



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1011280-4 B1



(22) Data do Depósito: 01/06/2010

(45) Data de Concessão: 28/01/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO FOTOCURÁVEL ADEQUADA PARA A PREVENÇÃO DE FERRUGEM DE UMA JUNTA ROSQUEADA PARA TUBOS DE AÇO

(51) Int.Cl.: C08F 290/06; F16L 15/04; F16L 58/04.

(30) Prioridade Unionista: 02/06/2009 JP 2009-132937.

(73) Titular(es): CHUGOKU MARINE PAINTS, LTD.; VALLOUREC OIL AND GAS FRANCE; NIPPON STEEL CORPORATION.

(72) Inventor(es): TOMOMITSU NAGAREO; YOSHINORI KAMEDA; KEISHI MATSUMOTO; TAKAYUKI KAMIMURA; MASARU TAKAHASHI; KUNIO GOTO; RYUICHI IMAI.

(86) Pedido PCT: PCT JP2010059587 de 01/06/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/140703 de 09/12/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 28/11/2011

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO FOTOCURÁVEL ADEQUADA PARA A PREVENÇÃO DE FERRUGEM DE UMA JUNTA ROSQUEADA PARA TUBOS DE AÇO Um revestimento delgado e altamente transparente que tem excelente estanqueidade ao ar, adesão a um substrato, propriedades de lubrificação, resistência ao esfolamento, e resistência à corrosão é formado sobre a superfície de um substrato metálico e, particularmente, sobre a superfície de uma junta rosqueada que é usada para conexão de produtos tubulares para petróleo. Uma composição fotocurável que compreende (A) uma resina de (met)acrilato fotocurável, (B) um monômero de (met)acrilato selecionado a partir de um monômero de (met)acrilato monofuncional e um monômero de (met)acrilato difuncional, (C) um monômero de (met)acrilato trifuncional ou multifuncional superior, (D) um iniciador de fotopolimerização, (E) um agente anticorrosivo de benzotriazol, (F) um pigmento anticorrosivo selecionado a partir de um pigmento anticorrosivo de fosfato e sílica de troca iônica com cálcio, e (G) um éster fosfato é usada para formar um revestimento fotocurado.

“COMPOSIÇÃO FOTOCURÁVEL ADEQUADA PARA A PREVENÇÃO DE FERRUGEM DE UMA JUNTA ROSQUEADA PARA TUBOS DE AÇO”.

CAMPO DA TÉCNICA

5 Esta invenção refere-se a uma composição fotocurável e seu uso (como um revestimento fotocurado, um substrato que tem um revestimento fotocurado, e uma junta rosqueada para tubos de aço que têm um revestimento fotocurado), um método de prevenção de ferrugem para uma junta rosqueada para tubos de aço com o uso da composição, e um método de fabricação de uma junta
10 rosqueada para tubos de aço que têm um revestimento fotocurado. A composição fotocurável, de acordo com a presente invenção, é particularmente adequada para o tratamento de superfície de prevenção de ferrugem de uma junta rosqueada para tubos de aço usados para conectar tubos de aço, e particularmente, produtos tubulares para petróleo (OCTG).

15 **ANTECEDENTES DA TÉCNICA**

Os produtos tubulares para petróleo (como tubulação, através da qual o óleo bruto ou outro fluxo de fluido, e revestimentos que circundam a tubulação) usados para escavação de poços de petróleo para exploração de óleo bruto e gás natural têm, tipicamente, um comprimento muitas vezes de alguns metros e estão
20 conectados com o uso de uma junta rosqueada até que seja alcançado um comprimento que atinja um poço de petróleo. No passado, a profundidade de poços de petróleo era de 2,000 a 3,000 metros. Entretanto, recentemente, em poços de petróleo profundos como para campos de petróleo submarinos, a profundidade de poços de petróleo pode alcançar 8,000 a 10,000 metros ou mais.

25 Em seu ambiente de uso, uma junta rosqueada usada para conectar produtos tubulares para petróleo é influenciada por cargas como forças de tensão na direção axial ocasionadas pelo peso de produtos tubulares para petróleo e das próprias juntas rosqueadas, da pressão do composto devido à pressão de superfície interna e externa, e do calor geotérmico. Portanto, a junta rosqueada
30 para tubos de aço precisar ser capaz de manter a estanqueidade de produtos

tubulares para petróleo sem ser danificada mesmo em tal ambiente rigoroso.

Uma junta rosqueada típica usada para conectar produtos tubulares para petróleo tem uma estrutura de pino-caixa conforme esquematicamente mostrado na Figura 1. Um pino 1 é um componente de junta que tem uma rosca macho ou externa 3 a que é tipicamente formada na extremidade de um produto tubular de petróleo A. Uma caixa 2 é um componente de junta que tem uma rosca fêmea ou interna 3b que é tipicamente formada sobre a superfície interna de um membro da junta rosqueada B (um acoplamento). As porções de contato de metal não-rosqueadas são formadas próximo à extremidade distal da rosca macho 3 a do pino 1 e próximo à extremidade proximal da rosca fêmea 3b da caixa 2. A estanqueidade do produto tubular de petróleo A é garantida através da inserção de uma extremidade do produto tubular de petróleo A no membro da junta rosqueada B e do aperto das roscas macho 3a e das roscas fêmea 3b de modo que as porções de contato de metal não-rosqueadas do pino e da caixa entre em contato uma com a outra.

Durante o processo de baixar a tubulação ou revestimento em um poço de petróleo, devido a vários problemas, uma junta rosqueada que foi previamente conectada é, às vezes, içada para fora do poço de petróleo, apertada novamente, e, então, baixada para o poço. O API (Instituto Americano de Petróleo) exige resistência e estanqueidade de tal modo que mesmo se a constituição (aperto) e ruptura (relaxamento) forem executados dez vezes para uma junta para a tubulação e três vezes para uma junta para revestimento, não há ocorrência de agarramento irreparável referido como esfolamento e a estanqueidade de produtos tubulares para petróleo é mantida. A fim de aumentar a estanqueidade e resistência ao esfolamento no momento da constituição, no passado, um lubrificante líquido viscoso contendo pós de metal pesado (referido como gordura do composto) foi aplicado às superfícies de contato (as porções rosqueadas e as porções de contato de metal não-rosqueadas) de uma junta rosqueada. Tal gordura do composto é prescrita por API BUL 5A2. A gordura do composto também exibe resistência à corrosão (propriedades que evitam a ferrugem) já que

evita a formação de ferrugem sobre as superfícies de contato as quais a mesma é aplicada.

Com o objetivo de aumentar a retenção de gordura do composto (a adesão de gordura às superfícies de contato de uma junta rosqueada) e de aprimorar as propriedades lubrificantes de uma junta rosqueada, foi proposta a realização de vários tipos de tratamento de superfície como nitretação, galvanização (como galvanização a base de zinco ou galvanização por dispersão), ou tratamento de fosfatação para formar uma ou mais camadas de tratamento de superfície sobre as superfícies de contato de uma junta rosqueada.

Entretanto, o uso de gordura do composto tem o problema que há preocupação de efeitos adversos sobre o ambiente e seres humanos. A gordura de composto contém uma grande quantidade de pós de metal pesado como zinco, chumbo e cobre. Portanto, no instante da constituição de uma junta rosqueada, a gordura aplicada é lavada ou flui para a superfície externa, e há a possibilidade de que metais pesados nocivos como chumbo e similares terem um efeito adverso sobre o ambiente (particularmente vida marinha). Em adição, o processo de aplicação de gordura do composto piora o ambiente de trabalho, e forma que há uma preocupação de efeitos tóxicos sobre o corpo humano.

Nos anos recentes, como resultado da promulgação em 1998 da Convenção OSPAR (convenção Oslo-Paris) relacionada à prevenção de poluição marítima no Atlântico Norte, restrições em relação ao ambiente avançam em escala global, e o uso de gordura do composto já é restrito em algumas regiões.

Em conformidade, a fim de evitar efeitos adversos sobre o ambiente e seres humanos na escavação de poços de gás e poços de petróleo, uma demanda por uma junta rosqueada que pode exibir excelente resistência ao esfolamento sem o uso de gordura do composto foi desenvolvida.

Outro problema de gordura do composto é que a mesma contém uma grande quantidade de um lubrificante sólido tipificado por grafite, e forma um revestimento que não é transparente. Um pino que tem uma porção rosqueada sobre a superfície externa de um corpo tubular sofre danos mais facilmente

durante transporte ou no momento da constituição que uma caixa que contém uma porção rosqueada sobre a superfície interna de um corpo tubular. Portanto, um pino é frequentemente submetido à inspeção visual para danos em relação à porção rosqueada disto antes de operações de constituição a fim de evitar a ocorrência de esfolamento repentino ocasionado por dano à porção rosqueada do pino que é formado sobre a superfície externa de um tubo. Quando uma gordura do composto foi aplicada, é necessário no momento da inspeção limpar o pino através da lavagem da gordura do composto aplicada e, então, da reaplicação da gordura do composto após inspeção. Conforme descrito acima, tal operação é nociva ao ambiente e demanda tempo. Se o revestimento for transparente, a porção rosqueada poderia ser visualmente inspecionada para dano sem a remoção do revestimento aplicado, e o trabalho necessário para a inspeção poderia ser enormemente diminuído.

Após um produto tubular de petróleo ser fabricado, o mesmo é, às vezes, armazenado por vários meses ou mais até que seja realmente usado. Portanto, "gordura de armazenamento" é aplicada às superfícies de contato uma junta rosqueada. Como a gordura do composto, a gordura de armazenamento não é transparente, então toda vez que a inspeção é executada, é necessário removê-la por lavagem. Portanto, como a gordura do composto, a gordura de armazenamento é um problema para o ambiente.

Nos Documentos de Patente descritos abaixo 1 a 3, uma das presentes requentes propôs as seguintes juntas rosqueadas que podem ser usadas para conectar produtos tubulares para petróleo sem a aplicação de gordura do composto ou gordura de armazenamento.

O Documento de Patente 1 (WO 2006/104251): Uma junta rosqueada na qual as superfícies de contato de pelo menos um dentre um pino e uma caixa são revestidas com um revestimento que tem uma estrutura de duas camadas (um revestimento de duas camadas) que é constituído por um revestimento de lubrificação sólido ou líquido viscoso inferior e um revestimento sólido seco superior. O revestimento sólido seco pode ser formado de uma resina termofixa

como uma resina acrílica ou uma resina curável ultravioleta. Já que o revestimento de lubrificação semissólido ou líquido viscoso é pegajoso, a matéria estranha adere facilmente a isto, mas através da formação de um revestimento sólido seco acima disto, sua pegajosidade é eliminada. O revestimento sólido seco é destruído no momento de constituição de uma junta rosqueada, e este revestimento superior não prejudica as propriedades de lubrificação do revestimento de lubrificação abaixo disso.

O Documento de Patente 2 (WO 2007/042231): Uma junta rosqueada que tem um revestimento de lubrificação não-pegajoso delgado formado sobre uma porção rosqueada (por exemplo, de um pino ou uma caixa). O revestimento de lubrificação contém partículas de lubrificante sólido dispersas em uma matriz sólida que exhibe propriedades reológicas plásticas ou viscoplásticas (propriedades de fluxo). A matriz sólida tem preferencialmente um ponto de fusão na faixa de 80 a 320°C. Este revestimento de lubrificação é formado por revestimento por aspersão em um estado fundido (aspersão por fusão a quente), aspersão de chama com o uso de um pó, ou revestimento por aspersão de uma emulsão aquosa. Uma composição usada para aspersão por fusão a quente compreende polietileno como um polímero termoplástico, cera (como cerca de carnaúba) e uma sopa de metal (como estearato de zinco) como um componente de lubrificante, e sulfonato de cálcio como um inibidor de corrosão.

O Documento de Patente 3 (WO 2006/075774): Uma junta rosqueada na qual uma superfície de contato de pelo menos um dentre um pino e uma caixa é revestida com um revestimento de duas camadas constituído por um revestimento de lubrificação sólido inferior que compreende um pó lubrificante e um aglutinante, e um revestimento anticorrosivo sólido superior que não contém partículas sólidas.

Em adição, o Documento de Patente 4 (JP 2002-080511 AI) revela uma composição fotocurável que compreende (A) uma resina de (met)acrilato fotocurável, (B) um monômero de (met)acrilato monofuncional contendo grupo carboxil, (C) um composto de fosfato de (met)acrilato, (D) um monômero de (met)acrilato difuncional, (E) um monômero de (met)acrilato trifuncional ou

multifuncional superior, (F) um iniciador de fotopolimerização e, opcionalmente, um pigmento anticorrosivo. Em um exemplo do Documento de Patente 4, uma composição é ilustrada na qual um sal de alumínio e fosfato condensado é usado como um pigmento anticorrosivo. De acordo com o Documento de Patente 4, com o uso da composição fotocurável revelada neste documento, um revestimento que tem excelentes propriedades em termos de adesão ao tubo de aço, prevenção de ferrugem, e suavidade de superfície pode ser formado.

Documento de Patente 1 : WO 2006/104251

Documento de Patente 2: WO 2007/042231

Documento de Patente 3: WO 2006/075774

Documento de Patente 4: JP 2002-080511 A1

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

O revestimento de duas camadas para uma junta rosqueada descrita no Documento de Patente 1 tem excelentes propriedades de lubrificação e resistência à corrosão. Entretanto, tem problemas que (1) é necessário formar um revestimento de duas camadas que compreende um revestimento de lubrificação e um revestimento sólido seco formado sobre isto, já que o processo de revestimento é complicado, (2) no momento da constituição da rosca, a forma de flocos quando o revestimento de duas camadas é destruído, já que a aparência externa subsequente não é tão satisfatória, e (3) o revestimento tem baixa transparência. Em adição, há um desejo por um revestimento que tenha resistência superior à corrosão, adesão, e outras propriedades.

O revestimento para uma junta rosqueada descrita na Patente 2 também tem propriedades de lubrificação e resistência à corrosão superiores. Entretanto, já que este revestimento não é transparente, é difícil a realização da inspeção a fim de verificar a presença ou ausência de dano à porção rosqueada.

O revestimento para uma junta rosqueada descrita no Documento de Patente 3 tem resistência à corrosão extremamente alta. Entretanto, devido ao revestimento de lubrificação sólido que é um revestimento sólido duro, mesmo se o revestimento de prevenção de corrosão sólido formado em cima disto partir em

pedaços no momento de constituição de uma junta rosqueada, é difícil embutir os pedaços no revestimento de lubrificação sólido subjacente. Como resultado, as propriedades de lubrificação deste revestimento de duas camadas são levemente inferiores. Um revestimento formado da composição fotocurável descrita no Documento de Patente 4 tem excelentes propriedades na adesão a um tubo de aço, propriedades de prevenção de ferrugem, e uniformidade de superfície. Entretanto, tem os problemas que (1) sua adesão a um substrato em um ambiente no qual temperaturas altas e baixas são repetidas que é um ambiente típico de uso de um tubo de aço (particularmente, um produto tubular de petróleo) como regiões que alcançam uma alta temperatura, regiões que se tornam extremamente frias no inverno, e regiões que experimentam extremos de calor e frio durante o dia e a noite, e (2) embora seja necessário ter uma resistência à corrosão que possa evitar a formação de ferrugem mesmo em tais ambientes, o desempenho deste revestimento é inadequado em relação a isto.

Um objetivo da presente invenção é resolver os problemas descritos acima da técnica anterior. A saber, é um objetivo da presente invenção fornecer uma composição fotocurável que pode formar um revestimento que tem excelentes propriedades em termos de estanqueidade, adesão a um substrato, propriedades de lubrificação, resistência ao esfolamento, e resistência à corrosão sem o uso de uma gordura do composto ou a gordura de armazenamento e que pode formar um filme delgado que tem alta transparência.

Outro objetivo da presente invenção é fornecer um revestimento fotocurado, um substrato com um revestimento fotocurado, e uma junta rosqueada para tubos de aço que têm um revestimento fotocurado que são formados com o uso da composição fotocurável, bem como um método de prevenção de ferrugem para uma junta rosqueada para tubos de aço e um método de fabricação de uma junta rosqueada para tubos de aço que têm um revestimento fotocurado formado da composição fotocurável.

De acordo com a presente invenção, os objetivos descritos acima podem ser alcançados através de uma composição fotocurável que compreende

os seguintes componentes (A) a (G):

(A) uma resina de (met)acrilato fotocurável,

(B) um monômero de (met)acrilato selecionado a partir de a monômero de (met)acrilato monofuncional e um monômero de (met)acrilato difuncional,

(C) um monômero de (met)acrilato trifuncional ou multifuncional superior,

(D) um iniciador de fotopolimerização,

(E) um agente anticorrosivo de benzotriazol,

(F) um pigmento anticorrosivo selecionado a partir de um pigmento anticorrosivo de fosfato e sílica de troca iônica com cálcio, e

(G) um éster fosfato. Algumas modalidades preferenciais de uma composição fotocurável de acordo com a presente invenção têm os seguintes recursos:

- o éster fosfato (G) é um (met)acrilato que tem um grupo fosfato em sua molécula;

- a resina de (met)acrilato fotocurável (A) é pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em um poliéster (met)acrilato, um epóxi (met)acrilato, um poliéter (met)acrilato, e a poliuretano (met)acrilato;

- a composição contém, em partes por massa, 5 a 50 partes de componente (A), 5 a 50 partes de componente (B), 5 a 30 partes de componente (C), 1 a 15 partes de componente (D), 0,1 a 5 partes de componente (E), 1 a 10 partes de componente (F), e 1 a 5 partes de componente (G), sendo que a soma de componentes (A) a (G) é 100 partes em massa;

- contém adicionalmente (H) um lubrificante; e

- contém adicionalmente (I) um agente de iluminação fluorescente.

A presente invenção também fornece:

- uso da composição fotocurável descrita acima como um material para a formação de um revestimento de prevenção de ferrugem para uma junta rosqueada para tubos de aço;

- um revestimento fotocurado formado da composição fotocurável;
- o revestimento fotocurado descrito acima que tem uma turvação de no máximo 40;
- um substrato com um revestimento fotocurado que tem o revestimento fotocurado descrito acima;
- uma junta rosqueada para tubos de aço com um revestimento fotocurado que tem o revestimento fotocurado descrito acima sobre a superfície de um pino e/ou uma caixa de uma junta rosqueada para tubos de aço;
- um método de prevenção de ferrugem para uma junta rosqueada para tubos de aço que compreende as etapas de fornecimento da composição fotocurável descrita acima sobre a superfície de um pino e/ou uma caixa de uma junta rosqueada para tubos de aço e, então, a irradiação da superfície revestida com raios de energia ativa para curar a composição aplicada e formar um revestimento fotocurado; e
- um método de fabricação de uma junta rosqueada para tubos de aço com um revestimento fotocurado que compreende as etapas de aplicação da composição fotocurável descrita acima sobre a superfície de um pino e/ou uma caixa de uma junta rosqueada para tubos de aço e, então, a irradiação da superfície revestida com raios de energia ativa para curar a composição aplicada e formar um revestimento fotocurado.

Uma composição fotocurável de acordo com a presente invenção pode formar um revestimento fotocurado (doravante referido como revestimento fotocurado da presente invenção) que tem excelentes propriedades em termos de estanqueidade, adesão a um substrato, propriedades de lubrificação, resistência ao esfolamento, e resistência à corrosão e que é um filme delgado com alta transparência sobre a superfície de um substrato e particularmente sobre a superfície de uma junta rosqueada para tubos de aço e particularmente para produtos tubulares para petróleo. As propriedades de lubrificação e resistência à corrosão que o revestimento fotocurado da presente invenção exhibe são comparáveis àquelas de uma gordura do composto e uma gordura de

armazenamento.

Como um resultado, a presente invenção pode alcançar os seguintes efeitos.

5 (1) Não é necessário usar uma gordura do composto ou uma gordura de armazenamento no momento de formação de um revestimento sobre uma junta rosqueada ou no momento de constituição, eliminando assim os efeitos adversos sobre o ambiente e seres humanos causados pelo uso de tal gordura.

10 (2) Uma junta rosqueada que tem um revestimento fotocurado da presente invenção tem excelente resistência à corrosão. Portanto, mesmo quando produtos tubulares para petróleo são conectados após um longo período de armazenamento, não é necessário realizar nenhum tratamento de restauração especial e uma junta rosqueada pode ser usada.

15 (3) Uma junta rosqueada que tem um revestimento fotocurado da presente invenção pode ser inspecionada para verificar a porção rosqueada disto para dano enquanto mantém revestimento fotocurado devido ao fato de o revestimento ser delgado e ter uma alta transparência. Portanto, não é necessário desprender o revestimento antes da inspeção.

20 (4) Os tubos de aço (e particularmente produtos tubulares para petróleo) são exportados para regiões que experimentam altas temperaturas, regiões que são extremamente frias no inverno, e regiões que apresentam rigorosas variações entre quente e frio durante o dia e noite. Portanto, exige-se que um revestimento formado sobre juntas rosqueadas para tubos de aço tenha adesão a um substrato de tal modo que não descasque do substrato mesmo quando em um ambiente que tem temperaturas altas e baixas repetitivas. Um
25 revestimento fotocurado da presente invenção preenche tais demandas. Em conformidade, o revestimento não descasca quando uma junta rosqueada está realmente sendo constituída, e as propriedades de lubrificação da junta durante a constituição não deterioram.

30 (5) Um revestimento fotocurado da presente invenção tem uma superfície com propriedades satisfatórias de lubrificação (ou um baixo coeficiente

de atrito). Como resultado, quando um pino de uma junta rosqueada para tubos de aço é inserido em uma caixa, a junta rosqueada pode ser apertada suavemente sem rosqueamento cruzado das roscas macho e fêmea e sem dano de uma rosca através de uma rosca correspondente.

5 (6) Um revestimento fotocurado da presente invenção não interfere na resistência ao esfolamento de um lubrificante ou um revestimento de lubrificação normalmente usado ao conectar tubos de aço.

BREVE EXPLICAÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 é uma vista esquemática da estrutura pino-caixa de uma
10 junta rosqueada típica usada para conectar produtos tubulares para petróleo.

Modalidades da Invenção

Abaixo, uma composição fotocurável e usos da mesma (tal como um revestimento fotocurado, um substrato com um revestimento fotocurado, e uma junta rosqueada para tubos de aço que tem um revestimento fotocurado), um
15 método de prevenção de ferrugem para uma junta rosqueada para tubos de aço que usa esta composição fotocurável, e um método para fabricar uma junta rosqueada for tubos de aço que tem um revestimento fotocurado serão explicados em detalhes juntamente com modos preferenciais dos mesmos. Uma composição fotocurável de acordo com a presente invenção é particularmente adequada como
20 um material para formar um revestimento de prevenção de ferrugem para uma junta rosqueada for tubos de aço.

Na presente invenção, vários termos têm as seguintes definições.

Um pino se refere a um componente de junta que tem roscas macho. Por exemplo, é um componente de junta que tem roscas macho nas extremidades
25 de um produto tubular petrolífero. Uma caixa se refere a um componente de junta que tem roscas fêmea. Por exemplo, é um componente de junta que tem roscas fêmea formadas na superfície interna de um membro de junta rosqueada (um acoplamento).

Uma junta rosqueada para tubos de aço é uma junta rosqueada típica
30 usada para conexão de tubos de aço (tal como produtos tubulares petrolíferos).

Uma junta rosqueada típica para tubos de aço usada para conectar produtos tubulares petrolíferos tem uma estrutura de pino e caixa. As porções de contato de metal não rosqueadas são formadas próximas à extremidade distal das roscas macho do pino e próximas à extremidade proximal das roscas fêmea da caixa. O estanque de uma junta rosqueada pode ser garantida inserindo-se uma extremidade de um produto tubular petrolífero em um membro de junta rosqueada e apertando-se as roscas macho e as roscas fêmea até que as porções de contato de metal não rosqueadas do pino e da caixa entrem em contato uma com a outra e formem uma vedação metal a metal.

Vários tipos de junta rosqueadas for tubos de aço que têm este tipo de estrutura de pino e caixa incluem (1) uma junta rosqueada para tubos de aço constituída por um tubo de aço que tem um pino sobre a superfície externa de ambas suas extremidades e um membro de junta rosqueada (um acoplamento) que é um membro de conexão separado do tubo de aço e que tem uma caixa sobre sua superfície interna em ambos os lados da mesma, (2) uma junta rosqueada para um tubo de aço constituída por um tubo de aço que tem uma caixa sobre sua superfície interna em ambas suas extremidades e um membro de junta rosqueada que tem um pino sobre sua superfície externa sobre ambos os lados da mesma, e (3) uma junta rosqueada integral constituída por um tubo de aço que tem um pino (que tem roscas macho formadas sobre esta) sobre a superfície externa de uma extremidade do tubo e uma caixa (que tem roscas fêmea formadas sobre esta) sobre a superfície interna de sua outra extremidade (ou seja, tubos de aço são diretamente conectados entre si sem usar um membro de junta rosqueada). Assim, uma junta rosqueada para tubos de aço coletivamente se refere à combinação de um tubo de aço e um membro de conexão rosqueado (descrito acima (1) e (2)) e tubos de aço individuais (descritos acima (3)).

[Composição fotocurável]

Uma composição fotocurável de acordo com a presente invenção compreende (A) uma resina de (met)acrilato fotocurável, (B) um monômero de (met)acrilato selecionado dentre um monômero de (met)acrilato monofuncional e

um monômero de (met)acrilato bifuncional, (C) um monômero de (met)acrilato trifuncional ou multifuncional mais alto, (D) um iniciador de fotopolimerização, (E) um agente anticorrosivo de benzotriazol, (F) um pigmento anticorrosivo selecionado dentre um pigmento anticorrosivo de fosfato e sílica de íon trocado de cálcio, e (G) um éster de fosfato.

Em adição, a composição fotocurável pode conter vários aditivos (tais como (H) um lubrificante e (I) um agente de iluminação fluorescente) como componentes opcionais. Em cada um dos componentes essenciais descritos acima e componentes opcionais, um membro selecionado dentre a classe do componente pode ser usado isoladamente, ou dois ou mais membros selecionados da mesma podem ser usados em combinação.

Os componentes descritos acima (A) a (G) de que a composição fotocurável descrita acima é compreendida são todas substâncias conhecidas, e as composições que compreende alguns desses componentes foram reveladas na técnica anterior. No entanto, um revestimento formado de uma composição que compreende alguns desses componentes não teve necessariamente um bom equilíbrio entre resistência à corrosão e adesão a um substrato em um ambiente com altas e baixas temperaturas repetidas. Em contraste, uma composição fotocurável de acordo com a presente invenção que compreende os componentes descritos acima (A) a (G) como componentes essenciais tem as seguintes características.

(1) Os componentes (A), (B), e (C) são componentes de formação de filme resinosos em uma composição fotocurável de acordo com a presente invenção, e todos eles são fotopolimerizáveis. Em outras palavras, uma composição fotocurável de acordo com a presente invenção não contém substancialmente nenhum componente de resina que não seja submetido à fotopolimerização. Sendo assim, a composição total é rapidamente curada por irradiação com raios de energia ativa e podem formar um revestimento que como um todo tem um grau uniforme de reticulação. Tal revestimento tem excelente adesão a um substrato mesmo em um ambiente com temperaturas altas e baixas

repetidas, e tem um alto grau de resistência à corrosão.

(2) Devido à ação de prevenção de ferrugem do agente anticorrosivo de benzotriazol (E) e o pigmento anticorrosivo (F) selecionado dentre pigmento anticorrosivo de fosfato e sílica de íon de cálcio trocado com relação a um material metálico de substrato, um revestimento fotocurado da presente invenção exibe excelente resistência à corrosão que é comparável àquela da gordura do composto e gordura de armazenamento. Desta forma, este revestimento tem um bom equilíbrio entre a aparência externa terminada, adesão a um substrato em um ambiente com temperaturas altas e baixas repetidas e resistência à corrosão. Cada uma dessas propriedades é particularmente importante para um material que é usado para formar um revestimento de prevenção de ferrugem sobre uma junta rosqueada for tubos de aço. A partir deste ponto de vista, uma composição fotocurável de acordo com a presente invenção é um material superior para formar um revestimento de prevenção de ferrugem sobre uma junta rosqueada para tubos de aço comparada a uma composição convencional.

(3) Com o uso de um agente anticorrosivo de benzotriazol (E), a superfície de um revestimento fotocurado da presente invenção melhorou as propriedades de lubrificação. Embora a razão disto seja incerta, acredita-se que um agente anticorrosivo de benzotriazol (E) seja mais facilmente absorvido por uma superfície de aço de substrato comparado a outros componentes que constituem a composição fotocurável, então a composição desenvolve uma distribuição de concentração que varia na direção da espessura do revestimento, como resultado do qual um gradiente de dureza se desenvolve na direção de espessura do revestimento (a dureza diminui em direção ao substrato), e este gradiente de dureza tem um efeito benéfico sobre as propriedades lubrificantes. Por outro lado, acredita-se que este gradiente de dureza não seja adequadamente obtido quando um ou mais dos componentes essenciais de uma composição fotocurável de acordo com a presente invenção está ausente. Abaixo, cada um dos componentes descritos acima será explicado em detalhes.

(A) Resina de (met)acrilato fotocurável

Como a resina de (met)acrilato fotocurável (A), por exemplo, ao menos um mesmo selecionado do grupo que consiste de um (met)acrilato de poliéster, um (met)acrilato de epóxi, um (met)acrilato de poliéter e um (met)acrilato poliuretano é usado.

5 Um exemplo do (met)acrilato de poliéster é um (met)acrilato de poliéster obtido reagindo-se um ácido (met)acrílico com um poliéster preparado a partir de um ácido polibásico ou um anidrido do mesmo e um álcool polihídrico. Os exemplos do ácido polibásico incluem ácido ftálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido sebácico, ácido isosebácico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido dímero, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido pimélico, 10 ácido azelaico, e similares. Os exemplos do álcool polihídrico incluem 1,6-hexanediol, dietileno glicol, 1,2-propileno glicol, 1,3-butileno glicol, neopentil glicol, dipropileno glicol, polietileno glicol, polipropileno glicol, e similares.

Um exemplo do (met)acrilato de epóxi (também referido como uma resina de (met)acrilato de epóxi) é uma resina epóxi modificada de ácido (met)acrílico obtida por adição de ácido (met)acrílico a uma resina epóxi ou uma resina epóxi alicíclica. A resina epóxi que é sujeita à modificação pode ser preparada, por exemplo, reagindo-se bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S, ou fenol novolac com epiclorohidrina. A resina epóxi alicíclica que é sujeita à modificação 15 pode ser preparada, por exemplo, reagindo óxido de ciclopentadieno ou óxido de ciclohexeno com epiclorohidrina. 20

Um exemplo do (met)acrilato de poliéter é um (met)acrilato de poliéter obtido por uma reação de troca de éster entre um poliéter e um éster de (met)acrilato tal como metacrilato de etila. Os exemplos do poliéter incluem poliéteres obtidos por trimetilolpropano etoxilado ou propoxilado, pentaeritritol ou 25 similares, ou polieterificação de 1,4-propanediol ou similares.

Um exemplo do (met)acrilato de poliuretano é um (met)acrilato de poliuretano obtido reagindo-se um composto de isocianato, um composto de polioli e um composto de (met)acrilato que contém um grupo hidróxi. Os exemplos do 30 composto de isocianato incluem diisocianato de tolieno, diisocianato de xilileno,

diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, e similares. Os exemplos do composto de polioliol incluem um aduto de bisfenol hidrogenado A e óxido de etileno, bisfenol hidrogenado A, neopentil glicol, 1,6-hexanediol, trimetilolpropane, e similares. Os exemplos do composto de (met)acrilato que contém grupo hidróxi incluem alquil ésteres que contêm grupo hidróxi de ácido (met)acrílico tal como (met)acrilato de 2-hidroxietila, (met)acrilato de 2-hidroxipropila, e (met)acrilato de 2-hidroxibutila.

Como a resina de (met)acrilato (A), um (met)acrilato de poliéster, um (met)acrilato de epóxi (uma resina epóxi modificada de ácido (met)acrílico), e um (met)acrilato de poliuretano são preferenciais.

Levando em consideração a dureza e viscosidade do revestimento da composição de revestimento, a temperatura de transição de vidro (Tg) da resina de (met)acrilato (A) é usualmente de -30°C a +200°C e preferencialmente de -20°C a +160°C, e o peso médio molecular (Mn) da mesma é normalmente 500 a 200.000 e preferencialmente 500 a 80.000. A viscosidade a 25°C da resina de (met)acrilato (A) é normalmente 500 a 100.000 mPa-s e preferencialmente 1.000 a 80.000 mPa-s.

A resina de (met)acrilato (A) pode ser preparada por seleção adequada dos monômeros de partida de forma que ao menos uma unidade recorrente selecionada dentre uma unidade recorrente derivada de ácido (met)acrílico e uma unidade recorrente derivada de um éster de (met)acrilato esteja contida na molécula da resina resultante e que as propriedades da resina resultante estejam dentro das faixas acima definidas e por polimerização dos monômeros de partida selecionados com uso de uma técnica conhecida (por exemplo, polimerização de radical livre de solução).

Os exemplos dos monômeros de partida incluem ácido (met)acrílico e ésteres de (met)acrilato que são normalmente usados. O éster de (met)acrilato inclui alquil ésteres de ácido (met)acrílico (em que a alquila contém 1 a 18 átomos de carbono) e cicloalquil ésteres de ácido (met)acrílico (em que a cicloalquila contém 3 a 8 átomos de carbono). Os exemplos específicos do éster de

(met)acrilato incluem metil, etil, n-propil, isopropil, butil (n-, i-, t-), hexil, 2-etilhexil, n-octil, decil, lauril, estearil, e ciclohexil ésteres de ácido (met)acrílico. Entre esses, (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila e (met)acrilato de butila são preferenciais.

5 Outros monômeros que podem ser copolimerizados com ácido (met)acrílico ou os ésteres de (met)acrilato descritos acima podem ser usados como um monômero de partida. Os exemplos de outros monômeros são alcoxi alquil ésteres de ácido (met)acrílico (o alcoxi alquil tendo 2 a 18 átomos de carbono) tal como (met)acrilato de metoxietila, (met)acrilato de metoxibutila e
10 (met)acrilato de etoxibutila; aminoalquil ésteres de ácido (met)acrílico tais como (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetila e (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropila; e alquil ésteres que contém grupo hidróxi de ácido (met)acrílico tais como (met)acrilato de 2-hidroxietila, (met)acrilato de hidroxipropila e (met)acrilato de hidroxibutila.

15 Os macromonômeros tais como os (met)acrilato de poliéster, (met)acrilato de epóxi, (met)acrilato de poliéter e (met)acrilato de poliuretano descritos acima pode ser também usado como o monômero de partida.

(B) Monômero de (met)acrilato selecionado a partir de monômeros de (met)acrilato monofuncionais e monômeros de (met)acrilato bifuncionais

20 Cada um dentre um monômero de (met)acrilato monofuncional e um monômero de (met)acrilato bifuncional (B) e um monômero de (met)acrilato trifuncional ou multifuncional mais alto (C) é submetido à fotopolimerização e constitui uma porção do polímero resultante. Esses monômeros também funcionam como um agente diluente da resina de (met)acrilato fotocurável (A) quando se
25 prepara a composição fotocurável, assim melhorando a aplicabilidade da composição e permitindo a preparação de uma composição de revestimento livre se solvente.

Conforme cada um desses monômeros de (met)acrilato, é preferível usar um monômero que tenha boa reatividade (tal como a capacidade de
30 copolimerizar) com a resina de (met)acrilato fotocurável e uma alta taxa de cura.

Conforme o componente (B), qualquer um dentre um monômero de (met)acrilato monofuncional ou um monômero de (met)acrilato bifuncional pode ser usado sozinho, ou ambos podem ser usados em combinação.

Os exemplos do monômero de (met)acrilato monofuncional incluem
5 (met)acrilato de 2-etilhexil, (met)acrilato de fenoxietila, (met)acrilato de etoxietila, (met)acrilato de butoxietila, (met)acrilato de 2-hidroxipropila, (met)acrilato de metiltriglicol, (met)acrilato de isodecila, (met)acrilato de isobornila, (met)acrilato de dicitlopentanila, (met)acrilato de dicitlopenteniloxietila, (met)acrilato de laurila, e similares.

10 Conforme o monômero de (met)acrilato bifuncional, por exemplo, ao menos um membro selecionado dentre um di(met)acrilato alifático, um di(met)acrilato alifático que tem uma ligação de éter, um di(met)acrilato alicíclico, um di(met)acrilato aromático e derivados desses compostos podem ser usados.

Os exemplos do di(met)acrilato alifático incluem di(met)acrilato de
15 1,3-butilenoglicol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol (BDDA, di(met)acrilato de 1,4-butilenoglicol), di(met)acrilato de neopentilglicol (NPGDA), di(met)acrilato de neopentilglicol de ácido hidroxipiválico (HPNDA), di(met)acrilato de 1,6-hexanediol (EEDDA, di(met)acrilato de 1,6-hexilenoglicol), e similares.

Os exemplos do di(met)acrilato alifático que tem uma ligação de éter
20 incluem di(met)acrilato de dietilenoglicol (DEGDA), di(met)acrilato de tetraetilenoglicol (TEGDA), di(met)acrilato de polietileno glicol 400 (PEG400DA), di(met)acrilato de tripropilenoglicol (TPGDA), e similares.

Os exemplos do di(met)acrilato alicíclico incluem di(met)acrilato de dicitlopentanil e similares. Os exemplos do di(met)acrilato aromático incluem
25 diglicidil éter di(met)acrilato de bisfenol A e similares.

Entre esses, um monômero de (met)acrilato monofuncional, um di(met)acrilato alifático e um di(met)acrilato alifático que tem uma ligação de éter são preferenciais como o componente (B).

(C) Monômero de (met)acrilato trifuncional ou multifuncional superior

30 O monômero de (met)acrilato trifuncional ou multifuncional superior

(C) é um monômero de (met)acrilato que tem pelo menos três e, preferencialmente, 3 a 6 grupos insaturados polimerizáveis como grupos de (met)acrilóil ou grupo de (met)acrilóilóxi por molécula.

O monômero de (met)acrilato trifuncional ou multifuncional superior (C) pode ser preparado, por exemplo, através da reação de um composto que tem três ou mais grupos hidroxil na molécula com um ácido (met)acrílico ou um derivado do ácido (met)acrílico que tem um grupo carboxil em uma razão de pelo menos 3 moles do último citado para 1 mol do primeiro citado.

Os exemplos específicos de um monômero de (met)acrilato trifuncional incluem trimetilolpropano tri(met)acrilato (TMPTA), trimetilolpropanoetoxi tri(met)acrilato, trimetilolpropanopropoxi tri(met)acrilato, pentaeritritol tri(met)acrilato (PETA), glicerina propoxi tri(met)acrilato (GPTA) e similares.

(D) Iniciador de fotopolimerização

Qualquer iniciador de fotopolimerização conhecido pode ser usado como componente (D). Um iniciador de fotopolimerização preferencial (D) inclui benzoína, éter metílico de benzoína, éter propílico de benzoína, éter isobutílico de benzoína, α -acrilbenzoína, benzil, benzofenona, 2-etilantraquinona, 1-cloroantraquinona, 2-cloroantraquinona, tioxantona, clorotioxantona, 2-metiltioxantona, 2-hidroxi-2-metilpropiofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, 2-metil-[4-(metil)tiofenil]-2-morfolino-1-propanona e similares.

(E) Agente anticorrosivo de benzotriazol

Os exemplos do agente anticorrosivo de benzotriazol (E) incluem etilbenzotriazol, butil éster benzotriazol, metil éster benzotriazol, clorobenzotriazol, 1-hidroximetilbenzotriazol, 1-(2,3 -diidroxipropil)-benzotriazol, 1-(1,2-dicarboxietil)benzotriazol, 1-[N,N-bis(2-etilhexil)-aminometil]benzotriazol, 1,2,3-benzotriazol, carboxibenzo-triazol e similares. Entre esses, 1-[N,N-bis(2-etilhexil)aminometil]benzotriazol e 1,2,3-benzotriazol são preferenciais do ponto de vista do efeito de prevenção de ferrugem e capacidade de adequação para uma

composição de revestimento.

(F) Pigmento anticorrosivo

Uma composição de revestimento fotocurável de acordo com a presente invenção contém um pigmento anticorrosivo (F) selecionado a partir de um pigmento anticorrosivo de fosfato e sílica de troca iônica com cálcio.

Como o pigmento anticorrosivo de fosfato, pelo menos um membro selecionado a partir de um sal de alumínio, um sal de magnésio, um sal de cálcio e um sal de zinco de ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosfórico ou ácido fosfomolibdico pode ser usado. A sílica de troca iônica com cálcio é um pigmento anticorrosivo não tóxico no qual íons de cálcio são incorporados através de troca iônica em um suporte de sílica que tem uma estrutura de poros finos. Um pigmento anticorrosivo de fosfato ou sílica de troca iônica com cálcio pode ser usado sozinho ou ambos desses podem ser usados em combinação.

O diâmetro médio da partícula primária do pigmento anticorrosivo (F) selecionado a partir de um pigmento anticorrosivo de fosfato e sílica de troca iônica com cálcio é, preferencialmente, pelo menos 1 μm e não maior do que 10 μm dos pontos de vista da capacidade de dispersão na composição de revestimento e da aparência externa e transparência do revestimento. O diâmetro médio da partícula primária pode ser medido pelo método de resistência elétrica.

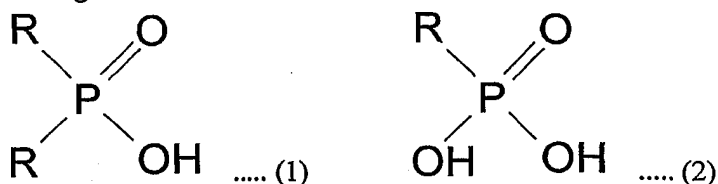
Em uma composição de revestimento fotocurável de acordo com a presente invenção, um agente anticorrosivo de benzotriazol (E) e um pigmento anticorrosivo (F) selecionado a partir de um pigmento anticorrosivo de fosfato e sílica de troca iônica com cálcio são usados em combinação. Como resultado, devido à ação quelante do pigmento anticorrosivo de benzotriazol (E) e à ação anódica sacrificial do pigmento anticorrosivo de fosfato (F) e/ou à ação de troca iônica da sílica de troca iônica com cálcio, é possível formar um revestimento fotocurado que tenha excelente resistência à corrosão que é comparável àquela obtida com gordura do composto ou gordura de armazenamento.

(G) Éster fosfato

Uma composição fotocurável de acordo com a presente invenção

contém um éster fosfato (G) particularmente com a finalidade de aperfeiçoar a adesão de um revestimento fotocurado formado a partir do mesmo em um substrato.

O éster fosfato (G) é, preferencialmente, um composto fotocurável do ponto de vista da manutenção de um alto nível de adesão ao substrato do revestimento fotocurado durante longos períodos. Mais preferencialmente, esse contém pelo menos uma ligação etilicamente insaturada na molécula. Os exemplos do éster fosfato (G) incluem fosfatos de alquil que contém pelo menos uma ligação etilicamente insaturada na molécula, fosfatos de aralquil que contém pelo menos uma ligação etilicamente insaturada na molécula, fosfato alil, (met)acrilatos que têm um grupo fosfato na molécula (denominado abaixo como fosfatos de (met)acrilato) e similares. Entre esses, um fosfato de (met)acrilato é preferencial. Os exemplos de um fosfato de (met)acrilato são compostos que têm a fórmula (1) ou (2) a seguir.



Nas fórmulas (1) e (2), R corresponde a $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{-COO-R}^2\text{-O-}$, R^1 corresponde a H ou CH_3 e R^2 corresponde a uma cadeia reta ou grupo alquilenos ramificado que tem 1 a 4 átomos de carbono. Na fórmula (1), os dois R's podem ser iguais ou diferentes entre si.

Ao usar o fosfato de (met)acrilato de fórmula (1) ou (2), a adesão do revestimento fotocurado ao substrato é aperfeiçoada devido a uma reação entre o grupo fosfato e a superfície do substrato (metal).

Exemplos específicos do fosfato de (met)acrilato incluem 2-hidroxi-etil fosfato de (met)acrilato (também denominado como fosfato de ácido 2-(met)acrilóiloxietil), (met)acrilóiloxietil fosforilfenil, fosfato de (met)acrilato modificado por EO (óxido de etileno), fosfato de (met)acrilato fenoxilado modificado por EO, fosfato de (met)acrilato butoxilado modificado por EO, fosfato de (met)acrilato octoxilado modificado por EO e similares.

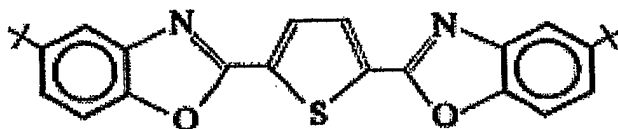
Vários Aditivos

Em adição aos componentes essenciais (A) a (G) descritos acima, uma composição fotocurável de acordo com a presente invenção pode conter como componentes opcionais vários aditivos que são comumente usados no campo das composições de revestimento. Os exemplos de tais aditivos incluem (H) um lubrificante e (I) um agente de iluminação fluorescente.

Exemplos do lubrificante (H) incluem ceras como cera de polietileno, cera de parafina e cera de carnaúba; lubrificantes sólidos como politetrafluoroetileno (PTFE); e similares. Entre esses, a cera de polietileno é preferencial dos pontos de vista de manutenção das propriedades de lubrificação ao longo de períodos longos e custo.

Uma composição fotocurável de acordo com a presente invenção pode formar um revestimento fotocurado que tem propriedades de lubrificação satisfatórias mesmo se não contiver qualquer lubrificante (H). Entretanto, a adição do lubrificante (H) pode dotar o revestimento fotocurado com aperfeiçoamento adicional nas propriedades de lubrificação (propriedades de deslizamento). Portanto, de acordo com a lubricidade demandada do revestimento fotocurado, se for necessário, o lubrificante (H) pode ser adicionado à composição fotocurável. Por exemplo, quando o substrato é uma junta rosqueada para tubos de aço, é possível aperfeiçoar adicionalmente a lubricidade da junta rosqueada através da adição do lubrificante (H).

O agente de iluminação fluorescente (I) pode ser adicionado a uma composição fotocurável, se for necessário, a fim de aperfeiçoar a visibilidade de um revestimento fotocurado formado a partir da composição. Os exemplos do agente de iluminação fluorescente (I) incluem compostos como benzoxazóis, oxazóis, estilbenos, coumarinas, pirazolinas, imidazóis, naftalimidias, bisbenzoxazóis e bis-estirilbifenis; derivados de ácido diaminoestilbeno disulfônico e similares. Entre esses, os compostos de bisbenzoxazol são preferenciais e 2,5-tiofenediil-bis(5-terc-butil-1,3-benzoxazol), que é o composto representado pela fórmula 3 a seguir, é mais preferencial.



(3)

Proporção de cada componente de uma composição fotocurável

Uma composição fotocurável de acordo com a presente invenção contém, preferencialmente, os componentes respectivos em proporções dentro das faixas a seguir, que são indicadas em partes em massa, com a soma de

5 componentes (A) a (G) sendo 100 partes:

5 a 50 partes do componente (A),

5 a 50 partes do componente (B),

5 a 30 partes do componente (C),

1 a 15 partes do componente (D),

10 0,1 a 5 partes do componente (E),

1 a 10 partes do componente (F), e

1 a 5 partes do componente (G).

A proporção de cada componente de uma composição fotocurável é indicada como seu teor de sólidos secos (sem incluir o teor de solvente, se

15 houver). Quando o teor de cada um dos componentes (A) a (G) está dentro da faixa descrita acima, um revestimento fotocurado formado a partir da composição tem um bom equilíbrio entre a adesão ao substrato e a resistência à corrosão.

Uma proporção mais preferencial de cada componente está na faixa a seguir:

20 20 a 40 partes do componente (A),

20 a 40 partes do componente (B),

10 a 25 partes do componente (C),

3 a 10 partes do componente (D),

0,3 a 3 partes do componente (E),

25 3 a 8 partes do componente (F), e

2 a 4 partes do componente (G).

A partir dos pontos de vista do equilíbrio de adesão ao substrato e da

resistência à corrosão, também é preferível que o teor de cada um dos componentes acima com relação a 1 parte do componente (C) esteja na faixa a seguir:

0,8 a 4 partes do componente (A),

5 0,8 a 4 partes do componente (B),

0,1 a 1 parte do componente (D),

0,02 a 0,3 partes do componente (E),

0,12 a 0,8 partes do componente (F), e

0,08 a 0,4 partes do componente (G).

10 Quando uma composição fotocurável de acordo com a presente invenção contém um lubrificante (H), o teor do lubrificante (H) é, preferencialmente, 0,1 a 5 por cento em massa e, mais preferencialmente, 0,1 a 3 por cento em massa com base na quantidade total da composição fotocurável. Em adição, o lubrificante (H) é preferencialmente usado em uma quantidade de 0,1 a 10 partes
15 e, mais preferencialmente, 0,1 a 5 partes em massa com relação a 100 partes da quantidade total dos componentes (A) a (G) na composição fotocurável. Se o teor do lubrificante (H) for muito baixo, quando a composição fotocurável for aplicada a uma junta rosqueada para tubos de aço e curada para formar um revestimento de prevenção de ferrugem, o aperfeiçoamento adicional desejado na lubricidade
20 (propriedades de lubrificação) da junta rosqueada pode não ser alcançado. Se o teor do lubrificante (H) for muito alto, isso pode resultar em curabilidade inadequada e em uma diminuição na adesão entre o revestimento e um substrato.

Quando uma composição fotocurável contém um agente de iluminação fluorescente (I), seu teor é, preferencialmente, 0,1 a 3 por cento em
25 massa e, mais preferencialmente, 0,1 a 1 por cento em massa com base na quantidade total da composição fotocurável. Em adição, o agente de iluminação fluorescente (I) é preferencialmente usado em uma quantidade de 0,1 a 5 partes e, mais preferencialmente, 0,1 a 3 partes em massa com relação a 100 partes do total de componentes (A) a (G) na composição fotocurável. Se o teor do agente de
30 iluminação fluorescente (I) for muito baixo, o efeito pretendido de adição do agente

de iluminação fluorescente (I) pode não ser suficientemente exibido. Se o teor desse componente for muito alto, isso leva, muitas vezes, à curabilidade insuficiente e a uma diminuição na adesão entre o revestimento e um substrato.

[Formação de um revestimento de prevenção de ferrugem em uma
5 junta rosqueada para tubos de aço]

Uma composição fotocurável de acordo com a presente invenção pode ser usada adequadamente como um material para formar um revestimento de prevenção de ferrugem em uma junta rosqueada para tubos de aço (denominados abaixo simplesmente como uma composição de revestimento). Ao
10 usar essa composição de revestimento, um revestimento de prevenção de ferrugem que tem excelente resistência à corrosão e excelente adesão com relação a um substrato sob a forma de uma junta rosqueada para tubos de aço pode ser formado.

Nesse caso, a composição fotocurável pode conter, em adição aos
15 componentes descritos acima, pequenas quantidades (por exemplo, no máximo 10% em massa da composição total) de aditivos que têm sido convencionalmente usados em uma composição de revestimento como componentes opcionais, desde que esses não tenham uma ação adversa significativa sobre os objetivos e efeitos da presente invenção. É esperado que esses aditivos aperfeiçoem adicionalmente
20 o desempenho e qualidade da composição fotocurável como uma composição de revestimento.

Os exemplos dos aditivos que podem ser usados incluem um promotor de fotopolimerização do tipo amina ou quinona, um inibidor de polimerização térmico, uma carga inorgânica, uma carga orgânica, um agente de
25 transmissão de adesão, um agente tixotrópico, um plastificante, um polímero não reativo, um pigmento de coloração, um agente anti-sedimentação, um agente anti-espumante, um agente de nivelamento e similares.

Se for desejado, um agente anticorrosivo diferente do agente anticorrosivo de benzotriazol (E) e do pigmento anticorrosivo (F) selecionado a
30 partir de um pigmento anticorrosivo de fosfato e sílica de troca iônica com cálcio

pode ser adicionado, desde que não aumente acentuadamente a turvação do revestimento ou diminua acentuadamente a curabilidade do revestimento. Os exemplos de tal agente anticorrosivo incluem sal de alumínio ou de cálcio de ácido molíbdico, sal de cálcio ou de bário de ácido bórico, silicato de cálcio, borosilicato de cálcio e similares.

[Método de preparação de uma composição fotocurável ou uma composição de revestimento]

Uma composição fotocurável e uma composição de revestimento de acordo com a presente invenção podem ser preparadas em um modo convencional. Por exemplo, os componentes descritos acima que foram pesados para render proporções nas faixas descritas acima podem ser misturados e dispersos com o uso de um misturador de dispersão como um moinho de ponta esférica, um moinho de micro-esferas ou um moinho de três rolos, ou um misturador de agitação como um misturador de lamina de rotação de alta velocidade chamado como um misturador de dispersão para preparar a composição fotocurável ou composição de revestimento descritas acima.

Uma composição fotocurável e uma composição de revestimento de acordo com a presente invenção não contêm substancialmente e não precisam conter pós de metais pesados como zinco, chumbo ou cobre, que estão contidos em grandes quantidades em um revestimento de prevenção de ferrugem convencional para uma junta rosqueada para tubos de aço. Portanto, os efeitos adversos desses pós sobre o meio ambiente e seres humanos podem ser evitados durante a formação ou uso de um revestimento fotocurado.

[Substrato a ser revestido]

Os exemplos de substratos que podem ser revestidos com uma composição fotocurável e uma composição de revestimento de acordo com a presente invenção incluem placas ou folhas, fios, hastes, tubos e vários outros substratos de metal (membros conformados). Os exemplos de metais que constituem os substratos descritos acima são vários metais como ferro, aço carbono, cobre, zinco, estanho e alumínio; e ligas desses metais. O substrato pode

ser um material galvanizado com tal metal ou liga. Embora uma composição fotocurável e uma composição de revestimento de acordo com a presente invenção possam formar um revestimento que tem excelente resistência à corrosão, essas são particularmente adequadas para aço carbono e aços de liga que têm um teor de Cr de no máximo 20 por cento em massa. Uma composição fotocurável e um material formador de revestimento de acordo com a presente invenção também podem ser aplicados aos vários substratos descritos acima (membros conformados) e usados para aplicações diferentes da prevenção de ferrugem.

10 Entre esses usos, uma composição fotocurável e uma composição de revestimento de acordo com a presente invenção são adequadas para o uso para formar um revestimento destinado à prevenção de ferrugem ou prevenção de ferrugem e lubrificação em um uma junta rosqueada para tubos e, particularmente, no pino e/ou na caixa de uma junta rosqueada para tubos de aço.

15 [Revestimento fotocurado, substrato com um revestimento fotocurado e junta rosqueada para tubos de aço que têm um revestimento fotocurado]

Um revestimento fotocurado de acordo com a presente invenção é formado a partir da composição fotocurável descrita acima. O revestimento fotocurado é usualmente formado sobre o substrato descrito acima (como as superfícies de contato de uma junta rosqueada para tubos de aço). O método para sua formação é conforme descrito posteriormente.

20 Um substrato que tem um revestimento fotocurado de acordo com a presente invenção tem o revestimento fotocurado descrito acima sobre uma superfície de um substrato de metal.

25 Uma junta rosqueada para tubos de aço que tem um revestimento fotocurado de acordo com a presente invenção é caracterizada por ter o revestimento fotocurado descrito acima sobre a superfície de um pino e/ou uma caixa de uma junta rosqueada para tubos de aço. O revestimento fotocurado tem excelente resistência à corrosão e adesão a um substrato sob a forma da junta
30 rosqueada para tubos.

A espessura do revestimento fotocurado está normalmente na faixa de 1 a 100 micrômetros. Levando em consideração o custo para a prevenção de ferrugem, resistência à corrosão, facilidade de constituição e a eficiência de cura da composição fotocurável, a espessura do revestimento é, preferencialmente, 5 a 30 micrômetros.

O revestimento fotocurado tem boa adesão a um substrato (como as superfícies de contato de uma junta rosqueada para tubos de aço). Por exemplo, a composição fotocurável não descasca de um substrato mesmo se existir um impacto externo no momento do transporte ou manuseamento ou contato com derrapagem por rolamento ou similares. A composição fotocurável também tem excelente resistência à corrosão (propriedades de prevenção de ferrugem).

Um revestimento fotocurado de acordo com a presente invenção é altamente transparente, então é possível analisar opticamente porções rosqueadas de uma junta rosqueada para danos por cima do revestimento. Especificamente, a turvação do revestimento fotocurado é, preferencialmente, no máximo 40% e, mais preferencialmente, no máximo 15%. À medida que a turvação aumenta, a transparência diminui e, algumas vezes, se torna difícil verificar se existe dano nas porções rosqueadas. Quanto menor a turvação do revestimento fotocurado, melhor. O limite inferior da turvação é usualmente de 0,1%. Um método para medir a turvação é descrito no exemplo a seguir.

A turvação do revestimento fotocurado pode ser ajustada através das proporções de componentes de pigmento como um pigmento anticorrosivo (como o pigmento anticorrosivo (F) selecionado a partir de um pigmento anticorrosivo de fosfato e sílica de troca iônica com cálcio) e o lubrificante (H). A turvação aumenta à medida que as proporções desses componentes aumentam.

[Método para a prevenção de ferrugem de uma junta rosqueada para tubos de aço e método de fabricação de uma junta rosqueada para tubos de aço que têm um revestimento fotocurado]

Um método para a prevenção de ferrugem de uma junta rosqueada para tubos de aço de acordo com a presente invenção (um método de tratamento

de superfície para prevenção de ferrugem) compreende as etapas de aplicar a composição fotocurável descrita acima às superfícies de um pino e/ou uma caixa de uma junta rosqueada para tubos de aço e, então, irradiar as superfícies revestidas com raios de energia ativa para curar a composição e formar um

5 revestimento fotocurado.

Um método de fabricação de uma junta rosqueada para tubos de aço que têm um revestimento fotocurado de acordo com a presente invenção compreende as etapas de aplicar a composição fotocurável descrita acima às superfícies de um pino e/ou uma caixa de uma junta rosqueada para tubos de aço

10 e, então, irradiar as superfícies revestidas com raios de energia ativa para curar a composição e formar um revestimento fotocurado.

As superfícies de contato da junta rosqueada para tubos (as superfícies das porções rosqueadas e das porções de contato de metal não rosqueadas do pino e/ou da caixa da junta rosqueada) podem ser irradiadas com

15 raios de energia ativa imediatamente após a aplicação da composição fotocurável descrita acima, e a composição como um todo é rapidamente curada por fotopolimerização, desse modo, formando um revestimento com grau uniforme de reticulação. Esse revestimento uniforme tem boa adesão à superfície de um tubo de aço e pode evitar de maneira eficaz a formação de ferrugem.

20 Antes da aplicação da composição fotocurável, a superfície do tubo de aço pode ser submetida a um tratamento de conversão química conhecido na técnica como tratamento de conversão química de oxalato ou fosfato para formar uma camada protetora ou primária como meio de auxiliar na prevenção de ferrugem e aperfeiçoamento da adesão do revestimento. A superfície também

25 pode ser submetida ao tratamento de rugosidade da superfície conhecido na técnica como jateamento de granalhas e granalhagem com a finalidade de aperfeiçoamento da adesão do revestimento. Em adição, é preferível remover adequadamente a umidade e óleo restante da superfície do tubo de aço antes da aplicação da composição fotocurável. Desde que os objetivos e efeitos da presente

30 invenção não sejam prejudicados, um lubrificante convencional pode ser aplicado

no topo do revestimento fotocurado, ou um revestimento de lubrificação conhecido convencional ou revestimento anticorrosivo pode ser formado no topo do revestimento fotocurado.

5 A aspersion, banho de aspersion, imersão, aplicação de cilindro ou similares pode ser usado como um método de aplicação da composição fotocurável e da composição de revestimento para formar um revestimento de prevenção de ferrugem sobre uma junta rosqueada para tubos de aço.

10 Como uma fonte de raios de energia ativa, é conveniente usar um dispositivo capaz de gerar luz ultravioleta como uma lâmpada de (ultra) alta pressão ou uma lâmpada ou uma lâmpada de vapor metálico, mas também é possível usar um acelerador de feixe de elétrons, cobalto 60 como uma fonte de raios gama ou similares. É conveniente usar um "sistema de revestimento contínuo para formar um revestimento de prevenção de ferrugem sobre uma junta rosqueada para tubos" no qual um tubo de aço que é transportado por cilindros é
15 sucessivamente submetido à aplicação da composição fotocurável e irradiação com raios de energia ativa.

Exemplos

A presente invenção será explicada através dos exemplos a seguir, mas a presente invenção não está limitada a esses exemplos. Nos exemplos e
20 exemplos comparativos a seguir, exceto onde especificado em contrário, "partes" significam partes em massa.

[Métodos para medir Tg, Mn e a viscosidade de uma resina de (met)acrilato fotocurável]

25 - Tg: Medido com um calorímetro de varredura diferencial (DSC) de acordo com JIS K7121;

- Mn: Medido por cromatografia de permeação em gel (GPC);

- Viscosidade: Medida com um viscosímetro Brookfield de acordo com JIS K7117-2.

[Exemplo 1]

30 Com a finalidade de preparar a composição mostrada na Tabela 1, os

seguintes componentes (100 partes no total) foram adicionados em um vaso em ordem apropriada e agitados com o uso de um misturador de dispersão em uma mistura uniforme para formar uma composição fotocurável:

5 A quantidade de 20 partes de uma resina de acrilato fotocurável (SHIKO™ UV3200B, Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.),

A quantidade de 20 partes de uma resina de acrilato fotocurável (RIPOXY™ VR-77-80TPA, Showa Highpolymer Co., Ltd.),

A quantidade de 8 partes de um monômero de acrilato monofuncional (FANCRYL™ FA-512A, Hitachi Chemical Co., Ltd.),

10 A quantidade de 13 partes de um monômero difuncional (TPGDA, Daicel-Cytec Co., Ltd.),

A quantidade de 5 partes de um monômero difuncional (VISCOAT™ nº215, Osaka Organic Chemical Industry Ltd.),

15 A quantidade de 15 partes de um monômero trifuncional (NEW FRONTIER™ TMPT, Dai-ichi Kogyo Seiyaku, Co., Ltd.),

A quantidade de 7 partes de um iniciador de fotopolimerização (IRGACURE™ 184, Ciba Specialty Chemicals),

A quantidade de 3 partes de um iniciador de fotopolimerização (IRGACURE™ 651, Ciba Specialty Chemicals),

20 A quantidade de 1 parte de um agente anticorrosivo de benzotriazol (BT-LX, Johoku Chemical Co., Ltd.),

A quantidade de 5 partes de um pigmento anticorrosivo de fosfato (EXPERT™ NP- 1102, Toho Ganryo Kogyo Co. Ltd.), e

25 A quantidade de 3 partes de um éster fosfato (LIGHTESTER™ P-2M, Kyoeisha Chemical Co. Ltd.).

Com o uso da composição fotocurável, as avaliações seguintes 1 a 4 foram executadas. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

[Exemplos 2 a 10 e Exemplos Comparativos 1 a 6]

30 As composições fotocuráveis foram preparadas no mesmo modo como no Exemplo 1, exceto que os componentes mostrados na Tabela 1 foram

usados nas proporções indicadas. As avaliações a seguir 1 a 4 foram executadas em cada uma das composições fotocuráveis resultantes. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

Os detalhes de cada um dos componentes mostrados na Tabela 1
5 foram conforme a seguir. [Componentes (A): resinas de (met)acrilato fotocuráveis]

A-1: um acrilato de poliuretano de Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.: SHIKO™ UV3200B, Tg = -8 °C, Mn = 10.000, viscosidade = 50.000 mPa-s (25 °C);

A-2: um acrilato de poliéster de DIC Corp.: UNIDIC™ V3021, Mn =
10 500, viscosidade = 7.000 mPa-s (25 °C);

A-3: um acrilato de poliéster de Daicel-Cytec Co., Ltd.: EBECRYL™ 525, Mn = 1.000, viscosidade = 40.000 mPa-s (25 °C);

A-4: um acrilato de poliéster de Daicel-Cytec Co., Ltd.: EBECRYL™ 811, viscosidade = 1.850 mPa-s (60 °C);

A-5: um acrilato epóxi de DIC Corp.: UNIDIC™ V5502, Tg = de 100 a
15 140 °C, Mn = 1.300, viscosidade = 2.000 mPa-s (25 °C);

A-5: um acrilato epóxi de Showa Highpolymer Co., Ltd.: RIPOXY™ VR-77-80TPA, Mn = 500, viscosidade = 40.000 mPa-s (25 °C).

[Componentes (B): Monômeros de (met)acrilato monofuncionais ou
20 difuncionais]

B-1 : um monômero de acrilato monofuncional - acrilato de dicitropenteniloxietil de Hitachi Chemical Co., Ltd.: FANCRYL™ FA-512A;

B-2: um monômero de acrilato monofuncional - acrilato de fenoxietil de Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.: NEW FRONTIER™ PHE;

B-3: um monômero de acrilato difuncional - diacrilato de tripropileno glicol de Daicel-Cytec Co., Ltd. : TPGDA;

B-4: um monômero de acrilato difuncional – diacrilato de neopentilglicol de Osaka Organic Chemical Industry, Ltd.: VISCOAT™ n°215;

B-5: um monômero de acrilato difuncional – diacrilato de 1,6-
30 hexanediol de Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd: NEW FRONTIER™ HDDA.

[Componentes (C): Monômeros de (met)acrilato trifuncionais ou multifuncionais superiores]

C-1: um monômero de acrilato trifuncional – triacrilato de trimetilolpropano de Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd: NEW FRONTIER™ TMPT;

5 C-2: um monômero de acrilato trifuncional – triacrilato de pentaeritritol de Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.: NEW FRONTIER™ PET-3.

[Componentes (D): iniciadores de fotopolimerização]

D-1: 1-hidroxiciclohexil fenil cetona de Ciba Specialty Chemicals: IRGACURE™ 184;

10 D-2: 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona de Ciba Specialty Chemicals: IRGACURE™ 651.

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

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

15 [Componentes (F): pigmentos anticorrosivos]

F-1: um pigmento anticorrosivo de fosfato – fosfito de alumínio de Toho Ganryo Co., Ltd.: EXPERT™ NP-1102;

F-2: sílica de troca iônica com cálcio (dióxido de silício amorfo e hidróxido de cálcio) de Fuji Silysia Chemical Ltd. : S YLOMASK™ 55.

20 [Componente (G): éster fosfato]

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

[Componente (H): Lubrificante]

H-1: cera de polietileno micronizada de BYK Chemie: CERAFLOUR™
25 991.

[Componente (I): Agente de iluminação fluorescente]

I-1: Agente de iluminação fluorescente - 2,5-tiofenodiil-bis(5-terc-butil-1,3-benzoxazol de Ciba Specialty Chemicals: TINOPAL™ OB.

[Métodos de testes para avaliação]

1. Avaliação de resistência à corrosão (teste de aspensão de sal)

A resistência à corrosão das composições fotocuráveis obtidas nos exemplos e exemplos comparativos foi avaliada no modo a seguir de acordo com o teste de aspensão de sal descrito em JIS Z2371.

Primeiramente, cada uma das composições fotocuráveis descritas acima foi aplicada por aspensão no topo de uma folha de aço, tal que a espessura do revestimento do revestimento fotocurado resultante fosse de 20 micrômetros \pm 1 micrômetro, depois, foi irradiada com luz ultravioleta para curar o revestimento aplicado e obter uma folha de aço com um revestimento fotocurado. Como a folha de aço, uma folha de aço carbono (SPCC - SD, 150 mm x 70 mm x 0,8 mm) que foi tratada com uma solução de fosfatação de zinco (Paltec Test Panels Co. Ltd.) de modo a formar uma camada de fosfato com uma espessura de cerca de 1 micrômetro (doravante no presente documento denominado como folha de aço fosfatada de zinco) foi usada. Um aspersor de ar fabricado por Nordson K.K foi usado como um dispositivo de aspensão. A cura com raios ultravioleta foi executada por irradiação de raios ultravioleta usando aparelho de irradiação de raios ultravioleta fabricado por Eye Graphics Co., Ltd. sob a condição de 1.000 mJ/cm² (medido com um iluminômetro fabricado por TOPCON Corporation). A espessura do revestimento fotocurado que foi formado foi verificada com o uso de um medidor de espessura de filme eletromagnético fabricado por Kett Electric Laboratory.

Um teste de aspensão de sal foi executado na folha de aço resultante com um revestimento fotocurado (Peça de Teste 1). O teste de aspensão de sal foi executado com o uso de uma máquina de teste fabricada por Suga Test Instruments Co., Ltd. A peça de teste 1 foi removida a fim de ser examinada para a presença ou ausência de ferrugem após a passagem de 100 horas, 200 horas, 500 horas, 750 horas e 1.000 horas. O critério para a ocorrência de ferrugem foi que haveria ferrugem se mesmo uma área de ferrugem em formato de ponto fosse observada. As peças de teste que não tiveram qualquer ferrugem após 750 horas

(Pontuação A ou B no critério de avaliação a seguir) foram consideradas aceitáveis.

Critério para avaliação de resistência à corrosão:

A: Nenhuma ferrugem observada após 1.000 horas,

5 B: Nenhuma ferrugem observada após 750 horas,

C: Nenhuma ferrugem observada após 500 horas,

D: Ocorrência de ferrugem antes de 500 horas.

2. Avaliação da adesão do revestimento fotocurado a um substrato antes e após um teste de ciclo de calor

10 As folhas de aço usadas nesse teste foram a folha de aço fosfatada de zinco descrita acima e uma folha de aço inoxidável que tem um teor de Cr de 13 por cento em massa que foram terminadas por trituração (150 mm x 70 mm x 2 mm). As composições fotocuráveis obtidas nos exemplos e nos exemplos comparativos foram aplicadas pela aspersão às folhas de aço, e, então, foram
15 irradiadas com raios ultravioleta para curar o revestimento aplicado e obter folhas de aço com um revestimento fotocurado. As condições para aplicação e cura foram as mesmas que as condições para o Teste 1 descrito acima (avaliação de resistência à corrosão). Fendas em formato transversal com um comprimento de
20 20 mm foram feitas em uma profundidade que atingiu o substrato de aço no revestimento fotocurado usando uma faca de corte para criar uma condição na qual o descascamento pudesse progredir facilmente.

Com o uso da Peça de Teste 2 obtida no modo acima, (1) a adesão do revestimento fotocurado a um substrato antes de um teste de ciclo de calor, e (2) a adesão do revestimento fotocurado a um substrato após um teste de ciclo de
25 calor foram avaliadas.

(1) Antes do teste de ciclo de calor: A adesão foi avaliada usando um teste de descascamento por fita típico com base em JIS K5600. Apenas as peças de teste que têm Pontuação 1 ou 0 (Pontuação A ou B no critério de avaliação a seguir) foram avaliadas como aceitáveis de acordo com os padrões de avaliação
30 estabelecidos em JIS K5600.

Critério para avaliação de adesão antes de um teste de ciclo de calor

A: Pontuação 0 no teste de descascamento por fita com base em JIS

K5600,

B: Pontuação 1 no teste de descascamento por fita com base em JIS

5 K5600,

C: Pontuação 2 no teste de descascamento por fita com base em JIS

K5600,

D: Pontuação 3 ou menor no teste de descascamento por fita com base em JIS K5600.

10 (2) Após o teste de ciclo de calor: Um teste de ciclo de calor foi executado através da colocação da Peça de Teste 2 descrita acima em um termostato e execução de 20 ciclos mantendo a mesma em um ambiente a 80 °C e 30% de umidade relativa por 16 horas e, então, mantendo a mesma por 8 horas em uma temperatura de -45 °C. A porcentagem da área descascada do revestimento fotocurado foi medida após o teste. Apenas as peças de teste para o qual a porcentagem da área descascada a partir das fendas foi menor do que 5% (Pontuação A ou B no critério para avaliação a seguir) foram consideradas aceitáveis.

20 Critério para avaliação de adesão após um teste de ciclo de calor

A: Nenhuma ferrugem a partir das fendas após o teste de ciclo de calor,

B: Menos do que 5% de área descascada a partir das fendas após o teste de ciclo de calor,

25 C: Pelo menos 5% e menos do que 10% de área descascada a partir das fendas após o teste de ciclo de calor,

D: Pelo menos 10% de área descascada a partir das fendas após o teste de ciclo de calor.

3. Método de medição de turvação

30 As composições fotocuráveis obtidas nos exemplos e exemplos comparativos foram aplicadas usando um aplicador de filme em um filme PET

(tereftalato de polietileno) orientado biaxialmente, de modo que a espessura do filme após a cura fosse de 25 micrômetros. Os revestimentos aplicados foram, então, irradiados com raios infravermelhos para obter um revestimento fotocurado. A turvação do filme revestido que tem esse revestimento fotocurado foi medida usando um medidor de opacidade (NDH2000, Nippon Denshoku Industries Co., Ltd., fonte de luz light: lâmpada de halogênio avaliada em 5 V e 9 W (diâmetro de abertura incidente de 20 mm)).

4. Avaliação de propriedades de lubrificação (coeficiente de atrito)

Com a finalidade de avaliar as propriedades de lubrificação (coeficiente de atrito) do revestimento superfície, um verificador de atrito Bowden comercialmente disponível (Shinko Engineering Co., Ltd.) foi usado. No verificador de atrito Bowden, uma esfera de aço foi movida para frente e para trás em uma linha reta sobre um revestimento formado em uma folha de aço enquanto uma carga foi aplicada à esfera. O coeficiente de atrito foi medido a partir da força de atrito e a carga de pressão naquele momento.

O procedimento específico foi conforme a seguir. Primeiramente, uma composição fotocurável obtida nos exemplos ou exemplos comparativos foi aplicada no topo da folha de aço fosfatada de zinco com um dispositivo de aplicação de revestimento em barra, tal que a espessura do revestimento do revestimento fotocurado fosse de 20 micrômetros \pm 1 micrômetro, então, foi irradiada com raios ultravioleta para curar o revestimento e obter uma folha de aço com um revestimento fotocurado. As condições de cura foram as mesmas que as condições no Teste 1 descrito acima (avaliação de resistência à corrosão). As peças de teste resultantes foram cortadas em um tamanho de 100 mm x 20 mm e colocadas no verificador de atrito Bowden. Uma esfera de aço comercialmente disponível feita de aço SUJ2 com um diâmetro externo de 3/16 polegadas (Amatsuji Steel Ball Manufacturing Co., Ltd.) que foi adequadamente desengordurado foi usada como a esfera de aço no verificador de atrito Bowden. A esfera de aço foi movida para frente e para trás 30 vezes com uma carga de pressão de 1 kgf, uma velocidade de deslizamento de 4 mm/s e uma largura de

deslizamento de 10 mm, e o coeficiente médio de atrito foi determinado. As propriedades de lubrificação foram avaliadas usando o coeficiente de atrito de 0,2 como um padrão. Foi determinado que um coeficiente de atrito de 0,2 ou menor indicou boas propriedades de lubrificação.

Tabela 2

Item de Teste	Peça de teste	Exemplos										Exemplos Comparativos								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6			
Resistência à corrosão	Folha de aço fosfatada de zinco	B	B	B	B	A	B	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	D	D	C
	Folha de aço fosfatada de zinco	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	B	B	D
Adesão	Antes do teste de ciclo de calor	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D	D	D	C	C	D
	Após o teste de ciclo de calor	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	C	C	C	B	B	D
	Folha de aço inoxidável	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D	D	D	C	C	D
	Folha de aço fosfatada de zinco	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	B	B	D
	Folha de	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	D	D	D	C	C	D	

Resistência à corrosão: A = Nenhuma ferrugem após 1.000 h, B = Nenhuma ferrugem após 750 h, C = Nenhuma ferrugem após 500 h, D = Ferrugem foi observada antes de 500 h.

Adesão antes do teste de ciclo de calor (Pontuação de descascamento por fita, JIS K5600): 0=A, 1 = B, 2 = C, 3 ou mais =D

Adesão após teste de ciclo de calor (% de área descascada a partir de fendas): 0% = A, menos do que 5% = B, de 5% a menos do que 10% = C, 10% ou mais = D

Conforme mostrado na Tabela 2, em cada um dos Exemplos 1 a 10, não houve formação de ferrugem após 750 horas ou mais no teste de aspersão de sal, e foi determinado que a resistência à corrosão foi aceitável. A adesão a substratos avaliada no teste de descascamento por fita foi 0 ou 1 através do padrão de avaliação de JIS, então, a adesão a um substrato antes do teste de ciclo de calor foi avaliada como aceitável. A adesão a um substrato após o teste de ciclo de calor foi uma porcentagem de área de descascamento a partir de fendas de menos do que 5%, então, a adesão ao substrato após o teste de ciclo de calor foi avaliada como aceitável. Em cada um dos Exemplos 1 a 8, o coeficiente de atrito usando um verificador de atrito Bowden foi de no máximo 0,2, então, as propriedades de lubrificação foram avaliadas como aceitáveis.

Em contraste, em todos os Exemplos Comparativos 1 a 6, a ferrugem se desenvolveu por 500 horas ou 750 horas no teste de aspersão de sal, então, a resistência à corrosão foi avaliada como inaceitável. A adesão ao substrato avaliada pelo teste de descascamento por fita e a adesão ao substrato após o teste de ciclo de calor foi inaceitável, exceto para os Exemplos Comparativos 4 e 5 nos quais o substrato foi uma folha de aço fosfatada de zinco. Em particular, a adesão a uma folha de aço inoxidável foi extremamente fraca. Em cada um dos Exemplos Comparativos 1 a 6, o coeficiente de atrito no verificador de atrito Bowden foi de pelo menos 0,2, então, as propriedades de lubrificação foram avaliadas como fracas.

5. Teste de desempenho real

(5-1) Com a finalidade de confirmar o desempenho de um revestimento fotocurado de acordo com a presente invenção em uma junta rosqueada real para tubos de aço, o tratamento de revestimento foi executado no modo a seguir usando as composições fotocuráveis obtidas nos Exemplos 5 e 10 sobre a superfície incluindo as roscas macho de uma junta rosqueada que foi formada sobre a superfície externa na extremidade de um tubo de aço carbono para o uso como um produto tubular para petróleo (VAMTOP™) que tem um diâmetro externo de 13 a 3/8 polegadas.

Após um revestimento de fosfato de zinco ter sido formado com uma espessura de 8 micrômetros (usando uma solução de fosfatação de zinco de Nihon Parkerizing Co., Ltd.: Palbond 181X) sobre a superfície externa incluindo as roscas macho (superfície do pino) na extremidade do tubo de aço, a composição fotocurável foi aplicada por aspensão durante a rotação do tubo de aço em cilindros de giro e a movimentação de um bocal de aspensão na direção axial. A irradiação com raios ultravioleta foi, então, executada durante a rotação do tubo de aço para curar o revestimento aplicado. Uma pequena folha de aço foi fixada ao tubo de aço em uma localização próxima à porção rosqueada, a porção rosqueada e a folha de aço foram simultaneamente revestidas e as condições de revestimento foram ajustadas, tal que a espessura do revestimento fotocurado na folha de aço fosse de 25 micrômetros. As condições de cura foram as mesmas que as condições durante a formação da peça de teste do Teste 1 descrito acima (avaliação da resistência à corrosão), e a irradiação acumulativa foi de 1.000 mJ/cm². As outras condições foram conforme indicadas em 5-2 descrito abaixo.

Um tubo de aço que tem um revestimento fotocurado obtido nesse modo foi deixado ao ar livre por pelo menos 3 meses próximo ao litoral em uma região equatorial que tem uma alta temperatura e alta umidade, e foi deixado por pelo menos 3 meses ao ar livre no inverno próximo ao litoral no norte da Europa onde o inverno é extremamente frio. Em ambos os casos, foi confirmado que não houve ferrugem ou descascamento do revestimento.

(5-2) Um teste de constituição e quebra de uma junta rosqueada para

produtos tubulares para petróleo também foi executado. Um revestimento fotocurado foi formado sobre uma superfície incluindo as roscas macho sobre o pino de uma junta rosqueada formada sobre a superfície externa na extremidade de um tubo de aço, e um revestimento de lubrificação sólido foi formado sobre uma superfície incluindo as roscas fêmea da caixa correspondente (formada sobre a superfície interna de um acoplamento). Como tubos de aço para produtos tubulares para petróleo, os tubos de aço feitos de aço carbono ou aço Cr 13 que tem um diâmetro de 3 a 1/2 polegadas, 7 polegadas, 9 a 5/8 polegadas ou 13 a 3/8 polegadas foram usados. O formato de rosca foi VAMTOP (marca registrada).

10 No caso do aço carbono, o tratamento de revestimento foi executado no modo a seguir sobre as superfícies de um pino e de uma caixa.

A superfície incluindo as roscas macho de um pino foi primeiramente tratada por imersão em uma solução de fosfatação de zinco (a mesma usada no teste 5-1 descrito acima) a 75 a 85 °C para formar um revestimento de fosfato de zinco com uma espessura de 8 micrômetros. Então, uma composição de revestimento que compreende a composição fotocurável obtida no Exemplo 5 ou 10 foi aplicada por aspersão no topo do revestimento de fosfato de zinco no mesmo modo como descrito em 5-1 e a composição de revestimento foi irradiada com raios ultravioleta para curar o revestimento aplicado e formar um revestimento curado com uma espessura de 25 micrômetros. As condições de cura foram irradiação acumulativa de 1.000 mJ/cm², lâmpada UV: lâmpada de mercúrio de ar resfriado, saída de lâmpada UV: 4 kW, comprimento de onda de raios ultravioleta: 260 nm.

A superfície incluindo as roscas fêmea de uma caixa foi primeiramente tratada por pré-galvanização de Ni e, então, por galvanização de liga Cu-Sn-Zn, ambas feitas por eletrogalvanização, para formar um revestimento galvanizado com uma espessura total de 8 micrômetros. Uma composição para formar um revestimento de lubrificação sólido que tem a composição de descrita abaixo foi aquecida a 120 °C para obter um estado fundido e, então, a composição fundida foi aplicada por aspersão no topo do revestimento galvanizado sobre a

caixa que foi pré-aquecida a 120 °C para formar um revestimento de lubrificação sólido com uma espessura de 50 micrômetros.

A composição da composição formadora do revestimento de lubrificação sólido (em base de % em massa) foi conforme a seguir.

- 5 9% de homopolímero de polietileno (LICO WAX™ PE 520 de CLARIANT)
- 15% de cera de carnaúba
- 15% de estearato de zinco
- 5% de metacrilato de polialquil líquido (IVSCOPLEX™ 6-950 de
- 10 ROHMAX)
- 40% de supressor de corrosão (NA-SUL™ Ca/W1935 de King Industries, Inc.)
- 3,5% de fluoreto de grafite
- 1% de óxido de zinco
- 15 5% de dióxido de titânio
- 5% de trióxido de bismuto
- 1% de silicone (polidimetil siloxano), e
- 0,3% de IRGANOX™ e 0,2% de IRGAFOS™ como antioxidantes (ambos de Ciba-Geigy).

- 20 No caso do aço Cr 13, um revestimento fotocurado foi formado sobre a superfície incluindo as roscas macho do pino sem a formação de um revestimento de fosfato de zinco. As condições foram, de outra forma, as mesmas que aquelas para o aço carbono.

- A constituição e quebra foram repetidas 10 vezes usando uma junta
- 25 rosqueada que tem um pino e uma caixa que foram submetidos ao tratamento de superfície descrito acima. Durante o estágio inicial da constituição, foi verificado que não houve dano às porções rosqueadas devido ao rosqueamento transversal. Em adição, foi confirmado que o esfolamento não se desenvolveu e as propriedades de lubrificação não pioraram durante 10 ciclos da constituição e
- 30 quebra.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição fotocurável **CARACTERIZADA** pelo fato de compreender:

(A) uma resina de (met)acrilato fotocurável,

(B) um monômero de (met)acrilato selecionado a partir de um monômero de (met)acrilato monofuncional e um monômero de (met)acrilato difuncional,

(C) um monômero de (met)acrilato trifuncional ou multifuncional superior,

(D) um iniciador de fotopolimerização,

(E) um agente anticorrosivo de benzotriazol,

(F) um pigmento anticorrosivo selecionado a partir de um pigmento anticorrosivo de fosfato e sílica de troca iônica com cálcio, e

(G) um éster fosfato.

2. Composição fotocurável, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o éster fosfato (G) é um (met)acrilato que tem um grupo fosfato na molécula.

3. Composição fotocurável, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a resina de (met)acrilato fotocurável (A) é pelo menos um membro selecionado a partir de poliéster (met)acrilato, epóxi (met)acrilato, poliéter (met)acrilato, e poliuretano (met)acrilato.

4. Composição fotocurável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADA** pelo fato de conter, em partes de massa, 5 a 50 partes de componente (A), 5 a 50 partes de componente (B), 5 a 30 partes de componente (C), 1 a 15 partes de componente (D), 0,1 a 5 partes de componente (E), 1 a 10 partes de componente (F), e 1 a 5 partes de componente (G), sendo que o total de componentes (A) - (G) é 100 partes em massa.

5. Composição fotocurável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **CARACTERIZADA** pelo fato de que contém

adicionalmente (H) um lubrificante.

6. Composição fotocurável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADA** pelo fato de que contém adicionalmente (I) um agente de iluminação fluorescente.

7. Uso da composição fotocurável **CARACTERIZADO** pelo fato de ser conforme definido uma das reivindicações 1 a 6, como um material para a formação de um revestimento de prevenção de ferrugem sobre uma junta rosqueada para tubos de aço.

8. Revestimento fotocurado **CARACTERIZADO** pelo fato de ser obtenível a partir de uma composição fotocurável conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 6.

9. Revestimento fotocurado, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de ter uma turvação de no máximo 40% medida usando um medidor de opacidade NDH2000, Nippon Denshoku Industries Co., Ltd., fonte de luz light: lâmpada de halogênio avaliada em 5 V e 9 W diâmetro de abertura incidente de 20 mm.

10. Substrato metálico **CARACTERIZADO** pelo fato de ter sobre a sua superfície um revestimento fotocurado conforme definido na reivindicação 8 ou 9.

11. Substrato metálico de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito substrato metálico é uma juntarosqueada para tubos de aço e o ditorevestimento fotocurado está sobre a superfície de um pino e/ou uma caixa da junta rosqueada para tubos de aço.

12. Uso de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição fotocurável é aplicada sobre a superfície de um pino e/ou uma caixa de uma junta rosqueada para tubos de aço para formar uma superfície revestida, e a dita superfície revestida é então irradiada com raios de energia ativa para curar a composição e formar um revestimento fotocurado.

13. Método de fabricação de uma junta rosqueada para tubos de aço com um revestimento fotocurado **CARACTERIZADO** pelo fato de incluir as etapas de aplicar a composição fotocurável, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 6 sobre a superfície de um pino e/ou uma caixa de uma junta rosqueada para tubos de aço e, então, irradiar a superfície revestida com raios de energia ativa para curar a composição e formar um revestimento fotocurado.

Fig. 1

