

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 181**

51 Int. Cl.:

**C04B 24/16** (2006.01)

**C04B 24/24** (2006.01)

**C08F 220/02** (2006.01)

**C08F 220/58** (2006.01)

**C08F 222/02** (2006.01)

**C08F 226/00** (2006.01)

**E21B 33/13** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2008 E 08859161 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2012 EP 2222612**

54 Título: **Copolímeros a base de un compuesto que contiene ácido sulfónico**

30 Prioridad:

**12.12.2007 DE 102007059844**

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

**19.02.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
OTTO-DILL-STR. 33  
67061 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:

**SPINDLER, CHRISTIAN;  
ASSMANN, ANDREA y  
HUBER, UWE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 396 181 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Copolímeros a base de un compuesto que contiene ácido sulfónico

Es objetivo de la presente invención un copolímero a base de un compuesto que contiene ácido sulfónico.

5 En el campo de la química de la construcción se emplean agentes para la retención de agua, en particular en sistemas de mortero, como representan por ejemplo los agentes licuantes, para poder mantener en el sistema de mortero la denominada agua de amasado y no permitir su absorción por el sustrato debido fuerzas capilares negativas. La remoción de grandes proporciones de agua de amasado influenciaría de manera negativa el curado del sistema de mortero y conduciría a deficientes calidades del producto.

En el estado de la técnica se describen numerosos agentes de retención de agua.

10 De este modo por ejemplo en EP 1 090 889 A1 se describe un aditivo para yesos y morteros especiales, donde se mencionan mezclas de arcilla y goma guar como típicos agentes de retención de agua.

Según la DE 195 43 304 A1 y US 5,372,642 se emplean derivados de celulosa como agentes de retención de agua. El mencionado escrito alemán de manifestación menciona aditivos para mezclas de materiales de construcción que contienen agua que describe, entre otros, derivados de celulosa solubles en agua que contienen grupos ácido sulfónico, ácido carboxílico o sulfato y un(co)polimerizado de vinilo que contiene ácido sulfónico y/o ácido carboxílico y/o un producto de condensación a base de formadores de aminoplastos o compuestos de arilo y formaldehído. Estos aditivos se distinguen por un buen poder de retención de agua y simultáneamente por sobresalientes propiedades de modificación de la reología en mezclas de materiales de construcción a base de cemento, tiza, yeso, anhidrita y otros agentes ligantes hidráulicos de fraguado. La mencionada patente de EEUU describe el empleo de carboximetiléteres, éteres de metilhidroxietilcelulosa o éteres de metilhidroxipropilcelulosa como aditivos para hidratar mezclas que contienen tiza y cemento. También en este caso las mezclas descritas deberían mejorar la capacidad de retención de agua de las mezclas de la química de la construcción.

15

20

Además al mortero frecuentemente se añade agente de fijación, para reducir o impedir el drenaje del mortero o de fisuras que van a ser reparadas o de superficies verticales. Con ayuda de estos agentes de fijación, la mezcla de mortero recientemente preparada se torna rígida y también se mejora parcialmente la adherencia al sustrato.

25

EP 0 773 198 A1 describe un sistema espesante para mezclas de materiales de construcción, sin recurrir en ello a la poliacrilamida. Aparte de por lo menos un éter de celulosa, en este sistema espesante se emplea también por lo menos un éter de almidón y por lo menos un silicato en placas. Las propiedades ventajosas de este sistema espesante deberían entrar en consideración en particular en adhesivos de cemento para embaldosar y masillas de yeso. EP 0 445 653 A1 presenta una mezcla espesante a base de arcilla y una celulosa modificada. Como mineral de arcilla típico se indica la hectorita y como representante de celulosa la hidroxietilcelulosa. Del escrito alemán de manifestación DE 195 34 719 A1 se toma una mezcla de éteres de celulosa y hectorita sintética. Tales mezclas espesantes son empleadas para la producción de productos de materiales para la construcción. Tales sistemas deberían distinguirse por buenos valores de fuerza tensil adhesiva, en particular bajo la acción del agua así como un escurrimiento claramente reducido, por ejemplo de placas verticales de hormigón. De la inscripción europea EP 0 630 871 A1 se toman también otras combinaciones de espesantes para productos para materiales de construcción. Tales combinaciones son elegidas de entre éteres de celulosa no iónicos, solubles en agua o bien en soluciones acuosas de surfactantes y surfactantes o productos de condensación de ácido naftalenosulfónico elegidos. Con tales combinaciones debería poder alcanzarse mejoramientos relevantes de aplicación en las propiedades de elaboración de productos para materiales para construcción.

30

35

40

Para morteros en general, el experto diferencia entre sistemas basados en yeso y en cemento. En ello, tanto antes como ahora es deseable disponer de agentes de fijación o agentes de retención de agua, que muestren en ambos sistemas una buena eficacia. Frecuentemente se añaden a los morteros otros aditivos como agentes de retardo, látex o agentes licuantes, para ampliar adicionalmente el espectro de eficacia. En ello, evidentemente se depende siempre por un lado de una buena compatibilidad del agente de retención de agua o bien del agente de fijación, y por otro lado de los otros aditivos comúnmente empleados.

45

En la exploración y en particular la perforación en búsqueda de petróleo y gas natural, es necesario sellar contra la perforación las formaciones rocosas involucradas, pero también hacia otras formaciones. Mediante estas medidas de sellamiento se impide que el agua o el gas de la formación penetren en la perforación o bien que fluidos orgánicos puedan penetrar desde la perforación hacia las formaciones rocosas circundantes. Frecuentemente, en este contexto existe el peligro de que por la presión hidrostática de la columna de cemento se comprima agua desde la pasta de cemento a la roca circundante. Puede impedirse esto mediante la adición de los denominados Aditivos de Control de Pérdida de Fluidos, los cuales nuevamente son agentes de retención de agua. La adición de tales aditivos de control de pérdida de fluidos ocasiona un sellamiento de las tortas de filtro que se forman, por pequeñas

50

5 pérdidas de agua, entre la pasta de cemento y la formación rocosa. Por ejemplo, en la DE 31 44 770 A1 se describen típicos agentes de retención de agua, que son usados frecuentemente en este contexto. En ello, son copolimerizados solubles en agua a base de monómeros de vinilo. EP 0 163 459 A1 describe mezclas de cemento para el empleo en la cementación de perforaciones para petróleo, gas natural y agua. Tales mezclas contienen productos de condensación de formaldehído con acetona, o también compuestos que contienen acetona, que contienen polímeros que tienen grupos de sulfonato de sodio.

10 A partir de la inscripción europea EP 1 375 818 A1 se conocen aditivos poliméricos que pueden ser empleados para el control de las denominadas "pérdida de fluidos". Los aditivos descritos en este documento consisten en cuatro monómeros, donde se mencionan como sus representantes típicos sales de calcio de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, la sal de calcio de ácido maleico así como N-vinilcaprolactama y 4-hidroxibutilviniléter.

15 A partir de la inscripción internacional de patente WO 03/085013 A2 se conocen copolímeros solubles en agua a base de ácidos sulfónicos olefínicos, ácidos dicarboxílicos olefínicos, vinilamidas así como vinil- y/o alquiléteres y/o derivados de bisacrilato así como el empleo de estos copolímeros como agentes de retención de agua, agentes espesantes o agentes antisegregación para sistemas acuosos de materiales para la construcción, que contienen agentes ligantes como cemento, tiza, yeso, anhídrida, etc., o para suspensiones de arcilla, preferiblemente a base de bentonita.

20 Finalmente se remite aún a la inscripción francesa FR 2 698 004 A1: se describen dispersiones acuosas para propósitos cosméticos o dermatológicos, donde como representante típico se menciona un copolimerizado entrelazado de acrilamida/AMPS, el producto "Sepigel 305". Este Sepigel 305 es una emulsión a base de poli(acrilamida), que encuentra aplicación para la modificación de reología en los productos cosméticos o dermatológicos indicados.

25 Aparte del poder de retención de agua y la fuerza de sellamiento, existe otro criterio para pastas de cemento frescas y aún no curadas en su estabilidad de fases. Para la producción de hormigón para el transporte y partes listas de hormigón, pero también en la cementación de perforaciones se emplea frecuentemente pastas de cemento que tienen tendencia a una separación parcial. En todos los campos de aplicación esto conduce a grandes problemas técnicos, puesto que frecuentemente de modo dramático tanto la adherencia como también la densidad dejan mucho que desear. Por esta razón se buscó y se busca poner a disposición nuevos compuestos que posean por un lado un pronunciado poder de retención de agua, mejoren además la fuerza de fijación y finalmente impidan la separación.

30 Por regla general se añaden a las pastas de cemento aún otros aditivos como agentes licuantes y agentes de retardo. Estos aditivos actúan no obstante por regla general sólo entonces cuando ellos se adsorben en una o varias fases de klinker o bien en fases cristalinas que se forman durante la hidratación del cemento. Si se emplean diferentes aditivos, entonces estos compiten por los sitios de adsorción presentes en las fases cristalinas.

35 Debido a las desventajas ilustradas en el estado de la técnica, se ha fijado para la presente invención el objetivo de poner a disposición un nuevo copolímero a base de un compuesto que contiene ácido sulfónico, el cual pueda ser empleado como aditivo, en particular como agente de fijación, agente antisegregación y agentes de retención de agua en sistemas de cemento. La eficacia de estos copolímeros debería ser estable en los mencionados campos de uso y sobre todas las cosas no debería poder ser influenciada de modo negativo por otros aditivos comúnmente empleados.

40 Este objetivo fue logrado con ayuda de un copolímero que contiene como componentes monoméricos a) por lo menos un compuesto que contiene ácido sulfónico, b) por lo menos una N-vinilamida, una acrilamida o metacrilamida que contiene nitrógeno, y c) por lo menos un viniléter que tiene por lo menos dos grupos funcionales, elegido de entre la serie dietilenglicoldiviniléter, trietilenglicoldiviniléter o butanodioldiviniléter.

45 Con este polímero acorde con la invención pudieron satisfacerse completamente no sólo los requerimientos de desempeño. Sorprendentemente se encontró también que los copolímeros pueden ser empleados con éxito no sólo en sistemas de cemento sino también sistemas a base de yeso. De este modo los copolímeros descritos muestran su efecto pronunciadamente bueno como agentes de retención de agua y agentes de fijación también en sistemas acuosos libres de cemento y a base de yeso. También pueden emplearse los polímeros según la presente invención en sistemas a base de arcilla, como agentes espesantes y agentes de retención de agua. Tales sistemas a base de arcilla encuentran aplicación por ejemplo en la construcción de paredes subterráneas o como líquidos para perforación.

50 Se ha comprobado que es un copolímero particularmente adecuado el que posee de acuerdo con la invención un peso molecular > 40.000 g/mol, preferiblemente > 80.000 g/mol y particularmente preferido > 100.000 g/mol.

El componente monomérico a) debería ser por lo menos un compuesto que fuera elegido de entre la serie ácido 2-acrilamido-2-metanopropanosulfónico (AMPS), ácido 2-acrilamidopropanoico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilhidroxipropanosulfónico, sus sales adecuadas o cualquier mezcla. Como componente monomérico b) son adecuados en el marco de la presente invención en particular N-vinilcaprolactama, N-N-dimetilacrilamida, NN-dietilacrilamida, isopropilacrilamida, N-N-dietilacrilamida, isopropilacrilamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilacetamida, N-vinilformamida, N-metil-N-vinilacetamida, N-alquilacrilato, N-alquilmecrilato así como sus mezclas, donde los mencionados radicales alquilo pueden poseer independientemente uno de otro 1 a 12 átomos de carbono y también pueden ser ramificados.

Concretamente, los componentes mencionados y sus representantes particularmente adecuados pueden participar de acuerdo con la invención en cualquier proporción en el copolímero reivindicado. Sin embargo, ha probado ser conveniente cuando los componentes monoméricos a), b) y c) están presentes en la relación del peso de 40 a 90 %: 2 a 40 %: 0,05 a 5,0 %. Preferiblemente, la relación de peso es de 50 a 80 : 10 a 30 : 0,5 a 3 % en peso y particularmente preferido 60 a 70 % : 10 a 20 % : 1,5 a 2 %.

Aparte del copolímero en sí mismo, en la presente invención se incluye también su empleo. Aquí se reivindica en particular el empleo de los copolímeros descritos, como aditivo para mezclas que contienen agentes ligantes hidráulicos y/o componentes pueden hinchar en agua. Entran en consideración en particular el empleo como aditivo para mezclas a base de cemento,  $\text{CaSO}_4$  o arcilla, donde tiene prioridad el empleo como agente de retención de agua, agente espesante o agente de fijación.

Puesto que se conocen las desventajas del estado de la técnica sobre todo también de la exploración de yacimientos de petróleo y gas natural, la presente invención incluye una variante de aplicación en la cual se emplean los nuevos copolímeros en pastas de cemento para perforación, enjuagues de perforación o fluidos estimulantes. Este empleo puede ocurrir en particular también en combinación con otros aditivos químicos de la construcción, como modificadores de la reología, agentes de retardo del fraguado, acelerantes del fraguado, formadores de poros de aire, agentes de transformación hidrófoba y sus mezclas.

Finalmente, la presente invención prevé que el copolímero sea añadido a la mezcla de sustancias químicas de la construcción, independientemente del respectivo campo de uso, en una cantidad de 0,05 a 5 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 2,0 % en peso y particularmente preferido de 0,2 a 1,0 % en peso.

En resumen, puede establecerse que el copolímero propuesto, a base de los tres componentes monoméricos a), b) y c), es notoriamente adecuado como agentes de retención de agua, agente espesante y agente de fijación y satisface con ello la totalidad de los requerimientos que se dan a los aditivos modernos en el campo de la química de la construcción.

Los siguientes ejemplos aclaran las ventajas de los copolímeros dentro de los campos de aplicación propuestos.

## 1. Ejemplos de producción

### Ejemplo 1.1

Se incorporaron agitando 46,5 g de hidróxido de calcio en 1200 g de agua del grifo. A continuación se añadieron al recipiente 185 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y 17,4 g de anhídrido maleico. Se calentó la solución a 50°C y después se añadieron 26 g de N-vinilcaprolactama y 1 g de trietilenglicoldiviniléter. La solución de reacción fue calentada a 62°C, a continuación se añadieron 4 g de 4-hidroxibutylviniléter y 0,9 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano). Esta solución de reacción fue agitada por media hora adicional.

### Ejemplo 1.2

La síntesis ocurrió de modo análogo al ejemplo 1.1, sin embargo se añadieron 1,4 g de trietilenglicoldiviniléter.

### Ejemplo 1.3

Se disolvieron 275 g de hidróxido de calcio en 6800 g de agua. A continuación se añadieron 1000 g de ácido 2-acrilamido-2-metanopropanosulfónico y 100 g de anhídrido maleico. Después de calentar la solución a 50°C se añadieron 150 g de N-vinilcaprolactama y 1,6 g de mercaptoetanol como agente de transferencia de cadena. Se calentó la solución de reacción a 62°C y después se añadieron 12 g de dietilenglicoldiviniléter y 5 g de diclorhidrato de 2, 2'-azobis(2- amidinopropano). Se agitó por media hora adicional.

### Ejemplo 1.4

Se disolvieron 25 g de hidróxido de calcio en 600 g de agua y después se añadieron 92 g de ácido 2-acrilamido-2-metanopropanosulfónico, 8,7 g de anhídrido maleico y 1,2 g de ácido vinilfosfórico. Se calentó el recipiente a 50°C y se añadieron 13 g de N-vinilcaprolactama. Se calentó nuevamente a 68°C, después se añadieron 0,3 g de dietilenglicoldiviniléter e inmediatamente después se inició con 0,5 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano). Se agitó la solución de reacción por media hora adicional.

#### Ejemplo 1.5

Se disolvieron 16 g de hidróxido de calcio en 200 mL de agua. A continuación se añadieron 61 g de ácido 2-acrilamido-2-metanopropanosulfónico y 4,3 g de ácido acrílico. Se calentó la solución de reacción a 50°C, se añadieron 8,6 g de N-vinilcaprolactama y se calentó la solución de reacción nuevamente a 62°C. Después de alcanzar esta temperatura se añadieron 1,4 g de 4-hidroxibutilviniléter y 0,3 g de trietilenglicoldiviniléter. Inmediatamente después de la adición de los dos viniléteres se inició con 0,3 g de diclorhidrato de 2, 2'-azobis(2-amidinopropano). La solución de reacción fue agitada por media hora adicional.

#### Ejemplo 1.6:

Se disolvieron 17,3 g de hidróxido de calcio en 600 mL de agua. A continuación se añadieron 92 g de ácido 2-acrilamido-2-metanopropanosulfónico. Se calentó la solución de reacción a 50°C, después se añadieron 13 g de N-vinilcaprolactama y se calentó nuevamente la solución de reacción a 62°C. Después de alcanzar esta temperatura se añadieron 0,3 g de dietilenglicoldiviniléter. Inmediatamente después de la adición del viniléter se inició con 0,45 g de diclorhidrato de 2, 2'-azobis(2-amidinopropano). La solución de reacción fue agitada por media hora adicional.

#### Ejemplo 1.7

Se disolvieron 20,8 g de hidróxido de calcio en 600 mL de agua. A continuación se añadieron 92 g de ácido 2-acrilamido-2-metanopropanosulfónico y 6,4 g de ácido acrílico. Se calentó la solución de reacción a 50°C, se añadieron 13 g de N-vinilcaprolactama y se calentó nuevamente la solución de reacción a 62°C. Después de alcanzar esta temperatura se añadieron 0,3 g de dietilenglicoldiviniléter. Inmediatamente después de la adición del viniléter se inició con 0,45 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano). Se agitó la solución de reacción por media hora adicional.

#### Ejemplo 1.8 (polimerización en gel)

Se disolvieron 17,3 g de hidróxido de calcio en 600 mL de agua. A continuación se añadieron 92 g de ácido 2-acrilamido-2-metanopropanosulfónico y 18 g de N,N-dimetilacrilamida. Se calentó la solución de reacción a 50°C, después se añadieron 13 g de N-vinilcaprolactama y se calentó nuevamente la solución de reacción a 62°C. Después de alcanzar esta temperatura se añadieron 0,4 g de trietilenglicoldiviniléter y 0,1 g de mercaptoetanol. Inmediatamente después de la adición del viniléter se inició con 0,45 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano). Se dejó en reposo la solución de reacción por media hora adicional.

#### Ejemplo 1.9

Se disolvieron 24,9 g de hidróxido de potasio en 600 mL de agua. A continuación se añadieron 92 g de ácido 2-acrilamido-2-metanopropanosulfónico y 10 g de isopropilacrilamida. Se calentó la solución de reacción a 50°C, después se añadieron 13 g de N-vinilcaprolactama y se calentó nuevamente la solución de reacción a 62°C. Después de alcanzar esta temperatura se añadieron 0,3 g de trietilenglicoldiviniléter. Inmediatamente después de la adición del viniléter se inició con 0,45 g de diclorhidrato de 2, 2'-azobis(2-amidinopropano). Se agitó la solución de reacción por media hora adicional.

#### 40 Ejemplo 1.10:

Se disolvieron 24,2 g de hidróxido de calcio en 600 g de agua. A continuación se añadieron 92 g de ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico y 8,7 g de anhídrido maleico. Se calentó la solución de reacción a 50°C. Después del calentamiento se añadieron 11 g de N-vinilpirrolidona, después se calentó la solución de reacción nuevamente a 62°C. Justo antes del inicio con 0,45 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) se añadieron 0,3 g de dietilenglicoldiviniléter. Se agitó la solución de reacción por media hora adicional.

#### Ejemplo 1.11:

Se disolvieron 24,9 g de hidróxido de sodio en 600 mL de agua. A continuación se añadieron 92 g de ácido 2-acrilamido-2-metanopropanosulfónico y 11,5 g de ácido itacónico. Se calentó la solución de reacción a 50°C, se añadieron 13 g de N-vinilcaprolactama y se calentó la solución de reacción nuevamente a 62°C. Después de

alcanzar esta temperatura se añadieron 5 g de dietilenglicoldiviniléter. Inmediatamente después de la adición del viniléter se inició con 0,45 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano). La solución de reacción fue agitada por media hora adicional.

**Ejemplo 1.12:**

5 Se disolvieron 17,8 g de hidróxido de sodio en 570 mL de agua. A continuación se añadieron 92 g de ácido estirenosulfónico y 38,4 g de una solución acuosa al 30 % de sal sódica de ácido vinilsulfónico. Se calentó la solución de reacción a 50°C, después se añadieron 13 g de N-vinilacetamida y se calentó adicionalmente la solución de reacción a 62°C. Después de alcanzar esta temperatura se añadieron 0,3 g de trietilenglicoldiviniléter. Inmediatamente después de la adición del viniléter se inició con 0,45 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidino-  
10 propano). Se agitó la solución de reacción por media hora adicional.

**Ejemplo 1.13:**

Se disolvieron 24 g de hidróxido de calcio en 600 g de agua. Se añadieron 92 g de ácido 2-acrilamidopropanosulfónico y 9,6 g de ácido vinilfosfónico. Se calentó la solución de reacción a 62°C, después se añadieron 1,5 g de dietilenglicoldiviniléter y 0,1 g de mercaptoetanol. Se inició la polimerización con 1,2 g de persulfato de sodio y se agitó por media hora adicional.  
15

**2. Ejemplos de aplicación**

**Ejemplo 2.1:**

Se determinó el efecto de los polímeros acordes con la invención como agentes anti-segregación para pastas de cemento, según DIN EN 480-4. Para esto se mezclaron 1500 g de cemento CEM I 42,5 R con 900 g de agua del grifo y 7,5 g de polímero, se colocaron 900 mL de esta mezcla en una probeta graduada, se retiró el agua de exudación después de determinados tiempos y se determinó su masa en gramos. Se obtuvieron los siguientes valores acumulados (tabla 1):  
20

Tabla 1: Valores de agua de exudación para cemento CEM I 42,5 R (w/z=0,6; 0,5% en peso del polímero referido al cemento)

25

Polímero del ejemplo	Agua de exudación (g) después de		
	10 min	60 min	120 min
-	3,9	75,1	134,4
1.1	0,7	1,5	2,1
1.2	0,4	1,0	1,3
1.3	0,2	0,4	0,6
1.4	0,7	1,4	2,0
1.5	0,2	0,3	0,4
1.6	0,0	0,0	0,0
1.7	0,1	0,2	0,2
1.8	0,0	0,0	0,0
1.9	0,0	0,0	0,0
1.10	0,0	0,0	0,0
1.11	3,6	27,0	65,6
1.12	0,0	2,7	18,3
1.13	0,0	2,3	9,2

30

35

**Ejemplo 2.2:**

5 Los polímeros acordes con la invención son asimismo adecuados como agentes de retención de agua para pastas de cemento. Se determinó el poder de retención de agua de las pastas de cemento tratadas con los polímeros acordes con la invención según DIN 18 555. Se mezclaron 350 g de cemento CEM I 42,5 R con 210 g de agua del grifo y 2,5 g de polímero y se homogeneizó. Los resultados obtenidos se representan en la tabla 2.

Tabla 2: Poder de retención de agua de los polímeros descritos acordes con la invención en pastas de cemento CEM I 42,5 R

Polímero	Poder de retención de agua (%)
-	64,8
1.1	97,2
1.2	98,3
1.3	91,5
1.4	96,3
1.5	95,2
1.6	95,8
1.7	98,2
1.8	97,8
1.9	97,0
1.10	97,4
1.11	91,9
1.12	83,6
1.13	91,7

**Ejemplo 2.3:**

10 Se determinó el efecto de espesante de los polímeros acordes con la invención de pastas de cemento con ayuda de masas fluidas. Como referencia se eligió una metilcelulosa común en el mercado. Se disolvieron 0,75 g de polímero en 180 g de agua de grifo y a continuación se añadieron 300 g de cemento CEM 1 42,5 R. Se dejó reposar la pasta por 60 segundos y después se agitó intensamente por 120 segundos se. Se colocó la pasta en un anillo Vicat ubicado sobre una placa de vidrio (H=40 mm,  $d_{menor} = 65$  mm,  $d_{mayor} = 75$  mm) coincidiendo sus bordes. Se elevó el anillo Vicat 2 cm y se mantuvo por 5 segundos sobre la pasta que fluía. Se midió el diámetro de la pasta que fluyó afuera, en dos ejes que se ubicaban de modo mutuamente particular. Se repitió una vez la medición. El promedio aritmético de todos los cuatro valores de medición arrojó la masa fluida. Los valores obtenidos se representan en la tabla 3.

Tabla 3: Masa fluida de la pasta de cemento CEM 1 42,5 R tratada con los polímeros acordes con la invención

Polímero	Masa fluida cm
-	26,0
Metilcelulosa (referencia)	22,0
1.1	19,0
1.2	19,8

20

(continuación)

Polímero	Masa fluida cm
1.3	18,9
1.4	19,3
1.5	17,8
1.6	21,0
1.7	16,5
1.8	9,4
1.9	24,5
1.10	16,5
1.11	29,5
1.12	22,5
1.13	21,0

**Ejemplo 2.4:**

5 Los polímeros acordes con la invención son adecuados como agentes de retención para pegantes de yeso. Se determinó el poder de retención de agua de los pegantes de yeso tratados con los polímeros acordes con la invención, según DIN 18 555. Se mezclaron 350 g de  $\beta$ -semihidrato con 210 g de agua de grifo, 0,25 g Retardan®P (agente de retardo para yeso de la compañía Tricosal, Illertissen) y 2,5 g de polímero y se homogeneizó. Se compararon los resultados obtenidos contra una metilcelulosa común en el mercado. En la tabla 4 se representan los resultados de medición.

10 Tabla 4: Poder de retención de agua de los polímeros descritos acordes con la invención en pegante de yeso

Polímero	Poder de retención de agua (%)
-	73,2
Metilcelulosa (referencia)	98,7
1.1	94,8
1.2	95,3
1.3	95,4
1.4	94,6
1.5	96,3
1.6	96,9
1.7	98,6
1.8	96,8
1.9	97,7
1.10	89,9
1.11	89,0
1.12	89,2
1.13	92,2

**Ejemplo 2.5:**

5 El efecto de espesante de los polímeros acordes con la invención en pegantes de yeso fue determinado con ayuda de un viscosímetro de rotación FANN ( $r_{\text{rotor}} = 1,8415 \text{ cm}$ ,  $r_{\text{estator}} = 1,7245 \text{ cm}$ ,  $h_{\text{estator}} = 3,800 \text{ cm}$ ,  $d_{\text{brecha anular}} = 0,1170 \text{ cm}$ , constante del instrumento  $K = 300,0$  (pluma F1)). Como referencia se eligió una metilcelulosa común en el mercado. Se disolvieron 0,25 g de Retardan®P (agente de retardo para yeso de la compañía Tricosal, Illertissen) y 0,75 g de polímero en 245 g de agua de grifo y a continuación se incorporaron agitando 350 g de  $\beta$ -semihidrato. A continuación se midió la viscosidad del pegante de yeso con 1 gradiente de cizallamiento  $\dot{\gamma}$  de  $10.2 \text{ s}^{-1}$ . Los valores obtenidos se representan en la tabla 5.

Tabla 5: Viscosidad de los polímeros descritos acordes con la invención en pegante de yeso

Polímero	Tensión de cizallamiento $\tau$ a $\dot{\gamma} = 10.2 \text{ s}^{-1}$ Pa	Viscosidad $\eta_s$ a $\dot{\gamma} = 10.2 \text{ s}^{-1}$ mPas
-	6,1	600
Metilcelulosa (Referencia)	7,7	750
1.1	15,8	1550
1.2	23,0	2250
1.3	7,7	750
1.4	6,1	600
1.5	10,7	1050
1.6	15,8	1550
1.7	23,0	2250
1.8	3,1	300
1.9	10,7	1050
1.10	29,6	2900
1.11	6,1	600
1.12	10,7	1050
1.13	21,4	2100

10 **Ejemplo 2.6:**

15 Los polímeros descritos arriba fueron probados en diferentes pastas de cemento. Todos los cementos empleados están especificados según la directiva 10B del Instituto Americano del Petróleo. Se determinó la reología de la pasta de cemento por medio de un viscosímetro FANN 35 de la compañía Chandler según la especificación 10 API. En la tabla 6 se resumen los resultados. De la tabla es claramente evidente que los Aditivos de Control de Pérdida de Fluidos acordes con la invención junto con otros aditivos comúnmente empleados en el campo del petróleo pueden ser mejor empleados que otros aditivos ya obtenibles comercialmente. Para comparación se consultó un Aditivo de Control de Pérdida de Fluidos a base de un polímero orgánico sulfonado de BASF ya comercializado bajo las marcas comerciales POLYTROL® 34. Tablas 6-11: Viscosidades y pérdida de agua de diferentes pastas de cemento para perforación.

20 Tablas 6-11: Viscosidades y pérdidas de agua de diferentes pastas de cemento para perforación

## ES 2 396 181 T3

Tabla 6: Tensión de cizallamiento y pérdida de agua de diferentes pastas de cemento para perforación sin otros aditivos

Ejemplo	Temp.	Cemento	Agua de amasado	Cantidad FLA	Reología a 600-300-200-100-6-3 rpm [lbf/100sqft]	Pérdida de fluido
POLYTROL®34	27°C	H	266 g	3,5 g	>300-220-162-94-11-7	25 mL
1.2	27°C	H	266 g	3,5 g	227-130-92-51-5-3	22 mL
1.5	27°C	H	266 g	3,5 g	>300-186-135-77-7-4	40 mL
1.3	80°C	H	266 g	3,5 g	246-151-106-60-7-5	90 mL
1.9	80°C	G	308 g	3,5 g	250-181-155-115-64-62	346 mL
1.12	27°C	G	308 g	3,5 g	220-132-99-58-11-10	540 mL

5

Tabla 7: Tensiones de cizallamiento y pérdida de agua de diferentes pastas de cemento para perforación con un agente adicional licuante a base de acetona-formaldehído-sulfito

Ejemplo	Temp.	Cemento	Agua de amasado	Cantidad FLA	Aditivo adicional	Reología a 600-300-200-100-6-3 rpm [lbf/100sqft]	Pérdida de fluido
POLYTROL® 34	80°C	H	266g	3,5 g	2,8 g AFS	245-153-105-60-6-4	122 mL
1.1	80°C	H	266g	3,5 g	2,8 g AFS	241-145-102-58-7-4	56 mL
1.4	80°C	H	266g	3,5 g	2,8 g AFS	249-166-121-69-7-4	50 mL
1.8	80°C	H	266g	3,5 g	2,8 g AFS	>300-252-180-106-12-7	42 mL
1.11	80°C	H	266g	3,5 g	2,8 g AFS	136-77-54-30-4-3	270 mL

Tabla 8: Tensiones de cizallamiento y pérdida de agua de diferentes pastas de cemento para perforación con un agente adicional de retardo de lignosulfonato

Ejemplo	Temp.	Cemento	Agua de amasado	Cantidad FLA	Aditivo adicional	Reología a 600-300-200-100-6-3 rpm [lbf/100sqft]	Pérdida de fluido
POLYTROL® 34	80°C	G	308 g	4,2 g	1,2g LS	175-113-82-49-7-4	104 mL
1.1	80°C	G	308 g	4,2 g	1,2 g LS	205-136-104-67-14-12	72 mL

# ES 2 396 181 T3

(continuación)

Ejemplo	Temp.	Cemento	Agua de amasado	Cantidad FLA	Aditivo adicional	Reología a 600-300-200-100-6-3 rpm [lbf/100sqft]	Pérdida de fluido
1.2	80°C	G	308 g	4,2 g	1,2 g LS	230-148-125-72-16-11	65 mL
1.6	80°C	H	266 g	4,2 g	1,2 g LS	>300-245-187-119-18-13	85 mL
1.10	80°C	H	266 g	4,2 g	1,2 g LS	>300-223-171-109-19-13	68 mL
1.13	80°C	H	266 g	4,2 g	1,2 g LS	173-105-76-44-6-5	280 mL

Tabla 9: Tensiones de cizallamiento y pérdida de agua de diferentes pastas de cemento para perforación con un agente adicional de retardo de lignosulfonato y un agente adicional licuante a base de acetona-formaldehído-sulfito

Ejemplo	Temp.	Cemento	Agua de amasado	Cantidad FLA	Aditivo adicional 1	Aditivo adicional 2	Reología a 600-300-200-100-6-3 rpm [lbf/100sqft]	Pérdida de fluido
POLYTROL® 34	80°C	H	266 g	3,5 g	7 g AFS	1,2 g LS	188-106-73-39-4-3	205 mL
1.1	80°C	H	266 g	3,5 g	7 g AFS	1,2 g LS	227-130-92-51-5-3	44 mL
1.2	80°C	H	266 g	3,5 g	7 g AFS	1,2 g LS	>300-240-178-108-20-17	52 mL
1.3	80°C	H	266 g	3,5 g	7 g AFS	1,2 g LS	177-108-72-40-4-3	32 mL
1.4	80°C	H	266 g	3,5 g	7 g AFS	1,2 g LS	193-119-84-45-5-3	45 mL

Tabla 10: Tensiones de cizallamiento y pérdida de agua de diferentes pastas de cemento para perforación con un agente licuante a base de melamina-formaldehido-sulfonato.

Ejemplo	Temp.	Cemento	Agua de amasado	Cantidad FLA	Ejemplo	Reología a 600-300-200-100-6-3 rpm [lbf/100sqft]	Pérdida de fluido
POLYTROL® 34	80°C	H	266 g	3,5 g	3,5g MFS	189-111-76-42-5-4	262 mL
1.1	80°C	H	266 g	3,5 g	3,5 g MFS	241-14-107-62-7-5	80 mL
1.6	80°C	G	266 g	4,2 g	7,0g MFS	251-140-99-54-6-4	280 mL
1.7	80°C	G	266 g	4,2 g	7,0g MFS	>300-230-167-96-9-5	44 mL
1.13	80°C	H	266 g	4,2 g	7,0g MFS	187-120-84-47-5-3	210 mL

Tabla 11: Tensiones de cizallamiento y pérdida de agua de diferentes pastas de cemento para perforación con un agente licuante a base de éter de polycarboxilato.

Ejemplo	Temp.	Cemento	Agua de amasado	Cantidad FLA	Ejemplo	Reología a 600-300-200-100-6-3 rpm [lbf/100sqft]	Pérdida de fluido
POLYTROL® 34	80°C	H	266 g	3,5 g	1,2g PCE	247-146-108-62-6-4	55 mL
1.4	80°C	H	266 g	3,5 g	1,2g PCE	216-131-95-55-6-4	70 mL
1.8	80°C	H	266 g	3,5 g	1,2g PCE	>300-295-238-148-20-13	40 mL
1.9	80°C	H	266 g	3,5 g	1,2g PCE	228-134-98-56-5-3	42 mL
1.10	80°C	H	266 g	3,5 g	1,2g PCE	231-139-102-58-6-3	54 mL

POLYTROL® 34: aditivo de control de pérdida de fluidos obtenibles comercialmente de BASF Construction Polymers GmbH a base de un polímero orgánico sulfonado  
 AFS: agente de fluidez, producto de condensación de acetona, formaldehído y sulfito, obtenibles comercialmente como Melcrete®  
 K3F de BASF Construction Polymers GmbH  
 MFS: agente de fluidez, producto de condensación de melanina, formaldehído y sulfito, obtenibles comercialmente como MELMENT®  
 F10 de BASF Construction Polymers GmbH  
 PCE: agente de fluidez a base de un éter de polycarboxilato obtenibles comercialmente de BASF Construction Polymers como Meliflux® 1641  
 LS:Lignosulfonato

**Ejemplo 2.7:**

5 El efecto espesante de los polímeros acordes con la invención en suspensiones de arcilla fue determinado con ayuda de un viscosímetro de rotación FANN ( $r_{\text{rotor}} = 1,8415 \text{ cm}$ ,  $r_{\text{estator}} = 1,7245 \text{ cm}$ ,  $h_{\text{estator}} = 3,800 \text{ cm}$ ,  $d_{\text{brecha anular}} = 0,1170 \text{ cm}$ , constante del instrumento  $K = 300,0$  (pluma F1)). Para esto se suspendieron 10,0 g de bentonita en 350 mL de agua de grifo y a continuación se añadieron 0,75 g de polímero. A continuación se midió la viscosidad de la suspensión de bentonita con un gradiente  $\dot{\gamma}$  de cizallamiento de  $10.2 \text{ s}^{-1}$ . Los valores obtenidos se representan en la tabla 6.

Tabla 12: Reología de suspensiones de arcilla acordes con la invención

Polímeros según los ejemplos 1	Tensión de cizallamiento a $\dot{\gamma} = 10.2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}$	Viscosidad a $\dot{\gamma} = 10.2 \text{ s}^{-1} \text{ mPas}$	Tensión de cizalla - miento a $\dot{\gamma} = 1021 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}$	Viscosidad $\eta_s$ a $\dot{\gamma} = 1021 \text{ s}^{-1} \text{ mPas}$
-	0,5	50	2,6	2,5
1.1	1,0	100	10,2	10,0
1.2	1,5	150	14,3	14,0
1.3	1,0	100	10,7	10,5
1.4	1,5	150	9,2	9,0
1.5	1,5	150	10,7	10,5
1.6	2,0	200	10,7	10,5
1.7	1,0	100	9,2	9,0
1.8	1,0	100	7,2	7,0
1.9	1,0	100	10,7	10,5
1.10	1,5	150	8,7	8,5
1.11	0,5	50	5,1	5,0
1.12	1,0	100	7,1	7,0
1.13	1,0	100	5,1	5,0

**REIVINDICACIONES**

1. Copolímero que contiene como componente monomérico
  - a) por lo menos un compuesto que contiene ácido sulfónico,
  - b) por lo menos una N-vinilamida, una acrilamida o metacrilamida que contiene nitrógeno, y
  - 5 c) por lo menos un viniléter con por lo menos dos grupos funcionales, elegido de entre la serie dietilenglicoldiviniléter, trietilenglicoldiviniléter o butanodioldiviniléter.
2. Copolímero según la reivindicación 1, **caracterizado porque** posee un peso molecular > 40.000 g/mol, preferiblemente > 80.000 g/mol y particularmente preferido > 100.000 g/mol.
- 10 3. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el componente monomérico a) es por lo menos un compuesto elegido de entre la serie de ácido 2-acrilamido-2-metanopropanosulfónico (AMPS), ácido 2-acrilamidopropanoico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilhidroxipropanosulfónico o sus sales.
- 15 4. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el componente monomérico b) es por lo menos un compuesto elegido de entre la serie N-vinilcaprolactama, N-N-dimetilacrilamida, N-N-dietilacrilamida, isopropilacrilamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilacetamida, N-vinilformamida, N-metil-N-vinilacetamida, N-alquilmetacrilato o N-alquilmetacrilato.
5. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** contiene los componentes monoméricos a), b) y c) en la relación del peso de 40 % a 90 % : 2 a 40 : 0,05 % a 5,0 %.
6. Empleo del copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 5 como aditivo para ligantes hidráulicos y/o mezclas que contienen componentes que pueden hinchar en agua.
- 20 7. Empleo según la reivindicación 6 como aditivo para mezclas a base de cemento, CaSO<sub>4</sub> o arcilla.
8. Empleo según una de las reivindicaciones 6 o 7 como agente de retención de agua, agente espesante o agentes de fijación.
9. Empleo según una de las reivindicaciones 6 a 8 en pastas de cemento para perforación, enjuagues de perforación o fluidos estimulantes.
- 25 10. Empleo según una de las reivindicaciones 6 a 9 en combinación con otros aditivos químicos para la construcción, como agentes de modificación de reología, agentes de retardo de curado, agentes de aceleración de curado, agentes formadores de poros de aire, agentes que transforman en hidrófobo y sus mezclas.
- 30 11. Empleo según una de las reivindicaciones 6 a 10, **caracterizado porque** el copolímero es añadido a las mezclas de sustancias químicas para la construcción en una cantidad de 0,05 a 5 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 2 % en peso y particularmente preferido de 0,2 a 1,0 % en peso.