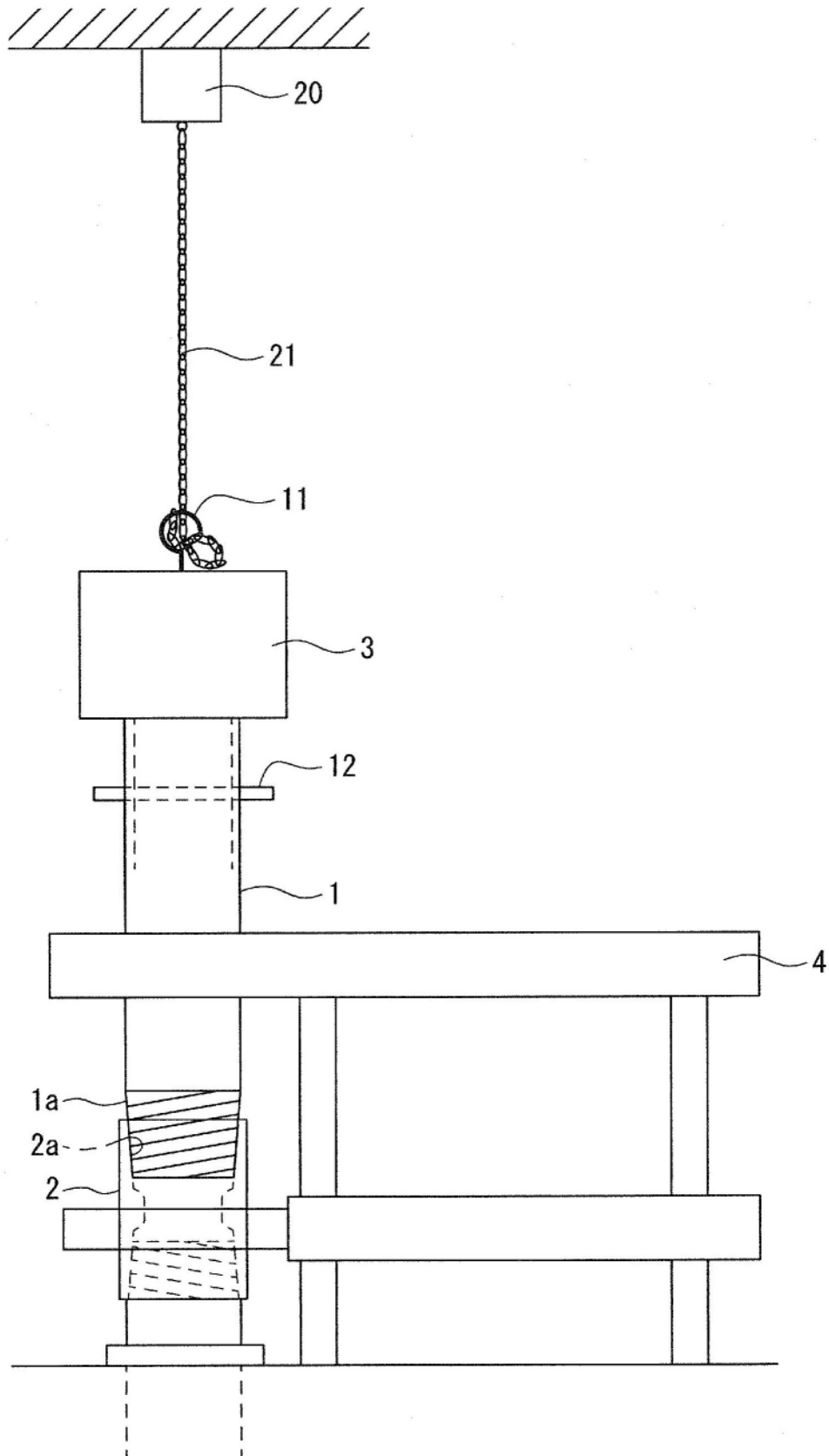


图5

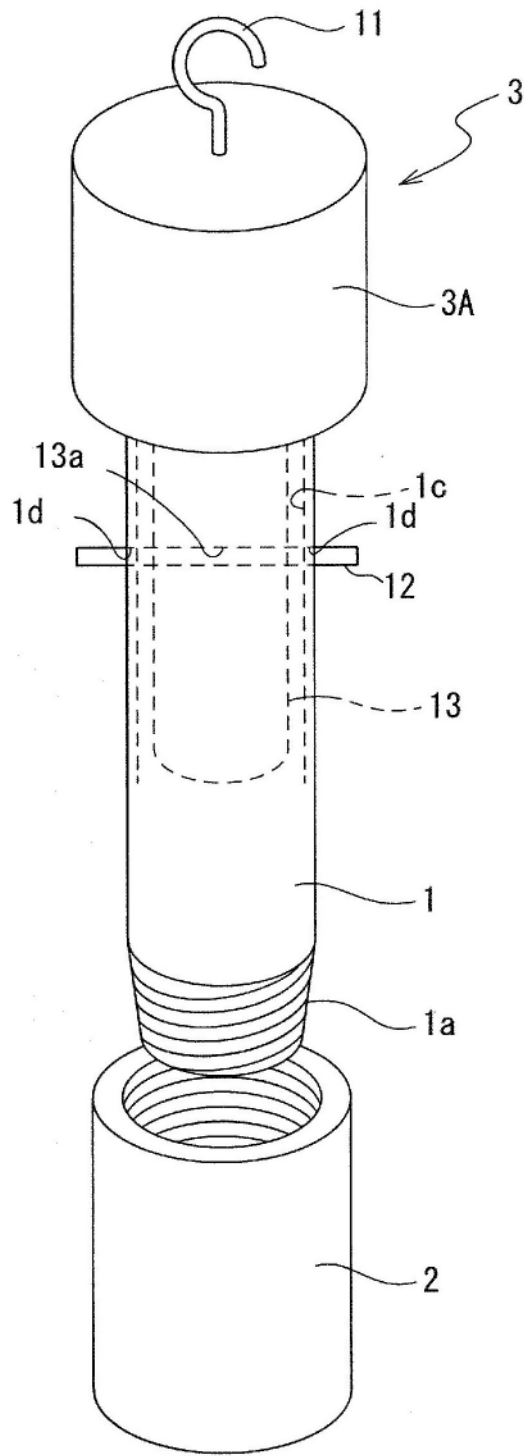


图6

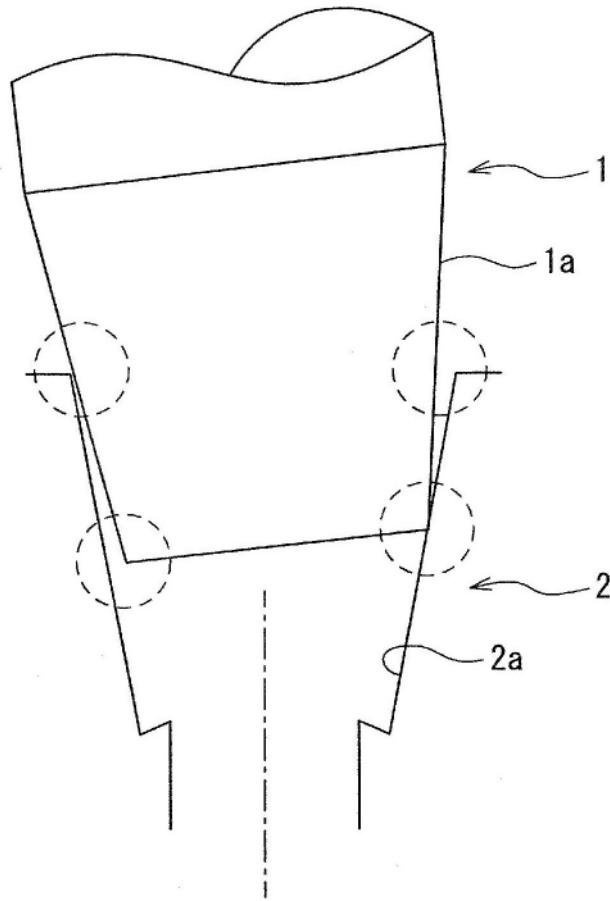


图7

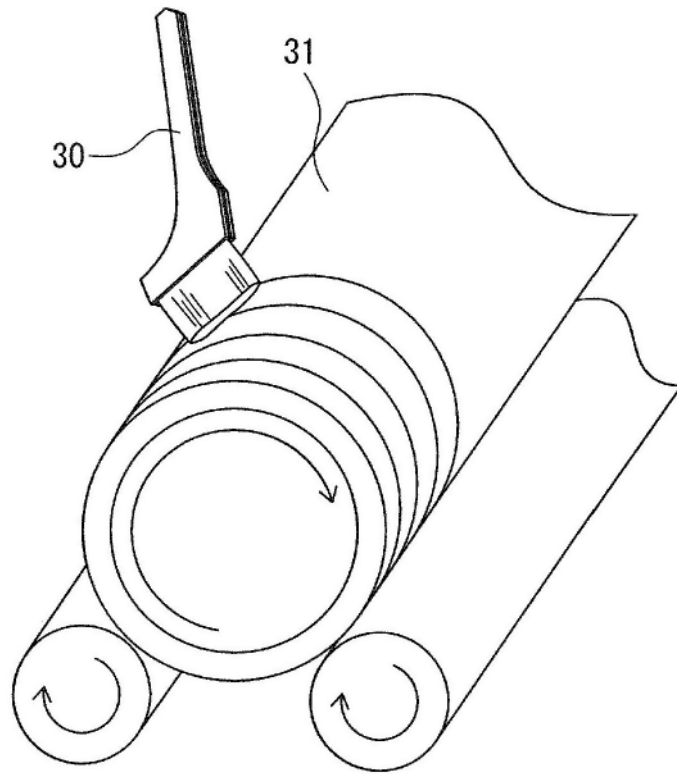


图8