



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0516902-0 B1

(22) Data do Depósito: 23/11/2005

(45) Data de Concessão: 09/10/2018



(54) Título: TUBULAÇÃO PARA O TRANSPORTE DE MEIOS FLUIDOS E PROCESSO PARA A FORMAÇÃO DE UMA SUPERFÍCIE NÃO-ADERENTE

(51) Int.Cl.: F16L 58/10; B32B 15/08; C09D 163/00

(30) Prioridade Unionista: 24/11/2004 US 60/630,889

(73) Titular(es): E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

(72) Inventor(es): LAURENCE WAINO MCKEEN; PIDATALA K. MOHAN; STEVEN A. MESTEMACHER; KIMBERLY DAWN FARNSWORTH; W. DOUGLAS OBAL

(85) Data do Início da Fase Nacional: 23/05/2007

**“TUBULAÇÃO PARA O TRANSPORTE DE MEIOS FLUIDOS E PROCESSO
PARA A FORMAÇÃO DE UMA SUPERFÍCIE NÃO-ADERENTE”**

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se a tubulações que transportam qualquer meio fluido, tais como produtos químicos, alimentos e, de preferência, óleo e gás e, de maior preferência, a revestimentos para as superfícies internas e externas de tais tubulações.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] As tubulações utilizadas na produção e no transporte de meios fluidos estão sujeitas à corrosão e à obstrução. Um exemplo de tais tubulações é a tubulação de óleo que, em geral, é grande e, por razões econômicas, é fabricada a partir do aço carbono ao invés de ligas resistentes à corrosão mais caras. A corrosão é induzida pelo ambiente subterrâneo quente, em que as tubulações abaixo da perfuração transportam óleo a partir dos depósitos enterrados profundamente para a superfície terrestre. Os materiais, tais como a água, o enxofre, o dióxido de enxofre, o dióxido de carbono, presentes no óleo tipicamente o tornam mais ácido causando a corrosão da superfície interior da tubulação. Mesmo em temperaturas mais frias, as tubulações de transporte que se estendem por longas distâncias próximos à superfície terrestre sofrem os efeitos da corrosão, devido ao longo tempo de contato envolvidos. As tubulações corroídas são difíceis e caras de serem substituídas.

[003] A obstrução ocorre quando materiais orgânicos solúveis no óleo em altas temperaturas do depósito de óleo tornam-se insolúveis à medida que o óleo se resfria durante sua elevação através da tubulação até a superfície terrestre. A obstrução pode, em particular, ser um problema para os poços em alto mar (*offshore*), pois o óleo está submetido às temperaturas da água marinha. Os materiais insolúveis resultantes, tais como asfaltenos e ceras

de parafina, tendem a se depositar em altas temperaturas do depósito de óleo na superfície interna da tubulação, restringindo o fluxo de óleo e eventualmente obstruindo a tubulação. Da mesma forma, o material inorgânico solúvel, comumente referido como incrustação inorgânica e que geralmente compreende calcita e/ou barita, presente no óleo ou na presença de água salgada associada ao transporte de óleo de depósitos subterrâneos marinhos, está presente no óleo em altas temperaturas do depósito de óleo. A obstrução também ocorre durante o transporte do óleo através de tubulações por longas distâncias. A obstrução requer a suspensão da produção ou do transporte enquanto a tubulação é limpa, seja por meio de raspagem mecânica (*pigging*), tratamento químico ou com óleo quente. Tal limpeza reduz a produtividade e envolve altos custos de manutenção. Problemas similares ocorrem em tubulações utilizadas na fabricação e no transporte de substâncias químicas corrosivas na indústria de processamento químico.

[004] Além disso, o ambiente externo as tubulações, em que são utilizadas as tubulações do poço de óleo, irá contribuir para a obstrução e a corrosão nas tubulações de óleo. Por exemplo, quando a tubulação é instalada em alto mar, no solo marinho, ela pode ter pontos altos e pontos baixos devido à ondulação do solo marinho. No ponto baixo, a água pode acumular no interior da tubulação. Esta água pode surgir dos testes hidrostáticos da tubulação ou da água que entrou nos fluidos conduzidos nas tubulações. Tal água pode causar corrosão caso ela penetre na tubulação. Adicionalmente, a água pode conter ácido carbônico ou ácido clorídrico. Ocasionalmente, o óleo e o gás podem conter pequenas quantidades de gases corrosivos, tais como dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. Quando qualquer dos gases estiver dissolvido em água, é criado o ácido que pode atacar a superfície da tubulação. Todas estas causas podem contribuir para a falha da tubulação.

[005] Foram propostas soluções na indústria do óleo para

prevenir a corrosão e a obstrução pelo revestimento dos oleodutos em suas superfícies internas e suas superfícies externas, vide, por exemplo, a patente US 6.397.895 de Lively. Tal patente descreve o uso de um primer fenólico em combinação com uma camada isolante e uma camada resistente a abrasão formada de uma cerâmica epóxi no interior de uma tubulação. No entanto, tais epóxidos não fornecem, em particular, uma superfície não-adesiva ao óleo. É conhecido o revestimento da superfície interna das tubulações dos poços de óleo, com um fluoropolímero, tal como politetrafluoroetileno (PTFE), por exemplo, conforme descrito na patente EP 01.910.092 de Mannesman Akt. Na patente US 3.462.825 de Pope *et al.*, foi descrito anteriormente a fabricação de uma tubulação com um revestimento de fluoropolímero. Tais revestimentos de fluoropolímero apresentam uma superfície não-aderente ao óleo. No entanto, devido a esta propriedade não-aderente, tais revestimentos não aderem particularmente bem na superfície interna da tubulação. Em adição, as condições variadas de temperatura, pressão e até de contatos mecânicos podem causar a tais revestimentos a separação da superfície interna, levando a perda na corrosão e possivelmente até a uma proteção não-aderente se os revestimentos forem rompidos.

[006] Assim, permanece a necessidade de solucionar os problemas de corrosão e obstrução que ocorrem em tubulações que transportam meios fluidos, em especial tubulações de óleo, sejam elas utilizadas em poços petrolíferos ou para o transporte de óleo. O que seria desejável é uma tubulação com uma superfície interna que resista ao depósito de materiais orgânicos insolúveis e que possua resistência aos efeitos corrosivos de ácidos que podem isolar as tubulações em certos ambientes adversos. Além disso, existe uma necessidade de que as superfícies interna e externa sejam duradouras por muitos anos em ambientes adversos.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

[007] A presente invenção resolve tal problema de corrosão e obstrução de tubulações ao fornecer uma tubulação para o transporte de um meio fluido, em especial uma tubulação de óleo, que é revestida em seu interior e isolada em sua superfície externa. O revestimento na superfície interna da tubulação apresenta uma superfície não-aderente ao óleo, enquanto os materiais orgânicos insolúveis presentes no óleo não se aderem ao revestimento e, a restrição ao fluxo de óleo e a obstrução são minimizadas ou evitadas. Adicionalmente, o revestimento na superfície interna da tubulação é impermeável para a água salgada, bem como para os materiais corrosivos presentes no óleo.

[008] Em adição, com a presente invenção, um revestimento é formado na superfície externa da tubulação. O revestimento na superfície externa da tubulação protege a tubulação dos efeitos adversos do ambiente. Ainda, o revestimento no exterior da tubulação mantém a diferença de temperatura entre o produto dentro da tubulação e o produto fora da tubulação, que auxilia a manter o meio no fluido da tubulação.

[009] O revestimento na superfície interna e externa da tubulação tanto minimiza quanto elimina (i) a deposição de asfaltenos, ceras de parafinas e incrustações inorgânicas, de modo a minimizar ou eliminar a obstrução do oleoduto e, (ii) a corrosão da superfície externa da tubulação. A redução na deposição pode ser caracterizada como sendo pelo menos de 40%, de preferência, pelo menos 50% de pelo menos um asfaleno, cera de parafina e incrustações inorgânicas quando comparado a superfície interna da tubulação sem o revestimento estar presente. As reduções de pelo menos 60%, 70%, 80% e mesmo de pelo menos 90% podem ser realizadas. De preferência, tais reduções se aplicam a, pelo menos, dois dos materiais de deposição e, de maior preferência, a todos os três deles. O desempenho de deposição reduzido

das tubulações revestidas da presente invenção está em contraste ao resultado obtido para as tubulações não revestidas, bem como para oleodutos revestidos com resina epóxi, onde surpreendentemente a deposição é superior que para a tubulação não revestida. Esta redução da deposição é acompanhada pelo benefício da adição de um impermeabilizante de água salgada bem como a resistência à corrosão, quando comparada ao oleoduto não revestido.

[0010] O revestimento compreende um fluoropolímero, que possui propriedades não-aderentes. Em uma realização, o revestimento pode compreender um perfluoropolímero e, em particular, um perfluoropolímero puro. A tubulação da realização da presente invenção possui um revestimento de perfluoropolímero aderente contínuo, ou revestimento, em sua superfície interna, sendo que a superfície exposta do perfluoropolímero fornece uma superfície não-aderente para o óleo para fluir livremente através da tubulação.

[0011] Entretanto, devido às propriedades não-aderentes do fluoropolímero, o revestimento pode não aderir particularmente bem na superfície interna da tubulação. Portanto, em uma realização preferida, referida daqui por diante como a realização da camada de primer/sobrecamada, o revestimento compreende uma camada de primer aderida na superfície interna da tubulação e uma sobrecamada de fluoropolímero aderida na camada de primer. Ao invés de uma sobrecamada, um revestimento pré-formado pode ser aderido na camada de primer. Em ambos os casos, a camada de primer interveniente fornece adesão tanto na sobrecamada quanto na superfície interna da tubulação. A camada de primer por si não fornece caráter não aderente e impermeabilidade suficiente para os materiais corrosivos presentes no óleo para proteger a superfície interna da tubulação da corrosão. Com a combinação da camada de primer e da sobrecamada, os materiais orgânicos insolúveis presentes no óleo não aderem ao revestimento e a restrição do fluxo de óleo e a obstrução são minimizadas ou evitadas. Adicionalmente a

apresentação de uma superfície não-aderente ao óleo, a sobrecamada é impermeável para a água salgada, bem como para os materiais corrosivos presentes no óleo.

[0012] Na realização camada de primer/sobrecamada, tanto apenas a sobrecamada quanto a sobrecamada e a camada de primer pode ser um perfluoropolímero. Neste último caso, a presença de perfluoropolímero na camada de primer, bem como na sobrecamada, permite a fusão de ligação da sobrecamada na camada de primer quando ela é aquecida.

[0013] A fim de realçar a impermeabilidade da água salgada bem como a resistência à corrosão conforme discutido acima, o revestimento na superfície interna da tubulação pode incluir partículas que formam uma barreira mecânica contra a permeação da água, solventes e/ou gases na tubulação.

[0014] Dessa maneira, de acordo com a presente invenção, é fornecido uma tubulação para o transporte de um meio fuido que compreende um revestimento aderido na superfície interna da tubulação e uma camada de isolamento formada na superfície externa da tubulação. O revestimento possui uma superfície exposta ao óleo, que compreende um fluoropolímero. Em uma realização preferida, a superfície da tubulação exposta aos meios consiste essencialmente em um perfluoropolímero. O revestimento pode compreender uma camada de primer aderida na superfície interna da tubulação e tanto uma sobrecamada de fluoropolímero quanto um filme de fluoropolímero pré-formado aderidas na camada de primer. Em outra realização, o revestimento pode compreender uma camada de barreira que inclui uma pluralidade de partículas que formam uma barreira mecânica contra a permeação na tubulação da água, gases e solventes.

[0015] Adicionalmente, de acordo com a presente invenção é fornecido um processo para formação de um revestimento interno em ambas superfície interna e superfície externa de uma tubulação. O processo

compreende (a) a adesão de um revestimento de fluoropolímero à superfície interna da tubulação; e (b) a formação de um revestimento na superfície externa da tubulação.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0016] A presente invenção refere-se a tubulações que transportam meio fluido e, em particular, ao revestimento no interior das tubulações e ao isolamento externo de tais tubulações. Os substratos apropriados para as tubulações da presente invenção incluem uma ampla variedade de substratos metálicos tais como alumínio, aço inoxidável e, em especial, metais que não são resistentes à corrosão, tais como aço carbono.

[0017] O meio fluido pode ser uma substância química, que inclui tintas e produtos farmacêuticos. Ou as tubulações podem ser úteis na indústria de processamento de alimentos onde o meio fluido é o molho de tomate (*catchup*), pasta de amendoim ou queijo cremoso, em que existe a questão da preocupação sobre o desenvolvimento antimicrobiano. Adicionalmente, o meio fluido pode ser um gás, em que não há preocupações de deposição, mas sim, questões de corrosão. Por tais razões e pela presente invenção ser especialmente útil para os substratos metálicos que não são resistentes à corrosão, a presente invenção é particularmente aplicável a perfurações, isto é, a canais de poços de óleo ou sistemas de tubulação acima do solo, isto é, canais de transporte de óleo, oleodutos, onde tanto a deposição quanto a corrosão são preocupações. Ambos os tipos de tubulações são referidos genericamente no presente como oleodutos. O tipo e o tamanho da tubulação são selecionados na base do uso. Por exemplo, a seleção da tubulação pode depender se a tubulação é utilizada em poços de óleo ou para formar um oleoduto. Se utilizada como canais de poços de óleo, as tubulações são relativamente grandes. Os diâmetros internos de 2 polegadas (5,08 cm), 2 3/8 polegadas (6,03 cm) e 3 polegadas (7,6 cm) e maiores e comprimentos de pelo

menos 20 pés (6,1 m) são muito comuns.

[0018] Enquanto as dimensões relativas do oleoduto são grandes, a espessura do revestimento na superfície interna da tubulação da presente invenção é bem pequena. Onde o revestimento compreende uma camada de primer e uma sobrecamada, a camada de primer precisa apenas ser fina o suficiente para aderir a camada de sobrecamada nela mesma e, dessa forma, na superfície interna do oleoduto. A sobrecamada será, em geral, de cerca de 51 a 6.350 μm (2 a 250 mils) de espessura, com o primer e a espessura do revestimento da sobrecamada dependendo de como estas camadas são formadas e da espessura desejada para a aplicação específica do oleoduto. A camada de primer do oleoduto é, de preferência, não superior a 1 mil (25 μm) de espessura e a sobrecamada é, de preferência, de 2 a 250 mils (51 a 6.350 μm) de espessura. Em aplicações em que são desejadas camadas finas, a espessura da sobrecamada é, de preferência, de 2 a 7 mils (51 a 175 μm). Em uma realização preferida, onde a espessura total do revestimento é relativamente pequena, a espessura do revestimento total (espessura da camada de primer mais a espessura da sobrecamada) do revestimento não é superior a 8 mils (203 μm).

[0019] Obviamente, há uma vantagem econômica para fornecer um revestimento fino em aplicações que são determinadas para serem menos severas. No entanto, os revestimentos espessos são preferidos em ambientes altamente abrasivos ou severamente corrosivos. Nestas aplicações onde os revestimentos espessos são preferidos, a espessura da sobrecamada é de 25 a 250 mils (635 a 6.350 μm), de preferência, de 30 a 100 mils (762 a 2.540 μm). Em uma realização preferida onde a espessura do revestimento total é relativamente grande, a espessura geral (espessura da camada de primer mais a espessura da sobrecamada) do revestimento é, pelo menos, 26 mils (660 μm). Ao invés de aplicar uma sobrecamada, as camadas espessas podem ser

obtidas pela formação de um revestimento de filme pré-formado na camada de primer. O uso de um revestimento de filme pré-formado permite um revestimento relativamente espesso de espessura uniforme a ser formada.

[0020] O revestimento da presente invenção compreende um fluoropolímero.

[0021] Em uma realização, o revestimento da presente invenção consiste essencialmente em um perfluoropolímero. Em um perfluoropolímero, os átomos de carbono que constituem a cadeia polimérica, se não substituída pelo oxigênio, são substituídos com átomos de flúor. Os grupos terminais do perfluoropolímero podem também ser inteiramente substituído por flúor, mas outros grupos terminais relativamente estáveis, tais como $-CF_2H$ e $-CONH_2$, podem estar presentes, especialmente no fluoropolímero presente na camada de primer. O perfluoropolímero utilizado na presente invenção é fluido por fusão na temperatura de cozimento, que estará em geral no intervalo de $300^{\circ}C$ a $400^{\circ}C$. O politetrafluoroetileno, que possui uma viscosidade de fusão de pelo menos 10^8 Pa.s a $372^{\circ}C$, não seria fluida por fusão.

[0022] Os perfluoropolímeros utilizados na camada de primer e na sobrecamada são fluoropolímero fluidos por fusão. Os exemplos de tais fluoropolímero fluidos por fusão incluem copolímeros de tetrafluoroetileno (TFE) e, pelo menos, um monômero copolimerizável fluorado (comonômero) presente no polímero em uma quantidade suficiente para reduzir o ponto de fusão do copolímero substancialmente abaixo daquele do homopolímero TFE, politetrafluoroetileno (PTFE), por exemplo, para uma temperatura de fusão não superior a cerca de $315^{\circ}C$. Os comonômeros preferidos com TFE incluem os monômeros perfluorados tais como perfluoroolefinas que possuem de 3 a 6 átomos de carbono e perfluoro (ésteres e vinil alquila) (PAVE) em que o grupo alquila contém de 1 a 8 átomos de carbono, em especial de 1 a 3 átomos de carbono. Os comonômeros especialmente preferidos incluem

hexafluoropropileno (HFP), perfluoro (éter de vinil etila) (PEVE), perfluoro (éter de vinil propila) (PPVE) e perfluoro (éter de vinil metila) (PMVE). Os copolímeros TFE preferidos incluem FEP (copolímero de TFE/HFP), PFA (copolímero de TFE/PAVE), TFE/HFP/PAVE em que PAVE é PEVE e/ou PPVE e MFA (TFE/PMVE/PAVE em que o grupo alquila de PAVE tem pelo menos dois átomos de carbono). Tipicamente, a viscosidade em fusão irá variar de 10^2 Pa.s a cerca de 10^6 Pa.s, de preferência, de 10^3 a cerca de 10^5 Pa.s medida a 372°C pelo método de D-1238 da ASTM modificado, tal como descrito na patente US 4.380.618. Tipicamente, tais copolímeros terão uma velocidade de fluxo de fusão de 1 a 100 g/10 minutos tal como determinado pela norma D-1238 da ASTM e pelos testes de ASTM aplicáveis a copolímeros específicos (ASTM D 2116-91a e ASTM D 3307).

[0023] O politetrafluoroetileno fluído por fusão (PTFE), comumente referidos como pó micronizado de PTFE, também pode estar presente na camada de primer ou na sobrecamada junto com os copolímeros fabricados por fusão mencionados acima, sendo que tal pó micronizado possui uma velocidade de fluxo de fusão similar. Analogamente, proporções menores de PTFE não fabricado por fusão podem estar presentes tanto na camada de primer quanto no revestimento externo, ou em ambos. Na camada de primer, o PTFE auxilia na estratificação para obter um perfluoropolímero puro no primer na interface primer/sobrecamada. O PTFE na sobrecamada auxilia na dureza do revestimento, mas não deve ser utilizado em proporções que diminuam a impermeabilidade do revestimento total contra líquidos corrosivos e a proteção da superfície interna da tubulação propiciada pelo revestimento. Em qualquer caso, a camada de primer e a sobrecamada, embora sejam misturas de polímeros com o PTFE ou perfluoropolímeros fluídos em fusão múltiplos, ainda assim são perfluoropolímeros.

[0024] Na realização primer/sobrecamada, a sobrecamada

compreende um perfluoropolímero. O fluoropolímero pode ser, mas não necessariamente, um perfluoropolímero. Nesta realização, a camada de primer pode também, mas não necessariamente, ser compreendida de um perfluoropolímero. Neste caso, outros materiais podem ser utilizados para a camada de primer contanto que eles promovam a adesão da sobrecamada à tubulação.

[0025] O revestimento pode ser formado por uma série de métodos de revestimento, tais como a aplicação de uma composição de revestimento com base líquida, a aplicação de um revestimento em pó e/ou a rotomoldagem. Na realização camada de primer/sobrecamada, os diferentes métodos de revestimento podem ser utilizados para a camada de primer e para a sobrecamada. Os métodos de revestimento preferidos incluem revestimentos de base líquida para a camada de primer e a sobrecamada, ou revestimento de base líquida para a camada de primer e o revestimento em pó para a sobrecamada, ou o revestimento de base líquida para a camada de primer e a rotomoldagem na superfície da tubulação. O revestimento é aquecido para formar o revestimento na superfície da tubulação. O aquecimento é opcionalmente suficiente para cozer o revestimento. Este cozimento consolida o revestimento a partir do estado de camada líquida ou estado em pó, para um estado de filme sólido. Na realização camada de primer/sobrecamada, a camada de primer é cozida e a espessura da camada de primer após o cozimento não é superior a cerca de 25 μm (1 mil). Com relação a isto, o termo "cozimento" é usado em seu sentido mais amplo de obtenção de dita consolidação mencionada acima. Às vezes, o termo "cura" é utilizado para descrever o efeito de formação de filme; a "cura" está incluída dentro do contexto do termo "cozimento". Tipicamente, o cozimento é realizado simplesmente ao aquecer o revestimento suficientemente acima da temperatura de fusão do material do revestimento para fazer com que o

respectivo material flua e seja fundido para se transformar em uma camada do tipo filme. Isto permite à sobrecamada aderir na camada de primer. Na realização da camada de primer/sobrecamada, esta consolidação irá envolver, em geral, o cozimento da camada de primer e da sobrecamada, tanto seqüencialmente quanto simultaneamente. Como exemplo do efeito de consolidação, nesta realização, após a camada de primer ser cozida e consolidada, a espessura da camada de primer após o cozimento não é superior a cerca de 25 μm (1 mil).

[0026] No caso da rotomoldagem, conforme será descrito abaixo, a camada se torna do tipo filme conforme ela é formada. Na realização camada de primer/sobrecamada, a camada de primer pode apenas precisar ser consolidada em parte, tal como através de secagem se for aplicada como uma composição de base líquida e, possivelmente, parcialmente fundida, com a consolidação completa ocorrendo no cozimento da sobrecamada.

[0027] O revestimento externo é impermeável à água salgada, assim como aos materiais corrosivos presentes no óleo, e apresenta uma superfície sem aderência ao óleo, por meio do qual os materiais orgânicos insolúveis presentes no óleo não são aderidos ao revestimento e a restrição ao fluxo de óleo e à obstrução é minimizada ou evitada. Por causa de sua propriedade não aderente, no entanto, a sobrecamada não adere à superfície interna da tubulação depois que os contaminantes são removidos da superfície interna da tubulação. A camada de primer interveniente confere aderência à camada de sobrecamada e à superfície interna da tubulação. A camada de primer por si não confere um caráter não aderente suficiente e impermeabilidade aos materiais corrosivos presentes no óleo para proteger a superfície interna da tubulação contra a corrosão.

[0028] Em uma realização preferida onde a espessura de revestimento total é relativamente pequena, a espessura de revestimento total

(espessura da camada de primer mais a espessura de sobrecamada) não é maior do que 8 mils (203 μm), e a superfície interna da tubulação é dotada de um revestimento aderente que apresenta uma superfície sem aderência ao óleo e confere à superfície interna um grau elevado de proteção contra a corrosão. Em uma outra realização preferida, a espessura de revestimento total é relativamente grossa e a espessura do revestimento total (espessura da camada de primer mais a espessura da sobrecamada na camada de primer/realização da sobrecamada) é de pelo menos 26 mils (660 μm).

[0029] Para garantir que um revestimento externo fino não tenha pequenos orifícios através dos quais o material corrosivo pode passar para finalmente alcançar a superfície interna da tubulação, a etapa de formação de um revestimento é executada, de preferência, através da aplicação de múltiplos revestimentos ou camadas, uns em cima dos outros, em que, na realização onde o revestimento compreende uma camada de primer e uma sobrecamada, a espessura total da sobrecamada ainda não é superior a 7 mils (175 μm), de preferência, não superior a 6 mils (150 μm) no caso de usar a sobrecamada de base líquida ou o revestimento em pó. A aplicação do revestimento bem sucedida da composição de sobrecamada líquida ou em pó irá preencher todos os pequenos orifícios presentes na sobrecamada precedente.

[0030] Na realização da camada de primer/sobrecamada, a base líquida da composição de revestimento é, de preferência, um solvente orgânico, o que impede o surgimento de oxidação (ferrugem) na superfície interna limpa e áspera da tubulação. A oxidação deve interferir na aderência da camada de primer à superfície interna da tubulação. O aquecimento da composição da camada de primer é suficiente para secar a composição para formar a camada de primer e pode até ser suficiente para cozer a camada de primer, antes da formação da sobrecamada. A base líquida da composição de sobrecamada é, de preferência, a água, para minimizar a necessidade de uma

recuperação do solvente. No caso da sobrecamada de base líquida, seguida da sua aplicação à camada de primer seca ou cozida, a sobrecamada é seca e cozida, então, a uma temperatura suficientemente elevada, dependendo da composição específica utilizada, para fundir a composição da sobrecamada para que seja formadora de filme e a composição da camada de primer também, se ainda não foi cozida, ligando a camada de primer à sobrecamada. Por "de base líquida" deve-se entender que a composição de revestimento está na forma líquida, tipicamente incluindo uma dispersão de partículas de perfluoropolímero no líquido, em que o líquido é a fase contínua. A base líquida, isto é, o meio líquido, pode ser a água ou um solvente orgânico. No caso de formação da camada de primer, a base líquida é, de preferência, um solvente orgânico, e no caso da sobrecamada, a base líquida é, de preferência, a água. O solvente orgânico pode, por exemplo, estar presente na composição líquida da sobrecamada em uma quantidade muito menor, por exemplo, não superior a 25% do peso total do líquido, para aumentar o umedecimento da camada de sobrecamada e, desse modo, incrementar as propriedades de aplicação.

[0031] Quando a composição primer é aplicada como um meio líquido, as propriedades de aderência descritas acima irão se manifestar sob secagem e cozimento da camada de primer junto com o cozimento da próxima camada aplicada para formar o revestimento não aderente na tubulação. Quando a composição da camada de primer é aplicada como um pó seco, a propriedade de adesão torna-se evidente quando a camada de primer é cozida.

[0032] Na realização camada de primer/sobrecamada, a composição da camada de primer e da sobrecamada pode ser a mesma ou diferente, contanto que, ao serem cozidas em conjunto, elas possam ser aderidas uma à outra, e a camada de primer se adere à tubulação. Quando a composição é a mesma, a aderência inter-revestimento adequada é obtida. Em

uma realização preferida, a camada de primer e a sobrecamada compreendem perfluoropolímeros. Os perfluoropolímeros na camada de primer e na sobrecamada são independentemente selecionados, de preferência, a partir do grupo que consiste em (i) copolímero de tetrafluoroetileno com copolímero de perfluoroolefina, sendo que a perfluoroolefina contém pelo menos 3 átomos de carbono e (ii) copolímero de tetrafluoroetileno com pelo menos um perfluoro (éter de alquil vinila), sendo que a alquila contém de 1 a 8 átomos de carbono. Os comonômeros adicionais podem estar presentes nos copolímeros para modificar as propriedades. A aderência adequada do inter-revestimento também é obtida quando um dos perfluoropolímeros é o copolímero (i) e o outro é o copolímero (ii). A temperatura de fusão do revestimento irá variar de acordo com sua composição. Por temperatura de fusão deve-se entender o pico de absorbância obtido na análise de DSC do revestimento. Como forma de exemplo, o copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoro (éter de vinil propila) (copolímero de TFE/PPVE) é fundido a 305°C, sendo que o tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno (copolímero de TFE/HFP) funde a 260°C. O copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoro (éter de vinil metila)/perfluoro (éter de vinil propila) (copolímero de TFE/PMVE/PPVE) possui uma temperatura de fusão dentro desta temperatura de fusão. Desse modo, em uma realização da presente invenção, quando a camada de primer compreende o copolímero de TFE/PMVE/PPVE e o perfluoropolímero na sobrecamada é o copolímero de TFE/HFP, o cozimento da sobrecamada pode não estar a uma temperatura suficientemente elevada para cozer a camada de primer, em cujo caso a camada de primer deve ser aquecida até a condição de cozida antes da aplicação da sobrecamada na camada de primer. Alternativamente, a camada de primer pode conter o perfluoropolímero do ponto de fusão mais baixo, caso em que o cozimento da sobrecamada também deve cozer a camada de primer.

[0033] Um ingrediente preferido na camada de primer, seja o

primer de base líquida ou em pó seco, é um ligante polimérico resistente ao calor, cuja presença permite que a camada de primer seja aderida à superfície interna da tubulação. O componente ligante é composto pelo polímero que é formador de filme sob aquecimento em fusão e é também termicamente estável. Este componente é bem conhecido em aplicações de primer para acabamentos não aderentes, para aderir a camada de primer contendo fluoropolímero aos substratos e para a formação de filme dentro e como parte de uma camada de primer. O fluoropolímero em si tem pouca ou nenhuma aderência a um substrato liso. O ligante geralmente não contém flúor e, ainda, se adere ao fluoropolímero.

[0034] Os exemplos de polímeros termicamente estáveis não fluorados incluem a poliamidaimida (PAI), a poliimida (PI), o sulfeto de polifenileno (PPS), a poliéter sulfona (PES), a poliarileno de éter cetona e o poli (óxido de 1,4(2,6-dimetilfenila)) conhecido geralmente como óxido de polifenileno (PPO). Estes polímeros também são livres de flúor e são termoplásticos. Todas estas resinas são termicamente estáveis a uma temperatura de pelo menos 140°C. A polietersulfona é um polímero amorfo que possui uma temperatura de uso sustentada (estabilidade térmica) de até 190°C e uma temperatura de transição vítrea de 220°C. A poliamidaimida é termicamente estável em temperaturas de pelo menos 250°C e é fundida em temperaturas de pelo menos 290°C. O sulfeto de polifenileno é fundido a 285°C. As poliarilenoéter cetonas são termicamente estáveis a pelo menos 250°C e são fundidas a temperaturas de pelo menos 300°C.

[0035] Os exemplos de composições de revestimento em pó apropriadas que compreendem o ligante de perfluoropolímero e de polímero, nas quais estes componentes estão associados uns aos outros em partículas multicomponentes são descritos nas patentes US 6.232.372 e US 6.518.349.

[0036] O ligante polimérico pode ser aplicado como uma subcamada na superfície interna da tubulação depois de um tratamento para a remoção de contaminantes e de uma solução do solvente orgânico da mesma, antes da aplicação do primer. O filme fino e seco resultante do ligante polimérico também pode aumentar a aderência da camada de primer à superfície interna da tubulação.

[0037] Para fins de simplificação, somente um ligante pode ser utilizado para formar o componente ligante da composição da presente invenção. No entanto, múltiplos ligantes também são contemplados para o uso na presente invenção, especialmente quando determinadas propriedades de uso final são desejadas, tais como flexibilidade, dureza ou proteção contra a corrosão. As combinações comuns incluem PAI/PES, PAI/PPS e PES/PPS. Tipicamente, o teor do ligante polimérico na camada de primer será de 10% a 60% em peso com base no peso combinado do perfluoropolímero e do ligante polimérico.

[0038] Outros ingredientes podem estar presentes no primer, tais como pigmentos, cargas, líquidos com elevado ponto de ebulição, auxiliares de dispersão e modificadores da tensão superficial.

[0039] A composição do revestimento pode ser aplicada à superfície interna da tubulação depois da remoção dos contaminantes mediante a aspersão da composição de base líquida ou em pó seco de um bocal na extremidade de um tubo que se estende no interior da tubulação e ao longo de seu eixo longitudinal. A aspersão começa na extremidade distante da tubulação e é movida para trás ao longo de seu eixo longitudinal enquanto a aspersão aplica o revestimento de base líquida, até que toda superfície interna esteja revestida. O tubo que possui o bocal de aspersão em sua extremidade é suportado ao longo de seu comprimento e é posicionado axialmente dentro da tubulação por elementos deslizantes posicionados ao longo do comprimento do

tubo. Enquanto o tubo e seu bocal são retraídos da tubulação, os elementos deslizantes escorregam ao longo da superfície interna da tubulação, deixando a superfície interna subjacente aberta para receber o revestimento pulverizado. O primer em pó seco pode ser aspergido ao usar uma aspersão eletrostática; a aspersão eletrostática é convencional na técnica de revestimento em pó seco.

[0040] O líquido preferido que permite que a composição do revestimento seja um líquido consiste em um ou mais solventes orgânicos, dentre os quais o perfluoropolímero, presente como partículas na realização preferida, é disperso, e o ligante polimérico está presente como partículas dispersas ou em solução no solvente. As características do líquido orgânico irão depender da identidade do ligante polimérico e se uma solução ou uma dispersão do mesmo é desejada. Os exemplos de tais líquidos incluem a N-metilpirrolidona, a butirrolactona, a metil isobutil cetona, solventes aromáticos com elevado ponto de ebulição, álcoois, suas misturas, entre outros. A quantidade do líquido orgânico irá depender das características de fluxo desejadas para a operação de revestimento particular.

[0041] O solvente deve ter um ponto de ebulição de 50 a 200°C, de modo a não ser muito volátil à temperatura ambiente, mas que seja vaporizado a temperaturas elevadas razoáveis, inferiores do que a temperatura de cozimento do perfluoropolímero. Na realização da camada de primer/sobrecamada, a espessura da camada de primer é estabelecida pela experiência com a composição de primer particular selecionada e as concentrações do ligante polimérico e a quantidade relativa de solvente que está presente. De preferência, o primer contém de 40% a 75% em peso de solvente com base no peso combinado do solvente, do polímero e do ligante polimérico.

[0042] Em uma realização alternativa, um revestimento em pó pode ser aplicado para formar o revestimento por rotomoldagem. O método de

rotomoldagem pode ser utilizado para formar ambas as camadas primer e a sobrecamada, ou o revestimento de componente polimérico único. J. Scheirs, *Modern Fluoropolymers*, John Wiley & Sons (1997) descreve o processo de rotomoldagem, o qual envolve a adição de fluoropolímero suficiente na forma de pó a um recipiente de aço para revestir a superfície interna do recipiente com a espessura desejada do fluoropolímero, seguido pela rotação do recipiente em três dimensões em um forno, para fundir o fluoropolímero, por meio do qual o fluoropolímero cobre a superfície interna do recipiente e forma um revestimento sem emenda (pág. 315). No método preferido da presente realização, onde uma camada de primer e sobrecamada são utilizadas, a camada de primer é aquecida suficientemente para secar e cozer o revestimento antes da rotomoldagem. Quando a sobrecamada é rotomoldada, a espessura preferida do revestimento é de 30 a 220 mils (762 a 5.588 μm), de preferência, de 30 a 100 mils (762 a 2.540 μm).

[0043] O pedido de patente EP 0.226.668 B1 descreve a preparação de partículas de rotomoldagem de TFE/perfluoroalquil vinil éter (PAVE) em que o comonômero de éter vinílico contém de 3 a 8 átomos de carbono, descrevendo particularmente o perfluoro (éter de vinil metila), perfluoro (éter de vinil propila) e o perfluoro (éter de vinil heptila). Tais partículas podem ser usadas na presente invenção. As partículas do copolímero de TFE/PAVE usadas na presente invenção também podem ser obtidas por outros processos, por exemplo, a extrusão por fusão do copolímero e o corte do extrudado em mini cubos, tal como descrito na patente US 6.632.902. O tamanho médio de partícula das partículas do copolímero usadas para rotomoldagem na presente invenção é, de preferência, de cerca de 100 a 3.000 μm , de maior preferência, de cerca de 400 a 1.100 μm .

[0044] O método de rotomoldagem de formação do revestimento pode ser usado para formar o primer e as camadas de sobrecamada, ou o

componente de revestimento único. Quando da formação do primer, prefere-se que a composição primer também contenha um aditivo metálico finamente dividido tal como o Zn ou o Sn em uma quantidade de cerca de 0,2 a 1% em peso com base no peso combinado do pó de metal e do perfluoropolímero. Este aditivo, no lugar do ligante do polímero, permite que o primer de rotomoldagem seja aderido à superfície interna da tubulação. Uma vez que é mais econômica a formação de uma fina camada de primer ao usar uma composição primer de base líquida, prefere-se que a técnica de rotomoldagem seja usada para a formação da camada de sobrecamada, especialmente quando um revestimento externo grosso é desejado, tal como descrito acima.

[0045] Em outra realização, o revestimento compreende uma camada de barreira que inclui uma pluralidade de partículas que formam uma barreira mecânica contra a permeação na tubulação de água solventes e/ou gases. A camada de barreira possui uma espessura típica de cerca de 1 a cerca de 10 mils (25 a 254 μm). De preferência, a camada de barreira compreende um fluoropolímero e uma partícula de carga em forma de plaqueta que são relativamente inertes ao ataque químico. As partículas formam uma barreira mecânica contra a permeação da água, solvente e oxigênio no substrato e estão presentes na quantidade de cerca de 2 a cerca de 10% em peso com base no peso seco total da camada de barreira. Na aplicação de aspersão, as partículas tendem a se alinhar em paralelo à superfície interna da tubulação. Uma vez que o oxigênio, o solvente e a água não podem passar através das partículas, a presença de partículas alinhada ainda reduz a velocidade de permeação através do revestimento que é formado. Na realização camada de primer/sobrecamada, a camada de barreira é formada entre a camada de primer e a sobrecamada. Também está dentro do escopo da presente invenção que o revestimento pode conter partículas de carga em forma de plaquetas com ou sem a presença de uma camada de barreira

intermediária.

[0046] Os exemplos de partículas de carga em forma de plaquetas típicas incluem a mica, o floco de vidro e o floco de aço inoxidável. As partículas em forma de plaqueta do componente de carga da camada de barreira são, de preferência, partículas de mica, incluindo as partículas de mica revestidas com uma camada de óxido tal como o óxido de ferro ou de titânio. Estas partículas possuem um tamanho de partícula médio de cerca de 10 a 200 μm , de preferência, de 20 a 100 μm , com não mais do que 50% de partículas de flocos que possuem um tamanho de partícula médio de mais do que cerca de 300 μm . As partículas de mica revestidas com a camada de óxido são aquelas descritas nas patentes US 3.087.827 (Klenke e Stratton); US 3.087.828 (Linton) e US 3.087.829 (Linton).

[0047] As micas descritas nestas patentes são revestidas com óxidos ou hidróxidos de titânio, zircônio, alumínio, zinco, antimônio, estanho, ferro, cobre, níquel, cobalto, cromo ou vanádio. As misturas das micas revestidas também podem ser utilizadas.

[0048] Na realização da camada de primer/sobrecamada, quando uma camada de barreira é utilizada, a camada de barreira do revestimento pode incluir um revestimento múltiplo de uma primeira aplicação de revestimento na camada de primer para formar uma camada inferior da sobrecamada de um fluoropolímero, de preferência, o perfluoropolímero, composição que contém uma pequena quantidade de mica dispersa nela, seguida por uma aplicação subsequente de revestimento na camada inferior de fluoropolímero/mica do fluoropolímero e novamente, de preferência, o perfluoropolímero, para formar uma camada superior de fluoropolímero que não contém mica. Cada uma dessas camadas pode ser aplicada por um revestimento em pó ou por revestimento líquido. Os detalhes adicionais na composição de perfluoropolímero/mica são descritos na patente US 5.972.494,

em que está descrito que a mica constitui de 2% a 15% em peso da composição e pode estar presente de 0,5% a 1,5% em peso de talco. Para os propósitos da presente invenção, estas porcentagens se referem ao peso combinado de perfluoropolímero e de mica e, se presente, o talco. A presença dessa camada inferior aumenta, ainda, o desempenho de impermeabilidade do revestimento quando as condições corrosivas em poços de óleo específicos requerem maior proteção do oleoduto.

[0049] O filme pré-formado não se adere na superfície interna da tubulação, sendo que uma camada de primer é utilizada com esta realização. A camada de primer interveniente, conforme descrita acima, proporciona adesão ao filme pré-formado e à superfície interna da tubulação. No entanto, a camada de primer por si não fornece o caráter não aderente e a impermeabilidade suficiente aos materiais corrosivos presentes no óleo para proteger a superfície interna da tubulação da corrosão. O uso tanto do primer quanto de um revestimento de filme pré-formado possui o benefício de proporcionar uma boa aderência à superfície metálica interna permitindo, ainda, para a espessura desejável, o que um filme pré-formado específico pode proporcionar.

[0050] O filme pré-formado é, de preferência, obtido de um fluoropolímero. A presença de fluoropolímero no filme pré-formado fornece excelente impermeabilidade e caráter não aderente. A camada de primer também pode compreender um fluoropolímero. A presença de fluoropolímero na camada de primer permite que o filme pré-formado se funda por ligação na camada de primer na condução da etapa de cozimento.

[0051] O fluoropolímero na camada de primer, na camada de barreira e no filme pré-formado é independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em polímeros e copolímeros de trifluoroetileno, hexafluoropropileno, monoclorotrifluoroetileno, diclorodifluoroetileno, tetrafluoroetileno, perfluorobutil etileno, perfluoro (éter de vinil alquila), fluoreto

de vinilideno e fluoreto de vinila e suas misturas e misturas de tais polímeros com um não-fluoropolímero. Os fluoropolímeros utilizados na presente invenção são, de preferência, processáveis em fusão. Por “processáveis em fusão” entende-se que o polímero pode ser processado no estado fundido (isto é, fabricado a partir de artigos fundidos para os moldados tais como filmes, fibras e tubos etc, que exibem resistência e rigidez suficientes para serem úteis em seu propósito pretendido). Os exemplos de tais fluoropolímeros processáveis em fusão incluem os copolímeros de tetrafluoroetileno (TFE) e pelo menos um monômero copolimerizável fluorado (comonômero) presente no polímero em quantidade suficiente para reduzir o ponto de fusão do copolímero substancialmente abaixo daquele do homopolímero TFE, politetrafluoroetileno (PTFE), por exemplo, a uma temperatura de fusão não superior a 315°C. Tais fluoropolímeros incluem policlorotrifluoroetileno, copolímeros de tetrafluoroetileno (TFE) ou clorotrifluoroetileno (CTFE). Os comonômeros preferidos de TFE são as perfluoroolefinas possuem de 3 a 8 átomos de carbono, tais como hexafluoropropileno (HFP) e/ou perfluoro (éter de vinil alquila) (PAVE), em que o grupo alquila linear ou ramificado contém de 1 a 5 átomos de carbono. Os monômeros de PAVE preferidos são aqueles nos quais o grupo alquila contém 1, 2, 3 ou 4 átomos de carbono e o copolímero pode ser feito utilizando diversos monômeros de PAVE. Os copolímeros de TFE preferidos incluem FEP (copolímero de TFE/HFP), PFA (copolímero de TFE/PAVE), TFE/HFP/PAVE em que PAVE é PEVE e/ou PPVE e MFA (TFE/PMVE/PAVE em que o grupo alquila de PAVE tem pelo menos dois átomos de carbono). O copolímero processável em fusão é obtido pela incorporação de uma quantidade de comonômero no copolímero para fornecer um copolímero que, tipicamente, possui uma velocidade de fluxo de fusão de cerca de 1 a 100 g/10 minutos tal como determinado pela norma D-1238 da ASTM na temperatura que é padrão para o copolímero específico. Tipicamente,

a viscosidade de fusão irá variar de 10^2 Pa.s a cerca de 10^6 Pa.s, de preferência, de 10^3 a cerca de 10^5 Pa.s medidos a 372°C pelo método da ASTM D-1238 modificado conforme descrito na patente US 4.380.618. os fluoropolímeros adicionais processáveis em fusão são os copolímeros de etileno ou propileno com TFE ou CTFE, notavelmente ETFE, ECTFE, PCTFE, TFE/ETFE/HFP (também conhecido como THV) e TFE/E/HFP (também conhecido como EFEP). Os polímeros adicionais úteis são polímeros formadores de filme de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e copolímeros de fluoreto de vinilideno bem como o fluoreto de polivinila (PVF) e copolímeros de fluoreto de vinila.

[0052] Enquanto o componente de fluoropolímero é preferencialmente processável em fusão, o politetrafluoroetileno (PTFE) que inclui PTFE modificado que não é processável em fusão pode ser utilizado junto com fluoropolímero ou em lugar de tal fluoropolímero. Por PTFE modificado, entende-se PTFE que contém uma pequena quantidade de modificador de comonômero que aprimora a capacidade de formação de filme durante o cozimento (fusão), tais como perfluoroolefina, notavelmente hexafluoropropileno (HFP) ou perfluoro éter (vinil alquila) (PAVE), onde o grupo alquila contém de 1 a 5 átomos de carbono, sendo preferido o perfluoro éter (vinil etila) (PEVE) e o perfluoro éter (vinil propila) (PPVE). A quantidade de tal modificador será insuficiente para conferir capacidade de fabricação por fusão ao PTFE, em geral, não superior a 0,5% em mol. O PTFE, também para simplificação, pode possuir uma viscosidade de fusão única, usualmente pelo menos 1×10^9 Pa.s, mas uma mistura de PTFE que possuem diferentes viscosidades de fusão podem ser utilizados para formar o componente de fluoropolímero. Tal viscosidade de fusão alta indica que o PTFE não flui no estado fundido e, portanto, não é processável em fusão.

[0053] Os fluoropolímeros na camada de primer, filme pré-formado

e camada de barreira podem ser os mesmos ou diferentes, contanto que, ao serem cozidos em conjunto, eles possam ser aderidos um ao outro.

[0054] O fluoropolímero na camada de primer e na camada de barreira utilizado na presente invenção é, de preferência, independentemente selecionado a partir dos copolímeros de etileno/propileno fluorados processáveis em fusão, copolímero de etileno/tetrafluoroetileno e copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoro (éter de vinil alquila).

[0055] O fluoropolímero no filme pré-formado da presente invenção é, de preferência, selecionado a partir do fluoreto de polivinila (PVF), copolímero de etileno/propileno fluorados, copolímero de etileno/tetrafluoroetileno, copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoro (éter de vinil alquila), fluoreto de polivinilideno e uma mistura de fluoreto de polivinilideno e um polímero acrílico, de preferência, polímero acrílico de não fluoropolímero.

[0056] Assim como na realização de revestimento conforme descrita acima, um ingrediente preferido no primer é um ligante polimérico resistente ao calor, a presença do qual permite a camada de primer se aderir na superfície interna da tubulação. O componente ligante é composto de polímero que é formador de filme sob aquecimento para fundir e também é termicamente estável. Este componente é bem conhecido nas aplicações de primer para acabamentos não aderentes, para aderir a camada de primer contendo fluoropolímero aos substratos e para formar filme dentro e como parte de uma camada de primer. O fluoropolímero por si mesmo possui de pouca a nenhuma adesão na superfície interna da tubulação metálica. O ligante, em geral, não contém flúor e, ainda, se adere ao fluoropolímero.

[0057] Os exemplos de polímeros termicamente estáveis não fluorados incluem a poliamidaimida (PAI), a poliimida (PI), o sulfeto de polifenileno (PPS), a poliéter sulfona (PES), a poliarileno étercetona, a polieterimida e o poli (óxido de 1,4 (2,6-dimetilfenila)) conhecido em geral como

óxido de polifenileno (PPO). Estes polímeros também são livres de flúor e são termoplásticos. Todas estas resinas são termicamente estáveis a uma temperatura de pelo menos 140°C. A poliétersulfona é um polímero amorfo que possui uma temperatura de uso sustentada (estabilidade térmica) de até 190°C e uma temperatura de transição vítrea de 220°C. A poliamidaimida é termicamente estável a temperaturas de pelo menos 250°C e é fundida em temperaturas de pelo menos 290°C. O sulfeto de polifenileno é fundido a 285°C. As poliarileno étercetonas são termicamente estáveis a pelo menos 250°C e são fundidas a temperaturas de pelo menos 300°C. enquanto a composição primer é aplicada como um meio líquido, as propriedades de aderência descritas acima irão se manifestar sob secagem e cozimento da camada de primer junto com o cozimento da próxima camada aplicada de fluoropolímero para formar o revestimento não aderente do substrato.

[0058] O ligante polimérico pode ser aplicado como uma subcamada à superfície interna da tubulação depois de um tratamento para a remoção de contaminantes e de uma solução do solvente orgânico do mesmo, antes da aplicação do primer. O filme fino e seco resultante do ligante polimérico também pode aumentar a aderência da camada de primer à superfície interna da tubulação.

[0059] Para fins de simplificação, somente uma resina ligante pode ser utilizada para formar o componente ligante da composição primer da presente invenção. No entanto, múltiplas resinas ligantes também são contempladas para o uso na presente invenção, especialmente quando determinadas propriedades de uso final são desejadas, tais como flexibilidade, dureza ou proteção contra a corrosão. As combinações comuns incluem PAI/PES, PAI/PPS e PES/PPS.

[0060] Outros ingredientes podem estar presentes no primer, tais como pigmentos, cargas, líquidos com elevado ponto de ebulição, auxiliares de

dispersão e modificadores da tensão superficial.

[0061] A camada de primer é, de preferência, de base líquida. A base líquida do revestimento primer é, de preferência, um solvente orgânico. Embora os primers de base líquida sejam utilizados em algumas aplicações, o uso do solvente impede o surgimento de oxidação na superfície interna áspera da tubulação que pode interferir na aderência da camada de primer na superfície da tubulação.

[0062] O líquido preferido que permite que o primer seja uma composição líquida é um ou mais solventes orgânicos, dentre os quais o perfluoropolímero, presente como partículas, são dispersos, e o ligante polimérico está presente como partículas dispersas ou em solução no solvente. As características do líquido orgânico irão depender da identidade do ligante polimérico e se uma solução ou uma dispersão do mesmo é desejada. Os exemplos de tais líquidos incluem a N-metilpirrolidona, a butirrolactona, a metil isobutil cetona, solventes aromáticos com elevado ponto de ebulição, álcoois, as suas misturas, entre outros. A quantidade do líquido orgânico irá depender das características de fluxo desejadas para a operação de revestimento particular.

[0063] O solvente deve possuir um ponto de ebulição de 50°C a 200°C, de modo a não ser muito volátil à temperatura ambiente, mas que seja vaporizado a temperaturas elevadas razoáveis, menores do que a temperatura de cozimento do fluoropolímero. A espessura da camada de primer é estabelecida pela experiência com a composição primer particular selecionada, incluindo seu fluoropolímero e as concentrações do ligante polimérico e a quantidade relativa de solvente que está presente. De preferência, a camada de primer o oleoduto contém uma espessura no intervalo de 5 a 100 µm, de preferência de 10 a 30 µm. De preferência, o primer contém de 40% a 75% em peso de solvente com base no peso combinado do solvente, do fluoropolímero

e do ligante polimérico.

[0064] Os revestimentos em pó também podem ser utilizados para a camada de primer na realização do filme pré-formado. Os exemplos de composições de revestimento em pó apropriados que compreendem o perfluoropolímero e o ligante polimérico, nos quais estes componentes são associados uns com os outros em partículas multicomponentes são descritos nas Patentes US 6.232.372 e US 6.518.349. Quando o primer é aplicado como um pó seco, as propriedades de aderência tornam-se evidentes quando a camada de primer é cozida.

[0065] Quando um fluoropolímero processável por fusão é utilizado para o revestimento pré-formado, este revestimento pré-formado pode ser obtido pelo processo de formação por extrusão de fusão bem conhecido, como exemplos, revestimentos preferidos de ETFE, FEP e PFA. Ainda, o revestimento pré-formado pode ser feito a partir de composições que são soluções ou dispersões de fluoropolímero pelos processos de extrusão por fusão em moldagem ou plastificação. Os exemplos incluem misturas de fluoreto de polivinilideno ou copolímeros e seus terpolímeros, e resinas acrílicas como os principais componentes. O PVF é um polímero semicristalino que pode ser formado em um revestimento pré-formado por extrusão por fusão em plastificação. Apesar do fato de que não há solventes comerciais para PVF em temperaturas abaixo de 100°C, os solventes latentes tais como carbonato de propileno, N-metil pirrolidona, γ -butirolactona, sulfolano e acetamida de dimetila são utilizadas para solvatar o polímero em temperaturas elevadas causando a coalescência das partículas e permitindo a extrusão de um filme contendo solvente latente que possa ser removido por secagem.

[0066] Quando um fluoropolímero não processável por fusão é utilizado para o revestimento pré-formado, o revestimento pode ser feito, por exemplo, pelos métodos incluindo a extrusão da pasta conforme descrito na

patente US 2.685.707. Na extrusão da pasta, uma composição de extrusão de pasta é formada pela mistura de pó fino de PTFE com um lubrificante orgânico que possui uma viscosidade de pelo menos 0,45 cP a 25°C e é líquido sob as condições de extrusão subseqüentes. O PTFE embebe o lubrificante, resultando em uma composição de extrusão de pasta seca, de pressão coalescente que também é referida como pó fino de PTFE lubrificado. Durante a extrusão da pasta, que é tipicamente pré-formada em uma temperatura de 20 a 60°C, o pó fino lubrificado é forçado através de um molde para formar um extrudado verde lubrificado. O extrudado verde lubrificado é então aquecido, geralmente em uma temperatura de 100 a 250°C, para tornar volátil e retirar o lubrificante do extrudado. Na maior parte dos casos, o extrudado seco é aquecido a uma temperatura próxima ou acima do ponto de fusão do PTFE, tipicamente entre 327°C e 500°C, para sinterizar o PTFE.

[0067] Alternativamente, o PTFE pode ser isostaticamente moldado ou extrudado por pistão em um revestimento tubular e encaixado em um invólucro da tubulação para formar o revestimento pré-formado. Nesta realização, o revestimento é processado a um tamanho, de alguma maneira maior que o diâmetro interno (I.D.) do invólucro de aço dentro do qual está sendo instalado. A espessura está tipicamente entre 50 e 120 mil. O revestimento é, de preferência, puxado através de um molde de redução para dentro de uma tubulação que possui um adesivo aplicado ao mesmo. Um ciclo de aquecimento programado relaxa o revestimento dentro do invólucro de aço, resultando em um encaixe confortável do revestimento.

[0068] O filme pré-formado está, de preferência, na forma de um revestimento tubular com o diâmetro externo do tubo sendo superior ao diâmetro interno da tubulação a ser revestida. Em uma realização preferida, o diâmetro externo inicial de dito revestimento tubular é cerca de 10 a 15% superior ao diâmetro interno da tubulação. Em uma realização de maior

preferência, o revestimento tubular é aplicado à superfície interna da tubulação de acordo com os ensinamentos da patente US 3.462.825 (Pope et al.) ao fixar uma extremidade do revestimento, puxando o revestimento dentro do oleoduto através do molde de redução (ou reduzindo o diâmetro externo através de alguns outros meios mecânicos), liberando o revestimento e permitindo o revestimento expandir em uma forte relação com a camada de primer (ou camada de barreira, se presente) da superfície interna da tubulação. A tubulação é subsequentemente cozida para assegurar a ligação de fusão do revestimento da camada de primer que se adere à superfície interna da tubulação. O cozimento da camada de primer (e a camada de barreira se presente) e a ligação de fusão desta camada para o filme pré-formado é realizado ao colocar a tubulação em um forno e aquecendo todo a tubulação de modo suficiente para que o cozimento e/ou a ligação de fusão ocorra.

[0069] Embora Pope *et al.*, tenha descrito anteriormente a fabricação de uma tubulação com um revestimento de fluoropolímero, há deficiências nestes ensinamentos quando se tenta aplicá-los nas tubulações da presente invenção. O revestimento aplicado desta maneira pode não ser forte e, desta forma, a queda de pressão no uso da tubulação revestida pode causar a deformação do revestimento, se destacando da superfície interna e causando a acumulação de gases e líquidos entre o revestimento e a parede da superfície e estreitando a via do fluxo de óleo. Com a presente invenção, tal deformação é evitada devido a presença de uma camada de primer na superfície interna da tubulação ligando o filme na superfície interna. É inesperado a adesão do filme de fluoropolímero ao revestimento primer. A ligação do filme à camada de primer envolve o aquecimento da tubulação de maneira suficiente para fundir o primer/interface do filme e, então, o resfriamento da tubulação. O filme possui uma grande contração durante o resfriamento do que a tubulação, o que poderia tender a destacar o filme da

camada de primer. Apesar disso, a ligação atingida na condição fundida permanece inalterada, resultando na formação do filme de um revestimento que é ligado à tubulação através da camada (ou barreira) primer interveniente. A expansão do filme durante a etapa de aquecimento, enquanto é teoricamente superior à expansão da tubulação, é limitada pelo efeito de relaxamento do aquecimento do filme na condição de fusão ou próximo a fusão. A contração do filme durante o resfriamento começa com esta condição relaxada e então deixa a contração da tubulação. Sob esta condição, é surpreendente que a ligação de fusão retenha sua integridade durante o resfriamento. Na presente invenção, o método de ajuste da expansão de Pope et al., para revestir uma tubulação é substituído por um revestimento de ligação de fusão que resiste às características de separação e deformação dos revestimentos não ligados.

[0070] Ainda, de acordo com a presente invenção, um revestimento externo é formado na superfície externa da tubulação. A quantidade e o tipo de revestimento no exterior da tubulação são determinados pela temperatura e a composição química dos fluidos a serem transportados. Por exemplo, se o produto possui uma porção substancial de seus constituintes que se cristalizariam ou formariam hidratos, ou de outra maneira sairiam do fluido a temperaturas abaixo da temperatura que sai da cabeça do poço, então o produto deve ser desejavelmente mantido acima da temperatura ao qual a cristalização ocorreria. Mesmo se o produto for substancialmente ausente de tais constituintes, mas se elevasse na viscosidade em temperaturas que se aproximam daquela do ambiente local inferior, é vantajoso a redução da eliminação do aumento da viscosidade pelo uso de um revestimento externo. Adicionalmente, pode haver outras razões ou combinações de razões para isolar canais e tubulações. Por exemplo, em particular os ambientes submarinos corrosivos, pode ser desejável o uso de do alinhamento no exterior da tubulação para proteger contra corrosão.

[0071] O revestimento externo pode compreender um revestimento de fluoropolímero, tal como descrito acima para o interior da tubulação e, em particular, um revestimento de perfluoropolímero, ou ele pode compreender um filme pré-formado, conforme descrito acima. Adicionalmente, o revestimento externo pode compreender uma espuma de uretano, uma espuma de poliuretano, microesferas de vidro ocas ou epóxidos, tal como na espuma de revestimento em pó, anidrido maléico ou qualquer material que demonstre excelente aderência, resistência ao choque térmico e mecânico e excelente resistência química e física em um amplo intervalo de produtos de óleo bruto e refinado. O revestimento externo pode ser um sistema de camada de duas partes, ou um sistema de camada de uma parte. Em particular, os epóxidos são utilizados em um sistema de duas partes e o anidrido maléico é utilizado no sistema de uma parte. Adicionalmente, adesivos e fitas (por exemplo, vinil ou polietileno), embalagens, revestimentos em pó, plásticos extrudados (tais como poliuretano, poliolefinas, vinil e similares), elastômeros extrudados (borracha de propileno etileno, borracha de butil, borracha de nitrito, borracha de policloropropeno e similares) e combinações destas técnicas, conforme descrito na patente US 6.397.895. Um material não-tecido com um gel intercalado para embalar canais é descrito no pedido de patente US 2002/0094426 é também apropriado para o revestimento externo da presente invenção.

[0072] A espessura total do revestimento externo pode ser superior ou igual a 2 mils, até cerca de 100 mils. A espessura pode ser atingida por uma ou mais camadas. Estas camadas podem ter espessuras iguais ou diferentes. A espessura do revestimento externo pode ser fabricada para um serviço específico, conforme descrito acima com relação a espessura do revestimento externo. As diferenças de temperaturas entre o ambiente e o produto fluido, bem como a temperatura ao qual se deseja manter ou entregar

o produto fluido, será fator determinante da quantidade de isolamento externo, bem como a espessura e/ou o número de camadas de revestimento, primer e sobrecamada utilizados. Por espessura não se entende apenas a espessura total, mas também o número de camadas que perfazem a espessura total. Estas camadas podem ser iguais ou desiguais em sua espessura.

[0073] Uma tubulação é revestida de acordo com a presente invenção como segue. De preferência, a superfície interna da tubulação é submetida a limpeza e/ou jateamento por grânulos para melhorar a adesão do revestimento de fluoropolímero na superfície interna. A superfície interna do oleoduto, conforme fabricada é, em geral, lisa, porém com picos e vales e é, em geral, revestida com conservantes para minimizar qualquer oxidação. Antes da aplicação do revestimento de fluoropolímero na superfície interna da tubulação, tal superfície é tipicamente limpa para remover o conservante. Os sabões e limpadores convencionais podem ser utilizados. A tubulação pode ser, ainda, limpa pelo cozimento em altas temperaturas no ar, temperaturas de 427°C (800°F) ou maior. A superfície interna limpa é, então, preferencialmente jateada por grânulos, com partículas abrasivas, tais como areia ou óxido de alumínio, para formar uma superfície rugosa para melhorar a adesão da camada de primer. O jateamento por grânulos é suficiente para remover qualquer oxidação que possa estar presente. A rugosidade que é desejada para a aderência da camada de primer pode ser caracterizada como uma média da rugosidade de 1,8 a 6,4 µm (70 a 250 micropolegadas).

[0074] Em uma realização preferida, onde é utilizada uma camada de primer e uma sobrecamada, o primer é aplicado na superfície interna limpa e jateada por grânulos da tubulação pela pulverização de uma composição de base líquida a partir do bocal no final de um tubo que se estende para o interior da tubulação e ao longo do seu eixo longitudinal. O primer é, de preferência, aplicado a uma tubulação aquecida a fim de evitar o escorrimento, o

gotejamento e a derivação.

[0075] Tipicamente, a tubulação é pré-aquecida em 43°C a 52°C (110°F a 125°F), mas temperaturas superiores podem ser utilizadas contanto que elas estejam em cerca de 20°F abaixo do ponto de ebulição do solvente da composição. A aspersão começa na extremidade distante da tubulação e é movida para trás ao longo de seu eixo longitudinal enquanto a aspersão aplica o revestimento de base líquida, até que toda superfície interna esteja revestida. O tubo que possui o bocal de aspersão em sua extremidade é suportado ao longo de seu comprimento e é posicionado axialmente dentro da tubulação por elementos deslizantes posicionados ao longo do comprimento do tubo. Enquanto o tubo e seu bocal são retraídos da tubulação, os elementos deslizantes escorregam ao longo da superfície interna da tubulação, deixando a superfície interna subjacente aberta para receber o revestimento pulverizado.

[0076] O revestimento é aplicado à superfície interna da tubulação, de acordo com uma realização preferida da presente invenção, onde uma camada de primer e uma sobrecamada são aplicadas, conforme segue. O primer pode ser aplicado na superfície interna da tubulação após a remoção dos contaminantes mediante a aspersão da composição de base líquida ou em pó seco de um bocal na extremidade de um tubo que se estende no interior da tubulação e ao longo de seu eixo longitudinal. A aspersão começa na extremidade distante da tubulação e é movida para trás ao longo de seu eixo longitudinal enquanto a aspersão aplica o revestimento de base líquida, até que toda superfície interna esteja revestida. O tubo que possui o bocal de aspersão em sua extremidade é suportado ao longo de seu comprimento e é posicionado axialmente dentro da tubulação por elementos deslizantes posicionados ao longo do comprimento do tubo. Enquanto o tubo e seu bocal são retraídos da tubulação, os elementos deslizantes escorregam ao longo da superfície interna da tubulação, deixando a superfície interna subjacente aberta para receber o

revestimento pulverizado. O primer em pó seco pode ser aspergido ao utilizar uma aspersão eletrostática; a aspersão eletrostática é convencional na técnica de revestimento em pó seco.

[0077] Após aplicação do primer na superfície interna da tubulação, o tubo e o bocal são removidos e a tubulação é submetida a uma etapa de aquecimento para pelo menos secar o primer para formar a camada de primer. Tipicamente, a tubulação será colocada em um forno aquecido a uma temperatura elevada para vaporizar o solvente ou para aquecer a tubulação e sua camada de primer a uma temperatura mais elevada, acima da temperatura de fusão da camada de primer para cozer a camada de primer.

[0078] Após a etapa de aquecimento, a sobrecamada é aplicada por aspersão como uma composição de base líquida ou como um pó seco em cima da camada de primer, utilizando um tubo suportado por elementos deslizantes e um bocal similar àquele utilizado para aplicar o primer. Foi descoberto que a mera secagem do primer de base líquida para formar a camada de primer pode fornecer à camada, uma integridade adequada para resistir, isto é não ser removida pelo deslizamento dos elementos deslizantes através da superfície da camada de primer conforme o tubo/bocal de aspersão são retraídos durante a pulverização da sobrecamada de base líquida. Para realizar múltiplas aplicações da sobrecamada na camada de primer, a sobrecamada aplicada em uma aplicação de spray é cozida tal que a aplicação de spray subsequente pode ser realizada sem escorregamento dos elementos deslizantes ou removendo de outra maneira a sobrecamada da aplicação precedente. No caso da sobrecamada ser um pó seco, o revestimento em pó resultante deve ser cozido antes da próxima aplicação de spray do pó seco se for desejado uma maior espessura de revestimento.

[0079] Quando a composição de primer é aplicada como um meio líquido, as propriedades de aderência descritas acima irão se manifestar sob

secagem e cozimento da camada de primer junto com o cozimento da próxima camada aplicada para formar o revestimento não aderente do substrato. Quando o primer é aplicado como um pó seco, a propriedade de adesão torna-se evidente quando a camada de primer é cozida.

[0080] A tubulação é então cozida para fundir a sobrecamada, novamente ao substituir a tubulação em um forno aquecido na temperatura desejada. Tipicamente, a temperatura de cozimento aplicada na sobrecamada através da espessura da parede da tubulação e da camada de primer, será de pelo menos 20°C acima da temperatura de fusão da sobrecamada, com a temperatura e o tempo de exposição sendo suficientes para cozer a sobrecamada. O mesmo se aplica com relação ao cozimento da camada de primer.

[0081] O aquecimento do revestimento primer é suficiente para secar o revestimento para formar a camada de primer e pode até ser suficiente para cozer a camada de primer, antes da aplicação do filme pré-formado. Por “cozimento” entende-se que a camada de fluoropolímero é aquecida suficientemente a uma temperatura acima de sua temperatura de fusão para que o fluoropolímero flua e forme uma camada continua do tipo filme. Por temperatura de fusão deve-se entender o pico de absorbância obtido na análise de DSC do fluoropolímero. A camada de barreira caso utilizada é aplicada da mesma maneira que a camada de primer e pode ser aquecida com a camada de primer ou aplicada a uma camada de primer seca e, então, aquecida para secar ou cozer antes da aplicação do revestimento.

[0082] Por “ligação de fusão” entende-se que a tubulação é aquecida de maneira suficiente para fundir por fusão a sobrecamada ou o filme pré-formado na camada de primer ou na camada de barreira interveniente. Isto significa que o primer/sobrecamada ou o filme pré-formado conforme o caso, são fundidos em conjunto de maneira suficiente para aderir firmemente a

sobrecamada na(s) sobrecamada(s). As temperaturas de ligação por fusão dependem do fluoropolímero específico presente ou na sobrecamada ou no filme pré-formado. No PFA ou FEP, a tubulação é aquecida (cozida) por meios convencionais a uma temperatura entre 600°F a 700°F (315°C a 371°C). No ETFE a tubulação é aquecida por meios convencionais a uma temperatura entre 550°F a 630°F (228°C a 332°C). O tempo da ligação de fusão será dependente da temperatura de cozimento utilizado, mas é tipicamente de 5 minutos a 60 minutos. O tempo de cozimento e a temperatura devem ser suficientes para atingir uma ligação de fusão firme entre a sobrecamada ou filme pré-formado e o primer ou a camada de barreira. Conforme a tubulação resfria, a uma tendência de contração do filme pré-formado. De maneira inesperada, a ligação intercamada entre a camada de primer (e a camada de barreira, se presente) e a sobrecamada ou o filme pré-formado é suficiente para evitar que o filme se destaque da camada de primer ou da camada de barreira.

[0083] A temperatura de fusão do revestimento irá variar de acordo com a sua composição. Por temperatura de fusão deve-se entender o pico de absorbância obtido na análise de DSC do revestimento. Como forma de exemplo, o copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoro (éter de vinil propila) (copolímero de TFE/PPVE) é fundido a 305°C, sendo que o tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno (copolímero de TFE/HFP) funde a 260°C. O copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoro (éter de vinil metila)/perfluoro (éter de vinil propila) (copolímero de TFE/PMVE/PPVE) possui uma temperatura de fusão dentro desta temperatura de fusão. Desse modo, em uma realização da presente invenção, quando a camada de primer compreende um perfluoropolímero que é o copolímero de TFE/PMVE/PPVE e a sobrecamada compreende um perfluoropolímero que é o copolímero de TFE/HFP, o cozimento da sobrecamada pode não estar a uma temperatura suficientemente

elevada para cozer a camada de primer, em cujo caso a camada de primer deve ser aquecida até a condição de cozida antes da aplicação da sobrecamada na camada de primer. Alternativamente, a camada de primer pode conter o perfluoropolímero do ponto de fusão mais baixo, caso em que o cozimento da sobrecamada também deve cozer a camada de primer.

[0084] O revestimento externo é formado na superfície externa da tubulação após o revestimento interno ser formado. O revestimento externo pode ser embalado ao redor do exterior da tubulação, ou no caso de um revestimento externo pré-formado, pode ser deslizado sobre a tubulação.

[0085] A tubulação resultante possui um revestimento de aderência contínuo em sua superfície interna, com a superfície exposta do revestimento, que é preferencialmente um perfluoropolímero, fornecendo uma superfície não aderente para o óleo, para eventualmente fluir através da tubulação e por seus constituintes. O revestimento segue os picos e vales da superfície interna da tubulação e até certo ponto os preenchem com as camadas primer e sobrecamada. O revestimento age como uma superfície não aderente para o óleo e seus constituintes, mas também para isolar a estrutura de aço da tubulação contra corrosão. O revestimento interno fornece um grau de isolamento à tubulação. O revestimento externo fornece um grau adicional de isolamento.

[0086] As tubulações da presente invenção são capazes de suportar condições tão altas quanto 177°C (350°F) e 138 MPa (20.000 psi) presente em algumas reservas de alta temperatura/alta pressão. A presente invenção também se aplica as tubulações utilizadas na Indústria de Processamento Químico (CPI), em especial, em aplicações onde as temperaturas tais como aquelas descritas acima são encontradas. São utilizadas as temperaturas CPI de pelo menos cerca de 177°C (350°F) e mesmo tão altas quanto 204°C (400°F). As tubulações mostram resistência à

permeação superior aos produtos químicos corrosivos devido a sua construção, isto é, em especial quando uma camada de primer e sobrecamada ou camada de primer e revestimento de filme pré-formado são utilizados e, em especial, com uma camada de barreira interveniente opcional, e sua forte aderência à superfície interna da tubulação com o auxílio de um primer. Nos sistemas da técnica anterior, por exemplo, onde apenas um revestimento de filme está presente, o gás pode permear através do filme tanto para corroer a tubulação quanto para exercer pressão no filme do lado da interface metálica do filme. Isto resulta na formação de bolha na interface metálica e na deformação eventual do filme para restringir e possivelmente bloquear o interior da tubulação. Em particular, na realização do revestimento pré-formado da presente invenção, as tubulações da presente invenção são capazes de deter a permeação de gases e vapores e resistir à acumulação de substâncias químicas na interface do metal e primer/filme retardando enormemente uma falha catastrófica. As tubulações revestidas da presente invenção são capazes de suportar as condições descritas acima para o serviço contínuo, por exemplo, por pelo menos 30 dias, de preferência, pelo menos 60 dias e, de maior preferência, pelo menos 12 meses.

[0087] Devido a todas as vantagens descritas acima, a presente invenção é capaz de reduzir a deposição de pelo menos um dos asfaltenos, ceras de parafina e a incrustação inorgânica em pelo menos 40%, de preferência, pelo menos 50%, quando comparado com a superfície interna do dito oleoduto sem o dito revestimento estando presente. Estas reduções são também feitas em comparação à tubulação revestida com apenas uma resina epóxi na superfície interna da tubulação.

[0088] De fato, as reduções de pelo menos 60%, 70%, 80% e mesmo de pelo menos 90% foram realizadas. De preferência, essas reduções aplicam-se a pelo menos dois dos materiais de deposição e, de maior

preferência, a todos os três. Dessa maneira, de acordo com a presente invenção, é também fornecido um método para a redução da deposição em uma tubulação do poço de óleo de pelo menos um dos asfaltenos, ceras de parafina e incrustações inorgânicas em pelo menos 40% quando comparado à superfície interna de dito oleoduto sem o revestimento estando presente. Adicionalmente, o revestimento pré-formado fornece proteção contra corrosão para a superfície interna da tubulação.

[0089]No uso, as tubulações são reunidas juntas, extremidade a extremidade por técnicas convencionais dependentes da utilidade. Por exemplo, nos poços petrolíferos, as tubulações tipicamente terão seções de rosca em cada extremidade tal que comprimento pós-comprimento da tubulação revestida pode ser rosqueada juntas para atingir a profundidade do poço de óleo. O revestimento interno será aplicado em extremidades adjacentes dos fios de roscas tal que quando rosqueados juntos, a sucessão de tubulações apresenta uma superfície continua não aderente ao óleo. Para os oleodutos, as tubulações podem possuir flanges para os prender juntos para formar a sucessão continua de tubulações requeridas. Neste caso, o revestimento da superfície interna da tubulação é estendido para a superfície do flange, tal que o limite junto aos flanges se adicionam à continuidade do revestimento na superfície interna das tubulações.

MÉTODOS DE TESTE

TESTE DE DEPOSIÇÃO DE PARAFINA

[0090]Um aparelho de dedos frio, disponível pela Westport Technology Center International (Houston, Texas) é utilizado para testar os revestimentos cozidos tal como preparados nos Exemplos quanto ao grau de liberação (não aderente) que eles exibem. O aparelho inclui um béquer de circulação (com parede dupla) preenchido com o óleo mineral e conectado a um primeiro banho de temperatura que é colocado em uma placa de agitação

magnética. Um copo de aço inoxidável com uma barra de agitação magnética é submerso no óleo mineral e a temperatura é ajustada a 140°F (60°C). Um dedo frio (projeção tubular) é conectado a um segundo banho de temperatura de circulação de água e a temperatura é ajustada a 60°F.

[0091] Luvas de aço inoxidável (6" de comprimento, 0,5" de diâmetro interno, 0,625" de diâmetro externo) fechadas de modo plano no fundo, que são revestidas tal como descrito nos Exemplos, são lavadas com solvente (tolueno e, em seguida, metanol) e são colocadas em um forno quente para assegurar uma superfície limpa para a cera ser depositada. A luva então é pesada, fixada sobre o dedo com um parafuso de fixação no alto para criar um ajuste apertado e é colocada para resfriar por 30 minutos. Depois de 30 minutos, a luva é fixada ao dedo frio em um ajuste apertado e submersa no óleo bruto por 24 horas.

[0092] O óleo bruto, conhecido por possuir um amplo teor de cera com uma temperatura de aparência de cera de cerca de 105°F é utilizado para este teste. O óleo bruto é inicialmente aquecido até 150°F (66°C) e centrifugado duas vezes para remover toda a água e os sedimentos. A amostra de fonte do óleo bruto foi mantida a 150°F (66°C) durante a duração do teste para assegurar que a cera permanecesse em solução.

[0093] Após o término das 24 horas do tempo de teste, a luva é removida do óleo bruto e é colocada em repouso por uma hora a 60°F (16°C) em um ambiente com nitrogênio. Um peso final é medido. Os dados sobre o peso coletados antes e depois da submersão são usados para calcular a deposição de cera na luva. A partir do restante do material, uma massa por unidade de área foi calculada para fins de comparação. A linha de base para a comparação é o teste de aderência de parafina realizado no oleoduto revestido por resina de epóxi comercialmente disponível, em que a deposição da parafina no revestimento da resina epóxi atingiu

0,0652 g/cm².

TESTES DE ADERÊNCIA

[0094] Painéis de teste de aço laminado a frio de 4,0" x 12,0" (10,1 cm x 30,5 cm) são limpos com um enxágüe de acetona. O painel tem uma superfície de jateamento de grânulos. Os painéis são revestidos de acordo com a descrição em cada um dos exemplos. Os painéis são submetidos aos dois testes de aderência seguintes.

(1) ADERÊNCIA DA UNHA COM ÁGUA APÓS A EBULIÇÃO (PWA)

[0095] Os painéis de teste revestidos são submersos em água fervente por 20 minutos. A água é fervida até a ebulição completa após a introdução do painel revestido, antes que o tempo seja contado. Após o tratamento com água fervente, o painel é resfriado até a temperatura ambiente e é seco completamente. O teste de risco da unha envolve o uso da unha, para lascar ou descascar o revestimento da borda com um risco deliberado com faca no filme, para testar o grau de aderência ao filme. Se o revestimento puder ser puxado do substrato por 1 cm ou mais, o revestimento é considerado como tendo falhado no teste de PWA. Se o revestimento não puder ser destacado por uma distância de 1 cm, o revestimento é considerado como tendo passado no teste de PWA.

(2) ADESÃO DE RANHURAS CRUZADAS

[0096] Os substratos revestidos são submetidos a um teste de adesão de ranhuras cruzadas (*cross-hatch*) para a adesão. A amostra revestida é marcada com uma lâmina, auxiliada por um modelo de aço inoxidável, para fazer 11 cortes paralelos separados por cerca de 3/32 polegadas (2,4 mm) através do filme para a superfície metálica. Este procedimento é repetido em ângulos retos para os primeiros cortes para produzir uma grade de 100 quadrados. A amostra revestida e marcada é imersa em água fervente por 20 minutos e, então, é removida da água de

resfriada à temperatura ambiente sem o resfriamento bruto da amostra. Então, uma fita de tira transparente (marca 3M no. 898), 0,75 por 2,16 polegadas (1,9 por 5,5 cm), é pressionada firmemente sobre a área marcada com a fita orientada em uma direção paralela às linhas marcadas. A fita é então retirada em um ângulo de 90° rapidamente, mas sem solavancos. Esta etapa é repetida em um ângulo de 90° para a primeira etapa com um novo pedaço de fita e, então, repetida novamente por mais duas vezes em ângulos de 90° para a etapa anterior, cada vez com um novo pedaço de fita. A aprovação no teste requer que nenhum quadrado seja removido da grade de 100 quadrados.

EXEMPLOS

[0097] Os Exemplos a seguir ilustram os efeitos da presente invenção em cupons que são revestidos com o revestimento interno de acordo com a presente invenção.

[0098] Nos seguintes Exemplos, os substratos para os revestimentos são limpos por cozimento por 30 minutos a 427°C (800°F) e jateado com grânulos (com 40 grânulos de óxido de alumínio) a uma rugosidade de cerca de 70 a 125 micropolegadas Ra. Os revestimentos líquidos são aplicados ao utilizar uma pistola de spray, Modelo Número MSA 510 disponível pela DeVilbiss localizada em Glendale Heights, IL. Os revestimentos em pó são aplicados ao utilizar as pistolas de spray de pó eletrostáticas manuais Nordson, Modelo Versa Spray I localizada em Amhearst, OH.

[0099] Para determinar o grau de liberação dos revestimentos, o substrato sendo revestido é uma luva de aço inoxidável adequada para o uso no equipamento descrito acima no Teste de Deposição de Parafina. Para a determinação da qualidade de adesão, o substrato sendo revestido é um painel de aço carbono adequado para o uso no Teste PWA e no Teste de Adesão de Ranhura Cruzada descrito acima.

[00100] As camadas de primer formadas nos Exemplos possuem as seguintes composições pré-cozidas:

TABELA 1
PRIMERS LÍQUIDOS

Ingrediente	Primer		
	1	2	3
	% em peso	% em peso	% em peso
Fluoropolímero			
FEP	12,5	-	10,9
ETFE	-	20,7	-
Ligante polimérico			
Poliamidaimida	1,1	3,7	11,9
Polietersulfona	7,6	-	-
Sulfeto de polifenileno	-	3,4	-
Solventes			
NMP*	47,8	1,9	40,7
Outros orgânicos**	20,1	4,7	32,0
Água	-	60,2	-
Pigmentos	9,9	4,2	1,7
Agente dispersante	1,0	1,2	2,8
Total	100	100	100

NMP* é N-metil-2-pirrolidona;

**Outros orgânicos podem incluir solventes tais como MIBK (metil isobutil cetona), hidrocarbonetos tais como nafta pesada, xileno, etc, álcool furfurílico, trietanol amina ou suas misturas.

[00101] FEP: fluoropolímero TFE/HFP contendo de 11 a 12,5% em peso de HFP, um tamanho médio de partícula de 8 µm e uma

velocidade de fluxo de fusão de 6,8 a 7,8 g/10 min medida a 372°C pelo método da ASTM D-1238.

[00102] ETFE: fluoropolímero E/TFE/PFBE contendo de 19 a 21% em peso de etileno e de 3 a 4,5% de PFBE possuindo um tamanho médio de partícula de 8 µm e uma velocidade de fluxo de fusão de 6 a 8 g/10 min medida a 298°C pelo método da ASTM D-1238.

[00103] As camadas de sobrecamada s formadas nos Exemplos possuem as seguintes composições pré-cozidas:

TABELA 2

SOBRECAMADA S EM PÓ

Ingrediente	Sobrecamada			
	A	B	1	2
	% em peso	% em peso	% em peso	% em peso
Epóxi	100	-	-	-
ETFE	-	100	-	-
Perfluoropolímeros				
PFA	-	-	-	-
FEP	-	-	-	-
PFA fluorado	-	-	-	100
PFA modificado com PEVE	-	-	100	-
Estabilizante (Zn)	-	-	-	-
Total	100	100	100	100

[00104] FEP: resina de fluoropolímero TFE/HFP contendo de 11 a 12,5% em peso de HFP, possuindo uma velocidade de fluxo de fusão de 6,8 a 7,8 g/10 min e um tamanho médio de partícula de 35 µm.

[00105] PFA: resina de fluoropolímero TFE/PPVE contendo

de 3,8 a 4,8% em peso de PPVE, possuindo uma velocidade de fluxo de fusão de 10 a 17 g/10 min e um tamanho médio de partícula de 35 µm.

[00106] PFA modificada com PEVE: resina de fluoropolímero TFE/PPVE/PEVE contendo de 6,8 a 7,8% em peso de PEVE, preparada de acordo com os ensinamentos da patente US 5.932.673 (Aten *et al.*/DuPont) possuindo uma velocidade de fluxo de fusão de 13 a 18 g/10 min e um tamanho médio de partícula de 8 µm.

[00107] PFA fluorada: resina de fluoropolímero TFE/PPVE contendo de 3,8 a 4,8% em peso de PPVE, preparada de acordo com os ensinamentos da patente US 4.743.658 (Imbalzano *et al.*/DuPont) possuindo uma velocidade de fluxo de fusão de 12 a 20 g/10 min e um intervalo de tamanho médio de partícula de 25 µm.

[00108] PFA: resina de fluoropolímero TFE/PPVE contendo de 3,8 a 4,8% em peso de PPVE, possuindo uma velocidade de fluxo de fusão de 10 a 17 g/10 min e um tamanho médio de partícula de 35 µm.

TABELA 2 (CONTINUAÇÃO)

SOBRECAMADAS EM PÓ

Ingrediente	Sobrecamada		
	4	5	6
	% em peso	% em peso	% em peso
Epóxi			
ETFE	-	-	-
Perfluoropolímeros			
PFA	99,2	100	-
FEP	-	-	100
PFA fluorado	-	-	-
PFA modificada com	-	-	-

Ingrediente	Sobrecamada		
	4	5	6
	% em peso	% em peso	% em peso
PEVE			
Estabilizante (Zn)	0,8	-	-
Total	100	100	100

TABELA 3**SOBRECAMADAS LÍQUIDAS**

Ingrediente	Sobrecamada
	3
	% em peso
Perfluoropolímero PFA	45,0
Outros orgânicos	0,6
Água	43,8
Espessante	10,1
Agentes dispersantes	0,5
Total	100

TABELA 4**CAMADA MÉDIA LÍQUIDA**

Ingrediente	Camada Média
	1
	% em peso
Perfluoropolímero PFA	41,2
Glicerina	8,3
Água	42,8
Mica vermelha	3,9
Espessante	1,1

Ingrediente	Camada Média
	1
	% em peso
Agentes dispersantes	0,4
Outros orgânicos	1,1
Metal estanho	1,2
Total	100,0

[00109] As condições de cozimento são apresentadas nos Exemplos. A boa adesão da camada de primer ao substrato e da camada de primer à camada de sobrecamada é indicada por seu desempenho no Teste PWA e no Teste de Adesão de Ranhura Cruzada.

[00110] A característica não aderente dos revestimentos cozidos nos Exemplos é confirmada ao submeter os revestimentos ao teste de deposição de parafina conforme descrito acima. A linha de base para a comparação é o teste de deposição de parafina executado em um oleoduto revestido com resina epóxi disponível comercialmente, em que a deposição de parafina no revestimento de resina epóxi quantificou 0,0652g/cm². Todos os exemplos da presente invenção possuem revestimentos com uma deposição de cera abaixo daquela do revestimento de resina epóxi padrão.

EXEMPLO COMPARATIVO A

EPÓXI PADRÃO

[00111] Uma camada de revestimento A (pó de epóxi) é aplicada a uma luva de aço inoxidável preparada, seguida por cozimento a 316°C por 20 minutos. A espessura do filme seco (DFT) da camada pintada é de 100 a 125 µm. Quando a luva revestida é submetida ao Teste de Deposição de Parafina, uma deposição de 0,0652 g/cm² é obtida.

EXEMPLO COMPARATIVO B**SOBRECAMADA DE PRIMER DE ETFE/ETFE**

[00112] Uma camada de primer 2 (ETFE aquoso) é aplicada em uma luva de aço inoxidável preparada e um painel de aço carbono preparado, seguida pelo cozimento a 150°C por 10 minutos. A espessura do filme seco (DFT) da camada de primer é de 12 a 19 µm (micrometros). Uma camada de sobrecamada B (pó de ETFE) é aplicada sobre a camada de primer seca. Ela é cozida a 316°C por 20 minutos. O DFT total é de 100 a 125 µm e a espessura total da sobrecamada é de 81 a 113 µm. Quando a luva revestida é submetida ao Teste de Deposição de Parafina, é obtida uma deposição de 0,0327 g/cm². Quando o painel de aço carbono revestido é submetido ao teste PWA e ao teste de adesão de ranhura cruzada, o painel é aprovado em ambos os testes.

[00113] Os primer aquosos não são preferidos para o uso na presente invenção por causa do potencial para a resistência à corrosão reduzida por um período de tempo prolongado. As sobrecamadas de ETFE são inferiores às sobrecamadas de perfluoropolímeros da presente invenção.

EXEMPLO COMPARATIVO C**SUBSTRATO NÃO-REVESTIDO**

[00114] Uma luva de aço inoxidável preparada não revestida é submetida ao Teste de Deposição de Parafina, é obtida uma deposição de 0,0296 g/cm².

EXEMPLO 1**SOBRECAMADA DE PRIMER FEP/PFA MODIFICADA**

[00115] Uma camada de primer 1 (FEP líquido) é aplicada a uma luva de aço inoxidável preparada e um painel de aço carbono preparado, seguida pelo cozimento a 150°C por 10 minutos. A espessura do filme seco (DFT) da camada de primer é de 12 a 19 µm (micrometros). Uma camada de

sobrecamada 1 (PFA modificada com pó de PEVE) é aplicada sobre a camada de primer seca. Ela é cozida a 399°C por 20 minutos. O DFT total é de 60 a 75 µm. Uma segunda camada de sobrecamada é aplicada. Ela é cozida por 371°C por 20 minutos. O DFT total é de 100 a 125 µm e a espessura total da sobrecamada é de 81 a 113 µm.

[00116] Quando a luva revestida é submetida ao Teste de Deposição de Parafina, é obtida uma deposição de apenas 0,0168 g/cm². Quando o painel de aço carbono revestido é submetido ao teste PWA e ao teste de adesão de ranhura cruzada, o painel é aprovado em ambos os testes.

EXEMPLO 2

SOBRECAMADA DE PRIMER FEP/PFA FLUORADA

[00117] Uma camada de primer 1 (FEP líquido) é aplicada a uma luva de aço inoxidável preparada e um painel de aço de carbono preparado, seguida pelo cozimento a 150°C por 10 minutos. A espessura do filme seco (DFT) da camada de primer é de 12 a 19 µm (micrometros). Uma camada de sobrecamada 2 (pó de PFA fluorada) é aplicada sobre a camada de primer seca. Ela é cozida a 399°C por 20 minutos. O DFT total é de 60 a 75 µm. Uma segunda camada de sobrecamada 2 é aplicada. Ela é cozida a 371°C por 20 minutos. O DFT total é de 100 a 125 µm e a espessura total da sobrecamada é de 81 a 113 µm.

[00118] Quando a luva revestida é submetida ao Teste de Deposição de Parafina, é obtida uma deposição de apenas 0,0145 g/cm². Quando o painel de aço carbono revestido é submetido ao teste PWA e ao teste de adesão de ranhura cruzada, o painel é aprovado em ambos os testes.

EXEMPLO 3

SOBRECAMADA DE PRIMER FEP/PFA

[00119] Uma camada de primer 1 (FEP líquido) é aplicada a uma luva de aço inoxidável preparada e um painel de aço carbono preparado,

seguida pelo cozimento a 150°C por 10 minutos. A espessura do filme seco (DFT) da camada de primer é de 12 a 19 µm (micrometros). Uma camada de sobrecamada 3 (PFA líquido) é aplicada sobre a camada de primer seca. Ela é cozida a 399°C por 20 minutos. O DFT total é de 60 a 75 µm. Uma segunda camada de sobrecamada 3 é aplicada. Ela é cozida a 371°C por 20 minutos. O DFT total é de 100 a 125 µm e a espessura total da sobrecamada é de 81 a 113 µm. Quando a luva revestida é submetida ao Teste de Deposição de Parafina, é obtida uma deposição de apenas 0,0124 g/cm². Quando o painel de aço carbono revestido é submetido ao teste PWA e ao teste de adesão de ranhura cruzada, o painel é aprovado em ambos os testes.

EXEMPLO 4

SOBRECAMADA DE PRIMER FEP/PFA

[00120] Uma camada de primer 1 (FEP líquido) é aplicada a uma luva de aço inoxidável preparada e um painel de aço de carbono preparado, seguida pelo cozimento a 150°C por 10 minutos. A espessura do filme seco (DFT) da camada de primer é de 12 a 19 µm (micrometros). Uma camada de sobrecamada 4 (pó de PFA) é aplicada sobre a camada de primer seca. Ela é cozida a 399°C por 20 minutos. O DFT total é de 60 a 75 µm. Uma segunda camada de sobrecamada 4 é aplicada. Ela é cozida a 371°C por 20 minutos. O DFT total é de 100 a 125 µm e a espessura total da sobrecamada é de 81 a 113 µm. Quando a luva revestida é submetida ao Teste de Deposição de Parafina, é obtida uma deposição de apenas 0,0124 g/cm². Quando o painel de aço de carbono revestido é submetido ao teste PWA e ao teste de adesão de ranhura cruzada, o painel é aprovado em ambos os testes.

EXEMPLO 5

SOBRECAMADA DE PRIMER FEP/PFA

[00121] Uma camada de primer 1 (FEP líquido) é aplicada a uma luva de aço inoxidável preparada e um painel de aço de carbono

preparado, seguida pelo cozimento a 150°C por 10 minutos. A espessura do filme seco (DFT) da camada de primer é de 12 a 19 µm (micrometros). Uma camada de sobrecamada 5 (pó de PFA) é aplicada sobre a camada de primer seca. Ela é cozida a 399°C por 20 minutos. O DFT total é de 60 a 75 µm. Uma segunda camada de sobrecamada 5 é aplicada. Ela é cozida a 371°C por 20 minutos. O DFT total é de 100 a 125 µm e a espessura total da sobrecamada é de 81 a 113 µm.

[00122] Quando a luva revestida é submetida ao Teste de Deposição de Parafina, é obtida uma deposição de apenas 0,0116 g/cm². Quando o painel de aço de carbono revestido é submetido ao teste PWA e ao teste de adesão de ranhura cruzada, o painel é aprovado em ambos os testes.

EXEMPLO 6

SOBRECAMADA DE PRIMER FEP/FEP

[00123] Uma camada de primer 1 (FEP líquido) é aplicada a uma luva de aço inoxidável preparada e um painel de aço de carbono preparado, seguida pelo cozimento a 150°C por 10 minutos. A espessura do filme seco (DFT) da camada de primer é de 12 a 19 µm (micrometros). Uma camada de sobrecamada 6 (pó de FEP) é aplicada sobre a camada de primer seca. Ela é cozida a 399°C por 20 minutos. O DFT total é de 60 a 75 µm. Uma segunda camada de sobrecamada 6 é aplicada. Ela é cozida a 371°C por 20 minutos. O DFT total é de 100 a 125 µm e a espessura total da sobrecamada é de 81 a 113 µm. Quando a luva revestida é submetida ao Teste de Deposição de Parafina, é obtida uma deposição de apenas 0,0110 g/cm². Quando o painel de aço de carbono revestido é submetido ao teste PWA e ao teste de adesão de ranhura cruzada, o painel é aprovado em ambos os testes.

EXEMPLO 7

SOBRECAMADA DE PRIMER FEP/PFA

[00124] Uma camada de primer 1 (FEP líquido) é aplicada a

uma luva de aço inoxidável preparada e um painel de aço de carbono preparado, seguida pelo cozimento a 150°C por 10 minutos. A espessura do filme seco (DFT) da camada de primer é de 12 a 19 µm (micrometros). Uma camada de sobrecamada 5 (pó de PFA) é aplicada sobre a camada de primer seca. Ela é cozida a 399°C por 20 minutos. O DFT total é de 60 a 75 µm. Uma segunda camada de sobrecamada 5 é aplicada. Ela é cozida a 371°C por 20 minutos. São aplicadas camadas adicionais da sobrecamada 1 e são cozidas a 343°C por 20 minutos até o DFT total ser de 950 a 1.050 µm e a espessura total da sobrecamada ser de 931 a 1.038 µm.

[00125] Quando a luva revestida é submetida ao Teste de Deposição de Parafina, é obtida uma deposição de apenas 0,0098 g/cm². Quando o painel de aço de carbono revestido é submetido ao teste PWA e ao teste de adesão de ranhura cruzada, o painel é aprovado em ambos os testes.

EXEMPLO 8

SOBRECAMADA DE FEP/PFA

[00126] Uma camada de primer 1 (FEP líquido) é aplicada a uma luva de aço inoxidável preparada e um painel de aço de carbono preparado, seguida pelo cozimento a 150°C por 10 minutos. A espessura do filme seco (DFT) da camada de primer é de 12 a 19 µm (micrometros). Uma camada de sobrecamada 2 é aplicada sobre a camada de primer seca. Ela é cozida a 399°C por 20 minutos. O DFT total é de 60 a 75 µm. Uma segunda camada de sobrecamada 2 (PFA fluorado) é aplicada. Ela é cozida a 371°C por 20 minutos. São aplicadas camadas adicionais da sobrecamada 4 e são cozidas a 343°C por 20 minutos até o DFT total ser de 950 a 1.050 µm e a espessura total da sobrecamada ser de 931 a 1.038 µm.

[00127] Quando a luva revestida é submetida ao Teste de Deposição de Parafina, é obtida uma deposição de apenas 0,0042 g/cm². Quando o painel de aço de carbono revestido é submetido ao teste PWA e ao

teste de adesão de ranhura cruzada, o painel é aprovado em ambos os testes.

EXEMPLO 9

SOBRECAMADA DE PRIMER FEP/PFA

[00128] Uma camada de primer 3 (FEP líquido) é aplicada a uma luva de aço inoxidável preparada e um painel de aço de carbono preparado, seguida pelo cozimento a 150°C por 10 minutos. A espessura do filme seco (DFT) da camada de primer é de 8 a 12 µm (micrômetros). Uma camada de sobrecamada 2 (PFA fluorado) é aplicada sobre a camada de primer seca. Ela é cozida a 399°C por 20 minutos. O DFT total é de 60 a 70 µm. Uma segunda camada de sobrecamada 2 (PFA fluorado) é aplicada. O DFT é de 80 a 110 µm e a espessura total da sobrecamada é de 68 a 102 µm. Ela é cozida a 371°C por 20 minutos.

[00129] Quando a luva revestida é submetida ao Teste de Deposição de Parafina, é obtida uma deposição de apenas 0,0042 g/cm². Quando o painel de aço de carbono revestido é submetido ao teste PWA e ao teste de adesão de ranhura cruzada, o painel é aprovado em ambos os testes.

EXEMPLO 10

SOBRECAMADA ROTOMOLDADA PRIMER FEP/PFA

[00130] Uma tubulação de aço carbono apropriada para o transporte de óleo que possui um diâmetro de 7,6 µm (3 polegadas) e um comprimento de 9 m (30 pés) é limpa por cozimento por 30 minutos a 427°C (800°F) e jateada com grânulos com 40 grânulos de óxido de alumínio a uma rugosidade de cerca de 70 a 125 micropolegadas Ra. Uma camada de primer 1 é aplicada no interior da tubulação, seguida pelo cozimento em uma temperatura de 399°C (750°F) por 5 minutos para secar e cozer totalmente (cura) primer. A espessura do filme seco (DFT) da camada de primer é de 8 a 12 µm (micrômetros). A tubulação de primer é rotomoldada com uma composição contendo um copolímero de pó de TFE/PPVE disponível comercialmente que

possui um MFR de 6 g/10 minutos e um tamanho médio de partícula de 475 µm e foi estabilizado (fluorado de acordo com os ensinamentos da patente US 4.743.658 de Imbalzano et al./DuPont). A composição em pó é introduzida no interior da tubulação para ser rotomoldada na quantidade suficiente para obter uma espessura do revestimento de sobrecamada de 762 µm (30 mils). A tubulação é temporariamente fechada em ambas as extremidades e montada em um mecanismo que agita e rotaciona a tubulação dentro de um forno de ar. O mecanismo é disponível comercialmente como máquina Rock and Roll. A tubulação é aquecida acima do ponto de fusão das partículas de copolímero da sobrecamada e é rotacionada ao redor de seu eixo longitudinal durante o aquecimento enquanto é agitada de extremidade a extremidade durante a rotação em uma temperatura de 380°C (740°F) por 120 minutos da rotação da tubulação. Contudo, a longa exposição a alta temperatura, o primer não é surpreendentemente degradado e ainda funciona para aderir o revestimento ao interior da tubulação. A tubulação é rotacionada em um forno de ar resultando no revestimento da superfície interna da tubulação com um revestimento de distribuição uniforme. Após o término do processo de rotomoldagem, o forno é resfriado e a tubulação rotomoldada é examinada quanto a qualidade da rotomoldagem. As extremidades temporárias são removidas da tubulação e a qualidade da ausência de bolhas do revestimento é determinado pela observação do revestimento a olho nu. O revestimento é considerado livre de bolhas quando nenhuma bolha é visível dentro da espessura do revestimento e a superfície do revestimento é lisa, isto é, livre de vazios, aglomerados e crateras.

[00131] Para determinar a qualidade de adesão, a tubulação revestida é seccionada e sujeita ao Teste PWA e o Teste de Adesão de Ranhura Cruzada conforme descrito acima, exceto apenas um "X" é marcado no Teste de Ranhura Cruzada ao invés de uma grade. As seções da tubulação testadas no presente passaram no Teste PWA e nenhum revestimento foi

removido com o Teste de Ranhura Cruzada.

EXEMPLO 11

TESTE DE DEPOSIÇÃO DE INCRUSTAÇÃO INORGÂNICA

[00132] Uma série de sobrecamadas (FEP e PFA) dos Exemplos anteriores foi submetida ao teste de imersão de cupons em soluções de salmoura a fim de determinar a redução da deposição de incrustação inorgânica do cupom revestido, com o resultado sendo esta incrustação de deposição reduzida por mais que 50% em peso quando comparado aos cupons não revestidos. Estes testes foram feitos ao embeber os cupons de aço revestidos e não revestidos em soluções de salmoura de calcita e barita possuindo as seguintes composições:

Salmoura A	g/kg de água	Salmoura B	g/kg
CaCl ₂ .H ₂ O	36,87	Mesma	8,6
KCl	11,43	Mesma	4,38
MgCl ₂ .6H ₂ O	1,8	Mesma	0,41
NaCl	138,9	Mesma	89,09
Na ₂ SO ₄	0,32	-	-
-	-	BaCl ₂	3,08

[00133] Os cupons foram suspensos por 2 dias sob pressão de 6,9 MPa (100 psi) na Salmoura A aquecida a 60°C (140°F) ou na Salmoura B aquecida a 32°C (90°F) e a coleta de peso (incrustação de deposição) para os cupons revestidos foram comparados àquele para os cupons de aço não revestidos para revelar a redução da deposição em incrustação para os cupons revestidos com os revestimentos da presente invenção.

EXEMPLO 12

TESTE DE DEPOSIÇÃO DE ASFALTENO

[00134] O asfalto é uma mistura de compostos aromáticos

polinucleares, amorfos de alto peso molecular, contendo C, H, O, N e S e freqüentemente metais tais como V ou Ni. O asfalteno é solúvel em óleo, mas torna-se insolúvel com a queda na pressão, mudança no pH ou a solvência muda tal como ocorre na utilização do oleoduto. A deposição de asfalteno pode ser medida pelo método de fluxo em alça conforme praticado pelo Petroleum Research Center localizado no Instituto de Mineração e Tecnologia do Novo México em Socorro, NM. De maneira breve, o material a ser testado é formado de uma alça e o óleo flui através da alça sob condições para que o asfalteno torne-se insolúvel em óleo, tal que ele possua uma chance de se depositar na superfície interna da alça. A deposição do asfalteno é determinada pelo peso da alça após ser finalizado o experimento de fluxo, comparando tal peso com o peso da alça antes do teste de fluxo. Em maiores detalhes, a alça sendo testada é um tubo de 100 pés de comprimento (30,5 m) e possui um diâmetro interno de 0,03 polegadas (0,75 mm) e é feita de um dos perfluoropolímeros da sobrecamada descritos nos Exemplos anteriores ou de aço. O tubo é formado em um espira (alça), como uma mola, tal que ela irá se encaixar em um banho de água mantido a 60°C. Uma mistura de 50/50% em volume da mistura de óleo contendo asfalteno e de solvente de *n*-pentadecanal é medido através da alça em uma velocidade de 0,24 ml/h por 24 horas. O óleo testado possui as seguintes características: gravidade API de 28,8°, viscosidade de 30 cP a 20°C e foi composta de 51,1% de saturados, 28,3% de aromáticos, 14,5% de resinas, 6,1% de asfaltenos e continha 19 ppm de Ni a 187 ppm de V. Para a alça de aço não revestida, o ganho de peso do asfalteno depositado é de 0,51g, enquanto para FEP e o PFA fluorado do Exemplo 8, não há ganho de peso, indicando a efetividade do perfluoropolímero para reduzir a deposição de asfalteno.

EXEMPLO 13

TESTE DE PERMEACÃO DA ÁGUA SALGADA

[00135] Este teste é realizado para determinar a

permeabilidade à água salgada dos perfluoropolímeros quando comparado à resina epóxi ao expor 5 mils (127 μm) de espessura dos revestimentos destes materiais em cupons de aço para a água salgada sob condições rigorosas e submeter os cupons expostos à bem conhecida Espectroscopia de Impedância Elétrica Log Z. A impedância do revestimento antes e depois da exposição é comparada. Uma redução na impedância indica a permeabilidade do revestimento. Em maiores detalhes, os cupons revestidos são suspensos em uma autoclave possuindo: (1) uma fase aquosa com uma solução aquosa de 5% em peso de NaCl, (2) uma fase orgânica com 50% em volume de querosene e 50% em volume de tolueno, e (3) uma fase gasosa com 5% em volume de sulfeto de hidrogênio (H_2S), 5% em volume de dióxido de carbono (CO_2) e 90% em volume de metano (CH_4), que é mantido a aproximadamente 122°C (251°F) nele em contato com uma porção do revestimento. A autoclave é mantida a 122°C (251°F) e 70,8 MPa (1026 psi) por 29 dias. A impedância do revestimento é medida (antes e depois da exposição à água salgada) utilizando uma célula eletroquímica consistindo de cupom revestido, um eletrodo de referência e um contra-eletrodo inerte. O equipamento de medida eletrônica consiste em um potenciostato, um analisador de resposta da frequência e um computador com um software de espectroscopia de impedância elétrica. A impedância do revestimento é medida como uma função da frequência da voltagem AC aplicada. A frequência varia de 0,001 a 100 kHz. Os dados resultantes estão presentes na forma de um Box plot, consistindo de Log Z plotado *versus* Log f, em que Z é a impedância em ohms cm e f é a frequência em Hertz. A comparação nos resultados da impedância é feita em 0,1 do Bode plot, conforme segue:

Revestimento	Impedância do Log Z	
	Antes da exposição	Após a exposição
PFA	11,0	10,9

Revestimento	Impedância do Log Z	
	Antes da exposição	Após a exposição
FEP	11,0	11,0
Epóxi	10,8	7,1

[00136] Os testes de um sistema de um revestimento de FEP/PES que pode ser apenas aplicado a uma espessura de 2 mils, são submetidos às mesmas condições da autoclave e resulta em uma impedância do Log Z antes da exposição de 9,4 e, após a exposição, de 5,8.

[00137] O decréscimo de 34% na impedância para o revestimento da resina epóxi representa uma permeabilidade substancial deste revestimento à água salgada e, de fato, o revestimento tinha empolado em locais do cupom de aço da base. Por outro lado, a impedância do perfluoropolímero com nenhum ligante é substancialmente não alterado a não há separação (nenhuma empolação) do revestimento no cupom de aço, indicando a impermeabilidade substancial destes revestimentos à água salgada. Essa impermeabilidade substancial pode, portanto, ser caracterizada pela ausência da separação no revestimento do revestimento do cupom de aço ou quantitativamente pela redução da impedância do Log Z inferior a 10%, de preferência, inferior a 5%. Quando os cupons revestidos são submetidos ao gás H₂S e à mistura líquida metano/tolueno na mesma autoclave sob as mesmas condições que os teste de água salgada, nenhuma mudança no revestimento é percebida, indicando uma maior severidade da exposição à água salgada.

EXEMPLO 14

REVESTIMENTO DE CAMADA ÚNICA

[00138] O primer 1 é utilizado como um revestimento de camada única no cupom e testado conforme apresentado no Exemplo 11. Apesar da presença de ligantes poliméricos não contendo flúor (sulfona de

poliéter e poliamidaimida) na composição de primer, a deposição da incrustação inorgânica no revestimento é muito menor que para o cupom de metal descoberto e cerca do mesmo para a sobrecamada de FEP.

REIVINDICAÇÕES

1. TUBULAÇÃO PARA O TRANSPORTE DE MEIOS FLUIDOS que compreende um revestimento formado na superfície externa da tubulação, caracterizado por compreender adicionalmente um revestimento de fluoropolímero aderido continuamente à superfície interna da tubulação, em que o revestimento interior compreende uma camada de primer aderida à superfície interna da tubulação e uma sobrecamada de fluoropolímero aplicada à camada de primer ou um revestimento pré-formado de fluoropolímero aderido à camada de primer, e em que a camada de primer compreende um ligante polímero resistente ao calor não fluorado.

2. TUBULAÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela sobrecamada de fluoropolímero ou revestimento pré-formado de fluoropolímero do revestimento interior consistir em um perfluoropolímero.

3. TUBULAÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo revestimento externo ser selecionado a partir do grupo que consiste em revestimentos de fluoropolímero, espuma de uretano, microesferas de vidro ocas, epóxidos, adesivo de vinil ou polietileno e enfaixamento de fita de vinila ou polietileno, revestimentos em pó, poliuretano extrudado, poliolefinas e plásticos de vinila, borracha de propileno etileno extrudada, borracha de butila, borracha de nitrato, elastômero de borracha de policloropropeno e uma camada não-tecida que possui um gel intercalado.

4. PROCESSO PARA A FORMAÇÃO DE UMA SUPERFÍCIE NÃO-ADERENTE no interior de uma tubulação conforme definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado por compreender (a) a adesão de um revestimento de fluoropolímero contínuo à superfície interna da tubulação, em que o revestimento interior compreende uma camada de primer aderida à superfície interna da tubulação e uma sobrecamada de

fluoropolímero aplicada à camada de primer ou um revestimento pré-formado de fluoropolímero aderido à camada de primer, e em que a camada de primer compreende um ligante polímero resistente ao calor não fluorado.