



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

(11) PI 0913419-0 B1



* B R F I D 9 1 3 4 1 9 B 1 *

(22) Data do Depósito: 17/06/2009

(45) Data de Concessão: 25/06/2019

(54) Título: REVESTIMENTO SINTÁTICO COM BASE EM POLIISOCIANURATO, PROCESSO PARA FORNECER UM REVESTIMENTO COM BASE EM POLIISOCIANURATO, E, TUBO

(51) Int.Cl.: C08G 18/09; C08G 18/22; C09D 175/04; E21B 36/00.

(30) Prioridade Unionista: 10/07/2008 EP 08160102.3.

(73) Titular(es): HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC.

(72) Inventor(es): DIMITRI LEROY; WESLEY VERBEKE; THORSTEN GURKE.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009057506 de 17/06/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/003788 de 14/01/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 09/12/2010

(57) Resumo: REVESTIMENTO SINTÁTICO COM BASE EM POLIISOCIANURATO, PROCESSO PARA FORNECER UM REVESTIMENTO COM BASE EM POLIISOCIANURATO, E, TUBO Um revestimento com base em poliisocianurato para aplicações fora da costa é fornecido. O revestimento é um revestimento sintático, obténível pela reação de um composto de poliisocianato com um composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato na presença de um catalisador de trimerização e objetos ocos, em um índice de isocianato de pelo menos e preferivelmente mais do que 2000.

“REVESTIMENTO SINTÁTICO COM BASE EM POLIISOCIANURATO, PROCESSO PARA FORNECER UM REVESTIMENTO COM BASE EM POLIISOCIANURATO, E, TUBO”

[1] A presente invenção diz respeito a revestimentos com base em poliisocianurato para aplicações fora da costa e um processo para fornecer os mesmos, mais particular a revestimentos sintáticos com base em poliisocianurato para aplicações fora da costa.

[2] Os revestimentos com base em poliisocianato para aplicações fora da costa são conhecidos e usados, por exemplo, para revestir os tubos usados para perfurar e explorar poços de óleo localizados fora da costa.

[3] O óleo perfurado é guiado por intermédio do oleoduto do poço à plataforma de perfuração de petróleo. O óleo é preferivelmente mantido em uma temperatura elevada a fim de reduzir a viscosidade do óleo, conseqüentemente para permitir o bombeamento mais fácil e mais econômico do líquido. As temperaturas operacionais do óleo no presente são, tipicamente, de cerca de 115 °C.

[4] Entretanto, quando a profundidade do mar em locais onde novos poços de óleo estão localizados aumenta, existe a necessidade quanto ao uso de temperaturas operacionais mais altas para a perfuração de tais poços em mar profundo. Isto ocorre porque durante a condução do óleo através do oleoduto, embora o oleoduto seja termicamente isolado, entretanto, energia térmica é perdida através do oleoduto. Como uma consequência, a temperatura do óleo diminui durante o transporte no oleoduto. No caso do comprimento do oleoduto tornar-se muito longo, o óleo pode esfriar muito, resultando novamente em viscosidade mais alta, conseqüentemente, requerimentos de energia mais altos para bombear e transportar o óleo mais viscoso.

[5] Como uma consequência, os revestimentos de isolamento térmico aplicados aos tubos devem, preferivelmente, ter uma condutividade

térmica tão baixa quanto o possível, enquanto está sendo adequado operar em temperaturas mais altas, preferivelmente até 200 °C. como um exemplo, para poços em mar profundo, o revestimento isolante térmico deve ser adequado para suportar pressões de compressão de cerca de 200 a 300 bars, devido à pressão da água presente próxima ao fundo do mar no local da perfuração.

[6] Para os revestimentos isolantes térmicos presentemente existentes, frequentemente, revestimentos sintáticos são usados, isto é, revestimentos polimerizados que compreende objetos ocos, tais como contas de vidro, por exemplo, os revestimentos divulgados no US 6387447. Embora o uso de esferas de vidro resulte em revestimentos que podem suportar pressão alta, as outras propriedades mecânicas de revestimentos sintáticos não são sempre suficientes para satisfazer as demandas mais altas. A densidade mais baixa dos revestimentos isolantes térmicos é uma desvantagem quando usa-se o revestimento para isolar termicamente objetos que devem ser usados em aplicações submarinas permanentes, visto que isto pode aumentar o comportamento de flutuação de objetos sendo fornecidos com tal revestimento.

[7] A fim de satisfazer as demandas crescentes das aplicações fora da costa, em particular de aplicações em mar profundo, a condutividade térmica está sujeita à redução adicional. Também, as propriedades mecânicas do revestimento em temperaturas elevadas, tais como até 200 °C, devem ser insuficientes para satisfazer os novos requerimentos.

[8] É um objetivo da presente invenção fornecer um revestimento isolante térmico adequado para o uso, em particular, em aplicações de mar profundo fora da costa. É uma vantagem de algumas formas de realização da presente invenção fornecer um revestimento isolante térmico tendo uma densidade relativamente alta, enquanto tem uma condutividade térmica reduzida. É uma outra vantagem de algumas formas de realização da presente invenção mostrar menos absorção de água em temperaturas de 150 °C e

pressão de 200 bars. É uma vantagem de algumas formas de realização da presente invenção fornecer um revestimento isolante térmico tendo propriedades mecânicas melhoradas, adequadas para suportar seu uso em aplicações em mar profundo em temperaturas elevadas, tal como módulo suficientemente alto e sendo resistente a temperaturas de operação contínuas de cerca de 200 °C.

[9] O objetivo acima é realizado por um revestimento isolante térmico com base em poliisocianurato de acordo com a presente invenção.

[10] De acordo com um primeiro aspecto da presente invenção, um revestimento com base em poliisocianurato para aplicações fora da costa é fornecido. O revestimento é um revestimento sintático, o revestimento sintático sendo obténível pela reação de um composto de poliisocianato com um composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato na presença de um catalisador de trimerização e objetos ociosos, em que o índice de isocianato (ou iso-índice curto) da reação entre o composto de poliisocianato e o composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato é pelo menos 2000 e preferivelmente mais do que 2000.

[11] O termo "ocoso" com respeito aos objetos ociosos para o uso na presente invenção deve ser entendido como pelo menos 50 % do volume fechado sendo enchido com fluido gasoso. Opcionalmente, o volume fechado sendo apenas enchido com o fluido gasoso.

[12] Os revestimentos sintáticos compreendem objetos ociosos, tipicamente contas de vidro ociosas, incluídas no polímero resultante, sendo o produto de reação do composto de poliisocianato com o composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato na presença do catalisador de trimerização. As contas de vidro preferidas são Scotchlite S38, Scotchlite S38 HS, Scotchlite S 38 XHS, Scotchlite XLD 3000 e Scotchlite XLD 6000 da 3M. Preferivelmente, as contas de vidro ociosas fornecem menos do que 35 % em peso, por exemplo, menos do que 25 % em peso, do revestimento

sintático. Mais preferido, as contas de vidro ocas fornecem de 5 a 15 % em peso do revestimento sintático de acordo com a presente invenção, a porcentagem em peso (% em peso) sendo relativa à formulação total.

[13] Preferivelmente, as contas de vidro são combinadas com o composto contendo átomos de hidrogênio reativos com isocianato, quando um revestimento sintático é fornecido. Tal composição enchida com contas de vidro contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato ainda podem compreender aditivos adicionais tais como TEP (fosfato de tri etila, $(C_2H_5)_3PO_4$), que permite reduzir a viscosidade do composto enchido com contas de vidro contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato.

[14] De acordo com algumas formas de realização da presente invenção, o iso-índice da reação entre o composto de poliisocianato e o composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato que levam ao revestimento com base em poliisocianurato da presente invenção pode ser igual ou menor do que 7000 e está preferivelmente na faixa de 2000 a 4000, ainda mais preferivelmente de 2001 a 3000 ou 2001 a 2500 ou 2050 a 3000.

[15] Os revestimentos com base em poliisocianurato de acordo com o primeiro aspecto da presente invenção tem algumas vantagens sobre os revestimentos termicamente isolantes presentemente conhecidos quando usados em aplicações fora da costa.

[16] Os revestimentos com base em poliisocianurato de acordo com o primeiro aspecto da presente invenção pode ter uma densidade relativamente alta de mais do que $0,6 \text{ g/cm}^3$, tipicamente na faixa de $0,85 \text{ g/cm}^3$ a $1,5 \text{ g/cm}^3$, por exemplo, na faixa de $0,85 \text{ g/cm}^3$ a $1,2 \text{ g/cm}^3$.

[17] Opcionalmente, o enchedores, tais como enchedores inorgânicos, por exemplo, enchedores inorgânicos de densidade alta (que podem ter uma densidade de mais do que 1 g/cm^3) podem ser adicionados.

[18] Os revestimentos com base em poliisocianurato de acordo com o primeiro aspecto da presente invenção pode ter uma absorção de água de

menos do que 5 %, ainda menos do que 4 % e ainda menos do que 3,5 %, medido após 1000 horas a 90 °C.

[19] Os revestimentos com base em poliisocianurato de acordo com o primeiro aspecto da presente invenção podem ter um alongamento de mais do que 10 %, ainda de mais do que 20 % tal como na faixa de 10 a 50 %, e este é medido em temperaturas de 23 °C usando-se o teste padrão.

[20] As propriedades isolantes térmicas dos revestimentos com base em poliisocianurato de acordo com o primeiro aspecto da presente invenção podem ser de menos do que 0,18 W/mK, tipicamente na faixa de 0,10 W/mK a 0,16 W/mK, tal como na faixa de 0,10 W/mK a 0,13 W/mK e este é medido em temperaturas de 20 °C usando-se o teste padrão ISO8301, realizado em um instrumento medidor de fluxo de calor da LASERCOMP.

[21] A temperatura de pico máxima que os revestimentos com base em poliisocianurato de acordo com o primeiro aspecto da presente invenção podem suportar podem variar a até 200 °C, ainda a até 250 °C. foi observado que, o módulo de Young (medido usando-se DMTA) de revestimentos com base em poliisocianurato de acordo com o primeiro aspecto da presente invenção diminui com o aumento de temperatura. Entretanto, comparado com os revestimentos isolantes térmicos com base em poliuretano conhecidos, a queda típica do módulo de Young (medido usando-se DMTA) em torno de 150° C não ocorre para revestimentos com base em poliisocianurato de acordo com o primeiro aspecto da presente invenção.

[22] Foi observado que o uso de iso-índices de mais do que 2000, tal como na faixa de mais do que 2000 a menos do que ou igual a 4000 influências destas propriedades e, em particular reduz a absorção de água, aumenta a densidade e fornece um alongamento adequado, tornando o revestimento isolante térmico em particular muito adequado para aplicações fora da costa, em particular para aplicações em mar profundo.

[23] Foi observado que a escolha do iso-índice como apresentado

acima, tem uma influência na absorção de água, em geral, foi observado que quanto mais alto o iso-índice for, menos água é absorvida.

[24] O revestimento com base em poliisocianurato é obtível pela reação de um composto de poliisocianato com um composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato na presença de um catalisador de trimerização.

[25] Os compostos de poliisocianatos adequados podem compreender qualquer número de poliisocianatos, que inclui, mas não limita-se a, tolueno diisocianatos (TDI), difenilmetano diisocianato (MDI) - tipo isocianatos e pré-polímeros destes isocianatos. Preferivelmente, o composto de poliisocianato pode ter pelo menos dois anéis aromáticos em sua estrutura e é um produto líquido. Os isocianatos poliméricos tendo uma funcionalidade maior do que 2 são preferidos.

[26] No caso, difenilmetano diisocianato (também conhecido como metileno difenil diisocianato e referidos como MDI) é usado para fornecer o revestimento de acordo com a presente invenção, o difenilmetano diisocianato (MDI) usado na presente invenção pode estar na forma de seus 2,4'-, 2,2'- e 4,4'-isômeros e misturas destes, as misturas de difenilmetano diisocianatos (MDI) e oligômeros destes conhecidos na técnica como MDI "bruto" ou polimérico (polimetileno polifenileno poliisocianatos) tendo uma funcionalidade de isocianato maior do que 2 ou qualquer um de seus derivados tendo um grupo uretano, isocianurato, alofonato, biureto, uretonimina, uretdiona e/ou iminooxadiazinodiona e misturas dos mesmos.

[27] Um teor de 2,4-isômero baixo no MDI é preferido, tal como menos do que 50 % e preferivelmente entre 2 e 30 % 2,4-isômero, com base na quantidade total de isômeros. As porcentagens são porcentagens em peso. Foi observado que o teor de 2,4-isômero menor aumenta o módulo de Young (por exemplo, usando-se o DMTA a 200° C), enquanto o alongamento do revestimento ainda puder ser mantido acima de 10 %.

[28] Os exemplos de outros poliisocianatos adequados são tolueno diisocianato (também conhecidos como tolueno diisocianato, e referido como TDI), tal como 2,4-TDI e 2,6-TDI e qualquer mistura de isômero adequado, hexametileno diisocianato (HMDI ou HDI), isoforona diisocianato (IPDI), butileno diisocianato, trimetilexametileno diisocianato, di(isocianatocicloexil)metano, por exemplo, 4,4'-diisocianatodiecicloexilmetano (H_{12} MDI), isocianatometil-1,8-octano diisocianato e tetrametilxileno diisocianato (TMXDI), 1,5-naftalenodiisocianato (NDI), p-fenilenodiisocianato (PPDI), 1,4-cicloexanodiisocianato (CDI), tolidino diisocianato (TODI), qualquer mistura adequada destes poliisocianatos e qualquer mistura adequada de um ou mais destes poliisocianatos com MDI na forma de seus 2,4'-, 2,2'- e 4,4'-isômeros e misturas destes, as misturas de difenilmetano diisocianatos (MDI) e oligômeros destes.

[29] Os compostos de poliisocianatos preferidos usados na presente invenção são poliisocianatos poliméricos ou pré-poliméricos, tais como quasi-pré-polímeros, semi-pré-polímeros ou pré-polímeros totais, que podem ser obtidos pela reação de poliisocianatos, por exemplo, poliisocianatos como apresentados acima e, preferivelmente poliisocianatos com base em MDI, com compostos contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato. Os poliisocianatos poliméricos devem ser entendidos como compostos de poliisocianato tendo um valor de isocianato menos do que 6,5 %. Os pré-polímeros totais com base em poliisocianatos devem ser entendidos como compostos de poliisocianato tendo um valor de isocianato que varia entre 6,5 % e 12 %. Os semi-pré-polímeros devem ser entendidos como compostos de poliisocianato tendo um valor de isocianato que varia entre 12 e 22 %. Quasi-pré-polímeros devem ser entendidos como compostos de poliisocianato tendo um valor de isocianato que varia entre 22 e 28 %. Também é entendido que outros poliisocianatos, tendo valores de isocianato mais do que 28 % podem

ser usados. Para um dado iso-índice, preferivelmente, valores de isocianatos mais altos são escolhidos, tais como mais do que ou igual a 17,5 %, mais preferido acima de 22 %, ainda acima de 25 %. Para dados iso-índices, tais valores de isocianatos mais altos, por exemplo, acima de 22 % ou ainda acima de 25 %, embora aparentemente cause uma diminuição na densidade, tem um efeito positivo na absorção de água e condutividade térmica, isto é, um valor de isocianato mais alto tende a diminuir a absorção de água e o coeficiente de condutividade térmica.

[30] Os exemplos dos compostos contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato adequado para fornecer poliisocianatos poliméricos ou pré-poliméricos aplicáveis incluem álcoois, glicóis ou ainda poliéter polióis ou poliéster polióis de peso molecular relativamente alto, mercaptanas, ácidos carboxílicos, tais como ácidos polibásicos, aminas, uréias e amidas. Os poliisocianatos poliméricos ou pré-poliméricos particularmente adequados são produtos de reação de poliisocianatos com álcoois monoídricos ou poliídricos.

[31] Os poliisocianatos poliméricos ou pré-poliméricos são preparados por métodos convencionais, por exemplo, pela reação de compostos de poliidroxila que têm um peso molecular de 400 a 5000, em particular, mono- ou poliidroxil poliéteres, opcionalmente misturado com álcoois poliídricos que têm um peso molecular, abaixo de 400, com quantidades em excesso de poliisocianatos, por exemplo, poliisocianatos alifáticos, cicloalifático, aralifático, poliisocianatos aromáticos ou heterocíclicos.

[32] Dados como exemplos dos poliéter polióis são polietileno glicol, polipropileno glicol, copolímero de polipropileno glicol-etileno glicol, politetrametileno glicol, poliexametileno glicol, polieptametileno glicol, polidecametileno glicol e poliéter polióis obtidos pela copolimerização de abertura de anel de óxidos de alquilenos, tais como, óxido de etileno e/ou óxido de propileno, com iniciadores reativos de isocianato de funcionalidade

2 a 8. Os poliéster dióis obtidos pela reação de um álcool poliídrico e um ácido polibásico são dados como exemplos dos poliéster polióis. Como exemplos do álcool poliídrico, etileno glicol, polietileno glicol, tetrametileno glicol, politetrametileno glicol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,9-nonanodiol, 2-metil-1,8-octanodiol e outros podem ser dados. Como exemplos do ácido polibásico, ácido ftálico, ácido graxo dimérico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido sebácico e outros podem ser dados.

[33] Em uma forma de realização particularmente preferida da invenção, os poliisocianatos poliméricos ou pré-poliméricos podem ser usados como componente de poliisocianato tendo uma funcionalidade média de 2 a 2,9, preferivelmente 2,0 a 2,5, uma viscosidade máxima de 6000 mPa s, e um teor de isocianato (ou valor NCO) de 6 a 33,6 % em peso, preferivelmente de 15 a 33,6 % em peso. A viscosidade é medida "usando-se um medido de viscosidade de Brookfield (modelo DVII) com eixo 21 em uma temperatura de 25° C.

[34] O revestimento com base em poliisocianurato é obtenível pela reação de tal composto de poliisocianato com um composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato na presença de um catalisador de trimerização.

[35] O segundo componente na presente formulação de revestimento é um composto reativo em isocianato. Como um exemplo, qualquer um dos compostos mencionados acima contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato adequado para fornecer pré-polímeros aplicáveis podem ser usados.

[36] De acordo com algumas formas de realização da presente invenção, um composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato pode ter um teor de óxido de etileno (EO) de 0 a 75 % em peso.

[37] Preferivelmente, o teor de EO do poliéter polioliol varia de 5 a 30

% em peso, mais preferido o teor de EO está em torno de 15 % em peso. "% em peso" significa por cento em peso, com relação ao peso do composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato.

[38] O fornecimento de teor de EO tem um resultado que a solubilidade do catalisador de trimerização é fornecida e que um revestimento curado mais homogêneo pode ser obtido. Também, a compatibilidade entre o composto de poliisocianato e o composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato é fornecida.

[39] Preferivelmente o composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato não compreende óleo de mamona.

[40] O catalisador de trimerização usado para fornecer o revestimento com base em poliisocianurato de acordo com a presente invenção é tipicamente um catalisador que promove a trimerização de isocianatos do composto de poliisocianato.

[41] Como o catalisador de trimerização, todos os tais catalisadores conhecidos como hidróxidos de tetraalquilamônio (por exemplo, hidróxido de tetrametilamônio, hidróxido de tetraetilamônio e hidróxido de tetrabutilamônio), sais de ácido fraco orgânico (por exemplo, acetato de tetrametilamônio, acetato de tetraetilamônio e acetato de tetrabutilamônio), hidróxidos de trialquilidroxialquilamônio (por exemplo, hidróxido de trimetilidroxipropilamônio, hidróxido de trimetilidroxietilamônio, hidróxido de trietilidroxipropilamônio e hidróxido de trietilidroxietilamônio), sais de ácido fraco orgânicos (por exemplo, acetato de trimetilidroxipropilamônio, acetato de trimetilidroxietilamônio, acetato de trietilidroxipropilamônio e acetato de trietilidroxietilamônio), aminas terciárias (por exemplo, trietilamina, trietilenodiamina, 1,5-diaza-biciclo[4.3.0]noneno-5,1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undeceno-7 e 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol), sais metálicos de ácidos alquilcarboxílicos (por exemplo, ácido acético, ácido capróico, ácido caprílico, ácido octílico, ácido miristílico e ácido naftênico) e

outros e combinações de dois ou mais de tais catalisadores podem ser usados.

[42] De acordo com as formas de realização preferidas da presente invenção, um catalisador ou catalisadores de trimerização do grupo de sais de metal alcalino de ácidos carboxílicos, tais como acetato de potássio ou 2-etilexanoato de potássio, podem ser selecionados.

[43] A quantidade do catalisador de trimerização usado pode estar na faixa de por exemplo, 0,01 a 0,5 % em peso, preferivelmente entre 0,1 e 0,3 % em peso com base na formulação total do revestimento, mais preferivelmente entre 0,02 e 0,50 % em peso, tal como na faixa de 0,1 a 0,2 % em peso.

[44] Preferivelmente, o catalisador pode ser combinado com o composto reativo em isocianato para atingir a estabilidade no armazenamento. Preferivelmente, o catalisador de trimerização é adicionado, por exemplo, dissolvido no composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato, que melhora a mistura do catalisador de trimerização com o composto de poliisocianato durante a reação dos componente fornecendo o revestimento.

[45] De acordo com um segundo aspecto da presente invenção, um processo para fornecer um revestimento com base em poliisocianurato para aplicações fora da costa é fornecido. O processo compreende as etapas de

- fornecer uma superfície a ser revestida;
- fornecer um composto de poliisocianato;
- fornecer um composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato;
- fornecer um catalisador de trimerização e objetos ociosos;
- combinar o dito composto de poliisocianato e o dito composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato em tal quantidade que o iso-índice é de pelo menos 2000;
- colocar o dito composto de poliisocianato, dito composto

contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato, dito catalisador de trimerização e objetos ociosos e contato com a dita superfície e reagir o dito composto de poliisocianato, o dito composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato e o dito catalisador de trimerização, desse modo, fornecendo um revestimento com base em poliisocianurato.

[46] O composto de poliisocianato, catalisador de trimerização e o composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato, bem como qualquer outro componente opcional usado durante o processo de acordo com o segundo aspecto da presente invenção, são similares ou ainda idênticos como o composto de poliisocianato, catalisador de trimerização e composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato descritos com respeito ao revestimento com base em poliisocianurato de acordo com o primeiro aspecto da presente invenção.

[47] Um revestimento tendo a dimensão final requerida, por exemplo, uma espessura de, por exemplo, 10 a 30 cm, pode ser fornecido em uma série, tendo um tempo de cura de por exemplo, apenas alguns minutos.

[48] Isto é uma vantagem sobre outros, por exemplo, revestimentos isolantes térmicos com base em epóxi, usados para aplicações fora da costa, por exemplo, revestimentos isolantes térmicos de oleodutos para a perfuração e exploração de poço de petróleo. Tais revestimentos com base em epóxi devem ser fornecidos camada por camada, constituindo o revestimento final de diversos centímetros de espessura.

[49] De acordo com algumas formas de realização dos processos de acordo com a presente invenção, a superfície pode ser a superfície externa de um tubo.

[50] O revestimento pode ser fornecido com um revestimento único, em que o composto de poliisocianato, catalisador de trimerização e o composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato são injetados em um molde que abrange a parte a superfície que deve ser revestida.

[51] O revestimento pode incluir o aquecimento do tubo, por exemplo, pela indução se apropriado. Levando o tubo a ser revestido a uma temperatura de até 80° C pode causar a ativação da reação de trimerização.

[52] O revestimento fornecido pode uma espessura na faixa de até 50 cm, tipicamente na faixa de 10 a 30 cm.

[53] O uso do processo de acordo com o segundo aspecto da presente invenção pode fornecer uma superfície de um objeto a ser fornecido com um revestimento isolante térmico de acordo com o primeiro aspecto da presente invenção.

[54] De acordo com um aspecto adicional da presente invenção, um tubo para uso como parte de um oleoduto adequado para a aplicação fora da costa é fornecido. O tubo de acordo com este aspecto da presente invenção tem uma superfície externa e pelo menos um revestimento com base em poliisocianureto sintático na dita superfície externa, o dito revestimento tendo uma densidade de mais do que 0,6 g/cm³ e uma absorção de água de menos do que 3,5 %.

[55] O revestimento pode ser um revestimento de acordo com o primeiro aspecto da presente invenção. Preferivelmente o revestimento pode ter uma densidade de mais do que 0,5 g/cm³.

[56] O revestimento pode ser fornecido por meio de um processo de acordo com o segundo aspecto da presente invenção.

[57] As reivindicações dependentes e independentes apresentam as características particulares e preferidas da invenção. As características a partir das reivindicações dependentes podem ser combinadas com as características das reivindicações independentes ou outras dependentes como apropriado.

[58] As características, aspectos e vantagens acima da presente invenção tornar-se-ão evidentes a partir da seguinte descrição detalhada, quando em conjunção com os desenhos anexos, que ilustram, por meio do exemplo, os princípios da invenção. Esta descrição é dada apenas por causa

do exemplo, sem limitação do escopo da invenção. As figuras de referência cotadas abaixo referem-se aos desenhos anexos.

[59] Figura 1 é um aspecto esquemático das etapas consecutivas de um processo para o fornecimento de um oleoduto adequado para a aplicação fora da costa de acordo com a presente invenção. Figura 2 é um aspecto esquemático de uma seção cruzada radial de um tubo sendo parte de um oleoduto adequado para a aplicação fora da costa de acordo com a presente invenção.

[60] A presente invenção será descrita com relação as formas de realização particulares. Será observado que o termo "compreende", usado nas reivindicações, não deve ser interpretado como sendo restrito aos meios listados depois; não exclui outros elementos ou etapas. É deste modo sendo interpretado como a especificação da presença das características, inteiros, etapas ou componentes estabelecidos como referidos, mas não impedem a presença ou adição de uma ou mais outras características, inteiros, etapas ou componentes ou grupos destes. Deste modo, o escopo da expressão "um dispositivo que compreende significa A e B" não deve ser limitado aos dispositivos que consistem apenas de componentes A e B. Este significa que com relação a uma presente invenção, apenas os componentes relevantes do dispositivo são A e B.

[61] Em toda parte esta especificação, a referência a "uma forma de realização" ou "uma forma de realização" são feitas. Tais referências indicam que uma características particular, descrita em relação a forma de realização é incluída em pelo menos uma forma de realização da presente invenção. Deste modo, o aparecimento das frases "em uma forma de realização" ou "em uma forma de realização" em vários lugares em toda parte desta especificação não são necessariamente todos que referem-se à mesma forma de realização, embora estas possam. Além disso, as características particulares podem ser combinadas em qualquer maneira adequada em uma ou mais formas de

realização, como devem ser evidentes a uma pessoa com habilidade comum na técnica a partir desta descoberta.

[62] Os seguintes termos são fornecidos unicamente para auxiliar o entendimento da invenção.

[63] O revestimento sintático é entendido como um revestimento que compreende objetos ocas, tipicamente de tamanho controlado, tal como contas de vidro ocas, incluídas em uma matriz de polímero.

[64] O "iso-índice" ou "índice de isocianato" é entendido como o número de grupos de isocianato do composto de poliisocianato por 100 grupos de hidroxila reativos por isocianato do composto reativo de isocianato.

[65] A "funcionalidade" de um poliisocianato ou composto de poliisocianato, ou a "funcionalidade de isocianato", tal como ou como os poliisocianatos poliméricos ou pré-poliméricos, referem-se ao número médio dos grupos de isocianato por molécula, medido em um número estatisticamente relevante das moléculas presentes no poliisocianato ou composto de poliisocianato. No caso do composto de poliisocianato que compreende uma pluralidade de componentes de poliisocianato diferente, a "funcionalidade de isocianato" é igual a "funcionalidade de isocianato" média medida na pluralidade dos componentes de poliisocianato diferentes, levando em conta a razão de massa da pluralidade dos componentes de poliisocianato diferentes no dito composto de poliisocianato.

[66] O conteúdo de isocianato, valor de isocianato ou valor NCO, significa a razão, expressada em porcentagens, da massa molar dos grupos de isocianato no componente de isocianato ou poliisocianato na massa molar total de componente de isocianato ou poliisocianato. No caso do composto de poliisocianato que compreende uma pluralidade de componentes de poliisocianato diferentes, o "conteúdo de isocianato, valor de isocianato ou valor NCO" é igual ao "conteúdo de isocianato, valor de isocianato ou valor NCO" médio medido na pluralidade dos componentes de poliisocianato

diferentes, levando em conta a razão de massa da pluralidade de componentes de poliisocianato diferentes no dito composto de poliisocianato.

[67] A funcionalidade dos iniciadores reativos de isocianato ou um componente que compreende átomos de hidrogênio reativos em isocianato, é entendido como o número de átomos de hidrogênio reativos em isocianato pelo iniciador de molécula ou pelo componente de molécula que compreende os átomos de hidrogênio reativos em isocianato. No caso de uma pluralidade dos iniciadores reativos de isocianato ou um composto que compreende uma pluralidade de componente diferentes que compreende os átomos de hidrogênio reativos em isocianato, esta funcionalidade é igual a funcionalidade medida, medida na pluralidade dos iniciadores reativos de isocianato ou a pluralidade de componentes diferentes que compreende os átomos de hidrogênio reativos em isocianato, levando em conta a razão de massa da pluralidade dos iniciadores de reativos de isocianato ou a pluralidade de componentes diferentes que compreendem átomos de hidrogênio reativos por isocianato presentes.

[68] Com o valor de hidroxila de um componente que compreende átomos de hidroxila reativo por isocianato é significado o valor obtido usando a fórmula:

$$\text{OH} = (56,1 * 1000 * \text{funcionalidade do componente} / \text{peso molar do componente})$$

[69] Com o conteúdo EO de um componente que compreende os átomos de hidroxila reativos por isocianato significam a parte, expressados na porcentagem-peso, do óxido de etileno, como comparado a quantidade total do componente que compreende átomos de hidroxila reativos por isocianato.

[70] O termo módulo DMTA em uma dada temperatura refere-se ao módulo de Young nesta temperatura, tipicamente temperatura ambiente de 23 °C ou a 150 °C, medido usando a técnica de análise térmica mecânica dinâmica (DMTA), ISOIDIN 6721-5 para medir DMA no modo flexural,

realizado em um dispositivo TA DMA 2980.

EXEMPLO

[71] De acordo com a presente invenção, um número de revestimento diferentes foram fornecidos de acordo com uma formulação como apresentado na Tabela 1.

TABELA 1

Ref.	tipo ISO	tipo Polioli	Catalisador e quantidade (% em peso)	EO (%)	funcionalidade Iso	índice ISO	valor NCO (%)
I*	pré-polímero com base MDI	triol com extremidade de óxido de etileno poliéter	0,2% de Dabco TMR	15	2,2	960	19,3
II	base MDI	triol com extremidade de óxido de etileno poliéter	0,2% de Dabco TMR	15	2,5	2250	31,4
III	pré-polímero com base MDI	triol com extremidade de óxido de etileno poliéter	0,2% de Dabco TMR	15	2,1	2000	27,5
IV	pré-polímero com base MDI	triol com extremidade de óxido de etileno poliéter	0,2% de Dabco TMR	15	2,3	2058	28,6
V*	pré-polímero com base MDI	triol com extremidade de óxido de etileno poliéter	0,2% de Dabco TMR	15	2,2	620	13,0

*: revestimentos comparativos

[72] Os componentes são combinados e usados para fornecer um revestimento em por exemplo, um tubo de aço a ser usado para exploração dos poços de óleo de mar profundo. Algumas propriedades são apresentadas na tabela 2.

TABELA 2

Ref.	Densidade (g/cm ³)	Condutividade térmica (W/mK)	módulo DMTA a 23 °C (MPa)	módulo DMTA a 150 °C (MPa)	Absorção de água após 1000h a 90 °C (%)
I*	0,9	0,126	400	120	9,0
II	0,9	0,118	1200	1100	3,8
III	0,9	0,112	960	840	4,2
IV	0,9	0,105	1000	900	1,8
V*	0,9	/	110	30	14

*: revestimentos comparativos

[73] Um exemplo de um processo para fornecimento de um revestimento com base em poliisocianurato em uma superfície de, neste exemplo particular da superfície externa de, um tubo de oleoduto, é ilustrado

na Figura 1.

[74] Em uma primeira etapa 100, um tubo 101 é aquecido e conduzido a uma temperatura de cerca de 80 °C; este pode ser feito por exemplo, pela indução ou aquecimento da linha radial. O tubo 101 é fornecido na etapa 110 com dois ajustes finais 102, um em cada lado. Na etapa 120, o tubo 101 com os ajustes finais 102 é fechado por um molde 121, tal como nesta forma de realização, entre duas cascas 122 e 123 de um molde tubular. Este molde define um espaço 124 em que o revestimento será curado.

[75] O espaço 124 do molde 121 é enchido, como é mostrado na etapa 130 com o revestimento material 131 tendo uma formulação como apresentada acima. O material de revestimento 131 pode ser por exemplo, fornecido no molde 121 por intermédio de uma passagem 125.

[76] O molde 121; incluindo o tubo 101 e o material de revestimento 131 é dado tempo a fim de curar o material de revestimento 131 no molde 121, como é mostrado na etapa 140.

[77] Após a cura, o molde 121 é removido na etapa 150, e o tubo desmoldado deste modo obtido 152 compreendendo o tubo 101 e ajustes finais 102, que a superfície externa do tubo é fornecida com um revestimento 151.

[78] O tubo resultante 152, de que uma seção cruzada radial é mostrada na Figura 2, pode formar parte de um oleoduto adequado para a aplicação fora da costa. O tubo tem uma superfície exterior 153 que é fornecida pelo revestimento com base em poliisocianurato 151. O revestimento pode ter uma densidade de mais do que 0,6 g/cm³ e uma absorção de água de menos do que 3,5 %. A espessura T do revestimento, este é a distância maior entre a superfície 105 do tubo 101 e a superfície externa 153 do revestimento 151 na direção radial 1,60, pode variar de até 50 cm, por exemplo, de 10 a 30 cm. As formulações como apresentadas na tabela 1 acima podem ser usadas para fornecer o revestimento, fornecendo as propriedades como apresentadas na tabela 2 também.

REIVINDICAÇÕES

1. Revestimento sintático com base em poliisocianurato, obtenível pela reação de um composto de poliisocianato com um composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato na presença de um catalisador de trimerização e objetos ociosos, caracterizado pelo fato de que a quantidade do composto de poliisocianato e do composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato é tal que um índice de isocianato de pelo menos 2050 é atingido.

2. Revestimento com base em poliisocianurato de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o índice de isocianato está entre 2050 e 7000.

3. Revestimento com base em poliisocianurato de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que os objetos ociosos são contatos de vidro ociosos.

4. Revestimento com base em poliisocianurato de acordo com qualquer uma das reivindicações de precedentes, caracterizado pelo fato de que o composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato tem um teor de óxido de etileno de 0 a 75 % em peso.

5. Processo para fornecer um revestimento com base em poliisocianurato em uma superfície, o processo caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de

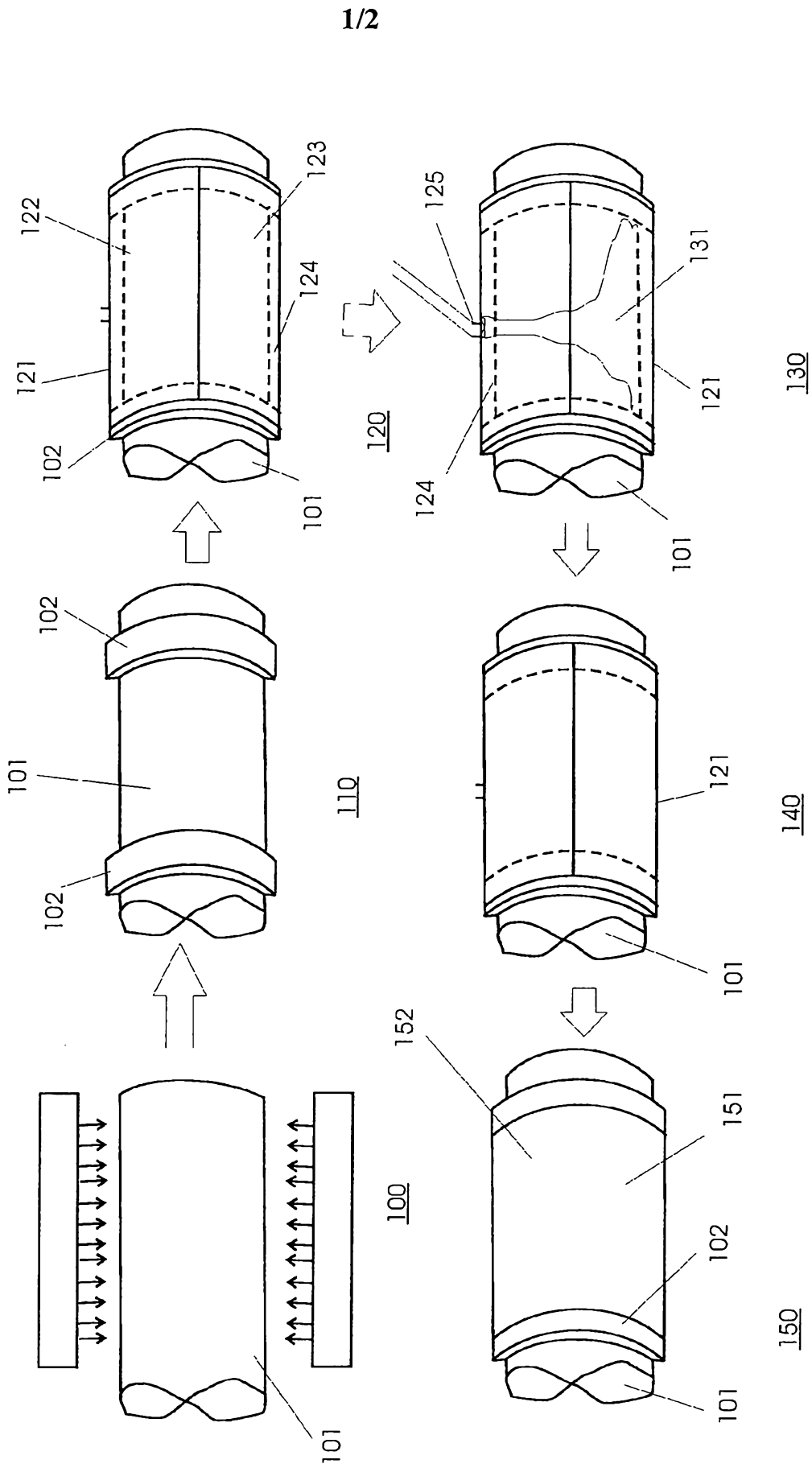
- fornecer uma superfície a ser revestida;
- fornecer um composto de poliisocianato;
- fornecer um composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato;
- fornecer um catalisador de trimerização e objetos ociosos;
- combinar o dito composto de poliisocianato e o dito composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato em tais quantidades que o índice de isocianato seja pelo menos 2050;

- colocar o dito composto de poliisocianato, dito composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato, dito catalisador de trimerização e os ditos objetos ociosos em contato com a dita superfície e reagir o dito composto de poliisocianato, o dito composto contendo átomos de hidrogênio reativos em isocianato e o dito catalisador de trimerização desse modo fornecendo um revestimento com base em poliisocianurato.

6. Processo para fornecer um revestimento com base em poliisocianurato de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a dita superfície é a superfície externa de um tubo.

7. Tubo, caracterizado pelo fato de que é para o uso como parte de um oleoduto adequado para a aplicação fora da costa, o tubo tendo uma superfície externa e pelo menos um revestimento com base em um poliisocianurato sintético na dita superfície externa, o dito revestimento sendo como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 4 e tendo uma densidade de mais do que $0,6 \text{ g/cm}^3$ e uma absorção de água menor do que 3,5 %, medida após 1000 horas a 90°C .

FIGURA 1



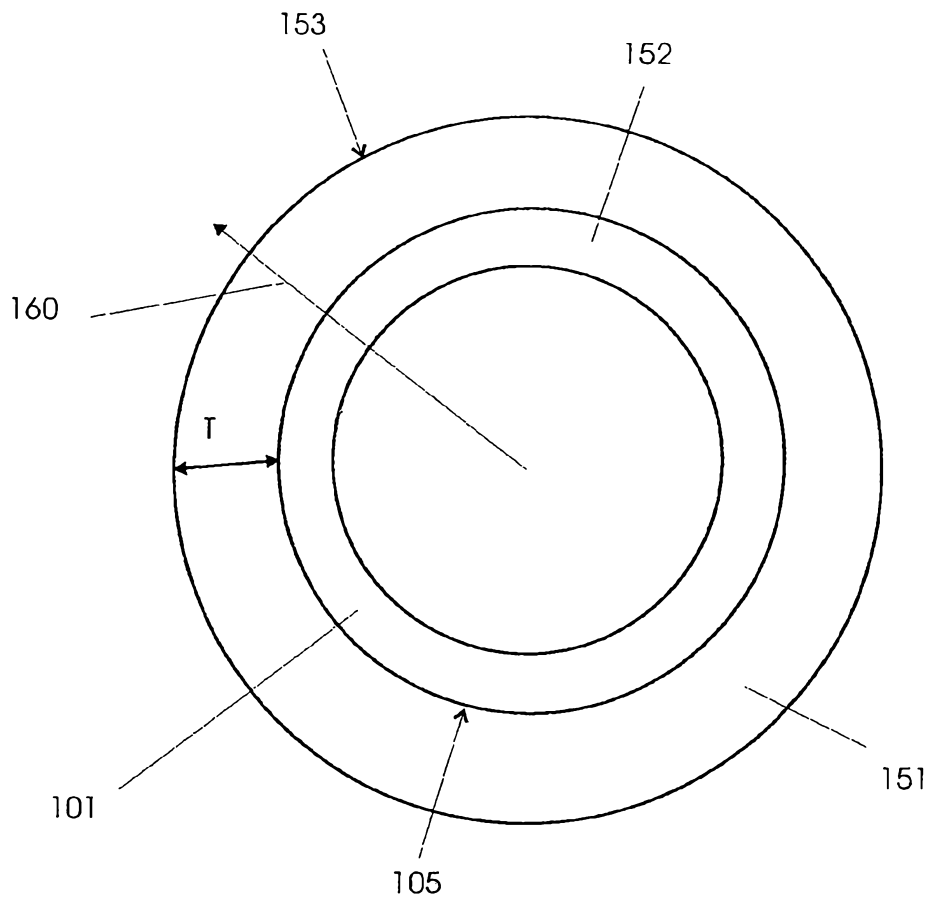


FIGURA 2