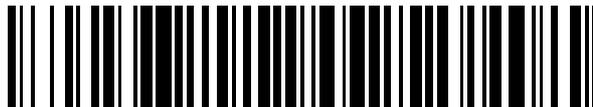


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 814**

51 Int. Cl.:

C08F 228/02 (2006.01)

C09K 8/508 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2009** **E 09767970 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2013** **EP 2382249**

54 Título: **Uso de ácido vinilfosfónico para la preparación de polímeros mixtos biodegradables y su uso para la exploración y explotación de petróleo y gas natural**

30 Prioridad:

24.12.2008 DE 102008063096

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

24.09.2013

73 Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG**

72 Inventor/es:

**KAYSER, CHRISTOPH;
BOTTHOF, GERNOLD;
TONHAUSER, JÜRGEN;
SCHÄFER, MICHAEL;
DIEMEL, CLAUDIA y
HEIER, KARL HEINZ**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 423 814 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

5 Uso de ácido vinilfosfónico para la preparación de polímeros mixtos biodegradables y su uso para la exploración y explotación de petróleo y gas natural

La presente invención se refiere al uso de ácido vinilfosfónico para la preparación de polímeros mixtos biodegradables que contienen unidades estructurales derivadas de acrilamido-N-metilenpropenilsulfonatos (AMPS), N-vinilamidas y ácido acrílico o sus derivados, así como a su uso como aditivo en sondeos profundos, cementaciones de sondeos profundos, fluidos de compleción y reacondicionamiento, así como para la reducción de la permeabilidad del agua en la zona próxima al sondeo de horizontes que conducen petróleo o bien gas natural y agua.

En el sector de la técnica de sondeos profundos, los polímeros cumplen diferentes misiones en los fluidos de perforación basados en agua. Así, conducen a una reducción de la pérdida de agua, ante todo durante la perforación de formaciones permeables mediante la constitución de una fina capa de filtración que conduce a una estanqueidad del pozo de sondeo. Además, mantienen en suspensión a la gravilla resultante mediante dispersión y, con ello, ayudan, entre otros, a transportar la gravilla a la superficie. Mediante el empleo de aditivos polímeros se modifican, además, las propiedades reológicas de los fluidos de perforación, en particular se produce un aumento de la viscosidad y del límite de fluencia. Aditivos especiales contra la pérdida de flujo para sondeos profundos deberían presentar una elevada estabilidad frente a la temperatura y una escasa propensión al fallo en relación con condiciones fuertemente salinas, en particular con relación a cationes polivalentes y, al mismo tiempo, afectar en la menor medida de lo posible a las propiedades reológicas, ya que de lo contrario, en el caso de un ajuste de valores de pérdida de agua pequeños, se produce un aumento indeseado de la viscosidad plástica y del límite de fluencia.

Una vez que se ha perforado una sección determinada, se introducen en el pozo de sondeo tubos de revestimiento. A continuación, los tubos de revestimiento deben ser fijados, es decir, en el espacio anular con la roca debe bombearse un lodo de cementación el cual endurece con elevadas resistencias mecánicas. La piedra de cemento que se forma debe ser impermeable a los gases y líquidos, con el fin de que no pueda fluir gas y/o aceite alguno desde la formación de soporte a otras formaciones o hacia la superficie. Al lodo de cementación a bombear se le establecen requisitos muy elevados. Debe ser bien bombeable, es decir, debe ser lo menos viscoso posible y, a pesar de ello, no debe mostrar segregación alguna. La entrega de agua debe ser baja en la montaña porosa, con el fin de que la presión de la bomba no aumente demasiado como consecuencia del estrechamiento del espacio anular por parte de tortas de filtración más gruesas en la pared del agujero de perforación, lo cual puede conducir a que se resquebraje la montaña. Si el lodo de cementación entrega demasiado agua, entonces no fragua por completo y resulta permeable para el gas y el petróleo. Finalmente, la envolvente de cemento que se forma en el espacio anular debe alcanzar determinadas resistencias mecánicas lo más rápidamente posible y durante el fraguado no debe manifestarse contracción alguna que condujera a canales de flujo para el gas, petróleo y agua.

Un ajuste óptimo de las propiedades del lodo de cementación sólo es posible mediante aditivos.

Se diferencia entre 3 grupos de aditivos esenciales:

1. Retardadores que aumentan el tiempo de fraguado, con el fin de que el lodo de cementación permanezca lo suficientemente líquido para la fase de bombeo completa la cual, en el caso de sondeos muy profundos, asciende a varias horas. Los productos más conocidos de este tipo son lignosulfonatos y carboximetil-hidroxietil-celulosas.
2. Agentes dispersantes que dispersan homogéneamente los lodos de cementación y reducen la viscosidad, lo cual conduce a su mejor bombeo. Como productos de este tipo se describen en el documento US-3 465 825 productos de condensación a base de mononaftalen-sulfonatos y formaldehído, y en el documento US-4 053 323 se describen acrilamidas N-sulfoalquilo-sustituídas. También los lignosulfonatos y los éteres de carboximetil-hidroxietil-celulosa tienen sobre los lodos de cementación, junto al efecto retardador, un efecto dispersante.
3. Reductores de la pérdida de agua que reducen la entrega de agua de los lodos de cementación a formaciones porosas durante el bombeo de los lodos de cementación al espacio anular entre el tubo de revestimiento y la pared del pozo de sondeo. Los productos más conocidos de este tipo son polímeros mixtos totalmente sintéticos a base de acrilato/acrilamida conforme al documento DE-B-28 30 528 y polímeros de bloques a base de vinilpirrolidona y acrilamida conforme al documento GB-B-14 73 767 y los

éteres de carboximetil-hidroxietyl- así como hidroxietyl-celulosa semi-sintéticos.

Los reductores de la pérdida de agua son de particular importancia, dado que los lodos de cementación bombeables, que sólo se componen de cemento y agua, entregan elevados volúmenes de agua cuando fluyen junto a capas de rocas porosas en la cementación del pozo de sondeo. El agua alcalina expande a las arcillas en las formaciones y forma con CO₂ procedente del gas natural o petróleo precipitados de carbonato de calcio. Ambos efectos reducen la permeabilidad de los yacimientos y reducen las posteriores tasas de producción. El cemento ajustado óptimamente a cielo raso para la respectiva cementación experimenta mediante la entrega de agua un aumento de la viscosidad difícilmente calculable y que dificulta el proceso de bombeo. La entrega de agua a las formaciones porosas puede conducir a una masa de cemento no homogénea, que no solidifica de manera homogénea y que es permeable a gases, hidrocarburos líquidos y aguas. Esto puede conducir al desprendimiento de gas natural o petróleo a través del espacio anular lleno del cemento poroso a otras formaciones y, en casos extremos, hasta el cielo raso. Además, aguas agresivas salinas y gases pueden actuar a través del cemento poroso sobre los tubos de revestimiento y corroer a éstos.

Para garantizar una cementación del pozo de sondeo técnicamente irreprochable es necesaria la disminución de la pérdida de agua de los lodos de cementación empleados. La pérdida de agua se mide en tal caso de forma comparativa con un filtro prensa según el Código del API 29. en este caso, la superficie de filtro es $45,8 \pm 0,7 \text{ cm}^2$, la sobrepresión es $7 \pm 0,7 \text{ at}$ y el tiempo de filtración es de 30 minutos. En los últimos tiempos se llevan a cabo cada vez con mayor frecuencia también mediciones de la pérdida de agua con el filtro prensa a alta temperatura y a alta presión (Baroid N° 387). Normalmente se realiza la filtración con una presión diferencial de 35 bar y se equipara la temperatura a la que se manifiesta en la práctica.

La aplicación más difundida para la reducción de la pérdida de agua de lodos de cementación la han encontrado hasta ahora los éteres de celulosa semi-sintéticos del tipo hidroxietyl-celulosa y, en parte, también éteres de carboximetil-hidroxietyl-celulosa. Su empleo más conveniente encuentra sus límites por parte de las temperaturas a las que están expuestos los lodos de cementación. El efecto desciende ya fuertemente por encima de 100°C y entonces no se puede compensar tampoco mediante cantidades de partida superiores. Polímeros mixtos totalmente sintéticos, consistentes en acrilamida y ácido acrílico o vinilpirrolidona, no se han podido imponer en sondeos profundos con elevadas temperaturas de la base. Estos muestran, particularmente cuando se emplean aguas salinas para la formulación de lodos de cementación, un efecto muy moderado que continúa descendiendo a temperaturas más elevadas. Las aguas salinas son habituales en el caso de sondeos en el mar y son necesarias en el caso de cementaciones en capas de sal. Estos productos fallan por completo cuando como acelerador del fraguado se emplea CaCl₂. El estado conocido de la técnica demuestra que actualmente existe un vacío en el caso de productos para la reducción de la pérdida de agua de lodos de cementación para sondeos profundos, particularmente cuando los lodos de cementación son expuestos a temperaturas superiores a 100 °C y son formulados con aguas salinas.

En parte, los aditivos tienen más de una función. Dispersantes tales como lignosulfonatos y polimetilenaftalensulfonatos retardan el fraguado y actúan de forma ligeramente reductora sobre la pérdida de agua. Algunos reductores de la pérdida de agua retardan el fraguado y aumentan drásticamente la viscosidad.

Los primeros reductores de la pérdida de agua bien eficaces, que todavía se utilizan hoy en día, son hidroxietyl- y carboximetil-hidroxietyl-celulosa: La hidroxietyl-celulosa eleva la viscosidad y retarda algo el fraguado. Carboximetil-hidroxietyl-celulosa retarda con mayor intensidad, lo cual, sin embargo, puede ser compensado por parte de aceleradores. Con una temperatura creciente disminuye de manera acusada el efecto. Como consecuencia, se propusieron y se encuentran en aplicación muchos polímeros diferentes totalmente sintéticos y más estables frente a la temperatura.

El documento US-3 994 852 describe polímeros de polivinilpirrolidona-poliacrilamida, el documento US-3 943 996 describe copolímeros de cloruro de metacrilamidopropeniltrimetilamonio, el documento US-4 015 991 describe copolímeros de acrilamida-acrilamidometilenpropenilsulfonato hidrolizados, el documento US-4 340 525 describe terpolímeros de acrilamida, acrilato de sodio y vinilsulfonato de sodio, el documento US-4 413 681 describe productos de reacción a base de poliamina y polímeros sulfonados de alto peso molecular, el documento US-4 602 685 describe copolímeros de cloruro de dimetildialilamonio y ácido acrílico, el documento EP-A-0 192 447 describe copolímeros de dimetilacrilamida- acrilamidometilen-propenilsulfonato, el documento US-4 683 953 describe terpolímeros de cloruro de metacrilamidopropeniltrimetil-amonio, sulfonato de estireno y acrilamida, el documento US-4 742 094 describe productos de reacción a base de polietilenimina y compuestos orgánicos sulfonados, el documento US-4 568 471 describe terpolímeros saponificados a base de sulfonato de vinilo, acrilamida, vinilamida, y el documento EP-A-0 116 671 describe terpolímeros de acrilamidometilen-propenilsulfonato, acrilamida

(parcialmente saponificada) y vinilamida que se emplean en lodos de cementación para el control de la pérdida de agua.

5 La pluralidad de los compuestos desarrollados pone de manifiesto que siempre es problemático formular un lodo de cementación óptimo. En el caso de los parámetros individuales predeterminados por el tipo de la cementación, deben ajustarse a valores aceptables las otras propiedades con aditivos. El elevado número de los compuestos desarrollados para la reducción de la pérdida de agua indica lo problemático que es la mayoría de las veces ajustar una entrega requerida de agua sin aumentar esencialmente la viscosidad, ajustar el tiempo de fraguado de acuerdo con los requisitos y minimizar la sedimentación. Polímeros reductores de la pérdida de agua aumentan en mayor o
10 menor medida la viscosidad de los lodos de cementación los cuales poseen la mayoría de las veces una elevada densidad.

15 Para una buena aptitud de bombeo de los lodos de cementación, la viscosidad debe mantenerse baja. Debe ser posible una tasa de bombeo que posibilite un flujo turbulento. Sólo bajo estas condiciones tiene lugar una expulsión del material barrido. Esto es una premisa para una buena cementación. En el caso de sondeos inclinados, el material barrido sólo se puede expulsar bien mediante un flujo fuertemente turbulento.

20 Junto al uso como coadyuvante para la formulación de los lodos de cementación, los copolímeros solubles en agua encuentran también aplicación en la denominada agua represada. En este caso, se trata de la disminución de la permeabilidad del agua en el horizonte que conduce petróleo o bien gas natural y agua en la zona próxima al sondeo. El uso de polímeros en agua represada conduce, por lo tanto, a la disminución o al ajuste de afluencias de agua a un sondeo de producción.

25 A menudo existe agua en forma de disolución salina en la misma formación que el petróleo o gas natural. La obtención de petróleo o de gas natural conlleva, por lo tanto, la obtención de agua en una cantidad tal que supone considerables problemas. Esta provoca directa o indirectamente, el depósito de sales en la vecindad del sondeo o en el propio sondeo, aumenta considerablemente la corrosión de todas las partes metálicas subterráneas o a cielo abierto, aumenta sin provecho las cantidades de los líquidos bombeados, transferidos y almacenados y crea con el aceite emulsiones que son difíciles de disgregar a cielo abierto y que, bajo tierra, forman bloqueos en las cavidades de la formación.
30

35 Conforme al estado conocido de la técnica se han propuesto y realizado numerosos procedimientos que están previstos para disminuir las afluencias de agua en los sondeos para la obtención de petróleo o gas natural. A menudo, consisten en incorporar en la formación entre el agua y el sondeo o entre el agua y el petróleo o gas natural una barrera impenetrable. Los agentes habitualmente incorporados bloquean casi la misma cantidad de petróleo o gas natural que de agua. Los componentes de este bloqueo pueden ser: cemento, resinas, suspensiones de partes sólidas, parafinas o polímeros solubles en agua que son reticulados mediante la incorporación de los denominados reticulantes (cross-linker) en los yacimientos.

40 A menudo se utilizan polímeros que son incorporados en disolución en el medio poroso, son adsorbidos a la superficie del sólido y penetran en el espacio de los poros de modo que se adecuan para reducir las afluencias de agua mediante rozamiento. A diferencia de ello, los fluidos no acuosos tales como petróleo o, sobre todo, gas natural, atraviesan las macromoléculas absorbidas que adoptan ahora un volumen despreciable en la pared y, de esta forma, dejan libre por completo el paso.
45

A partir del documento US-4 095 651 se conoce el uso de poliacrilamidas hidrolizadas. Sin embargo, se ha demostrado que este tipo de polímero es principalmente eficaz frente al agua con un bajo contenido en sales y es degradado por parte del agua con un mayor contenido en sales. A temperaturas más elevadas, estos polímeros tienden, en presencia de iones polivalentes, a la formación de precipitados que pueden obstruir los poros de la formación rocosa.
50

A partir del documento US-4 718 491 se conoce el uso de polisacáridos. Estos compuestos, que son difícilmente inyectables en el espacio de los poros, determinan ciertamente un retardo o disminución de la afluencia de agua, pero sólo permiten una degradación incompleta de los yacimientos existentes o bien pierden su efecto a temperaturas elevadas.
55

A partir del documento US-4 842 071 se conoce el uso de polímeros o co-polímeros de acrilamida no hidrolizados, los cuales son hidrolizados mediante incorporación posterior de una disolución acuosa de carácter básico. Este procedimiento posee inconvenientes en relación con una complejidad de trabajo adicional debido a la incorporación

de una disolución adicional, así como a la problemática de conseguir la disolución inyectada del polímero mediante la adición de la disolución de carácter básico y en relación con una propensión a la corrosión incrementada de los aparatos empleados. Además, la actividad de la disolución polímera sólo se da, en el caso de la reacción lograda, con la disolución acuosa de carácter básico, determinándose el grado de actividad por el grado de reacción.

5 Un inconveniente esencial de los polímeros sintéticos hasta ahora conocidos es su estabilidad frente a la degradación biológica. Disposiciones medioambientales estatales requieren a menudo un grado mínimo de biodegradabilidad para los coadyuvantes utilizados en la obtención del petróleo cuando su uso deba ser admitido.

10 A partir del documento DE-A-199 26 355 se conocen copolímeros que contienen 5 a 95% en peso de unidades estructurales de acrilamidossulfonatos, 1 a 95% en peso de unidades estructurales de ácido vinilfosfónico, 1 a 95% en peso de unidades estructurales de un monómero catiónico nitrogenado así como, eventualmente, además derivados del ácido acrílico y N-vinilamidas. La biodegradabilidad de los compuestos documentados en dicho documento a modo de ejemplo es, sin embargo, insuficiente.

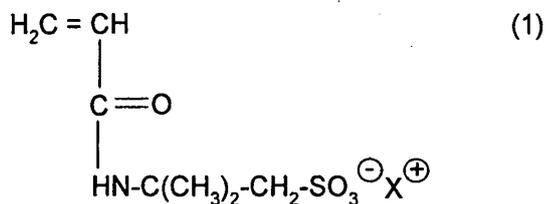
15 El documento WO 2008019987 describe el uso de polímeros de injerto solubles en agua sobre una base de poliamida que se preparan mediante polimerización de monómeros etilénicamente insaturados y que encuentran uso como aditivos en aplicaciones de la química de la construcción y en la explotación, extracción y compleción de yacimientos de petróleo y gas natural subterráneos.

20 La misión de la invención era, por lo tanto, habilitar copolímeros sintéticos que pudieran emplearse tanto en la exploración, es decir, en los fluidos de perforación y en la cementación, como también en los sondeos de producción. Deben ser eficaces reductores de la pérdida de agua y adecuarse para el agua represada. Frente a los copolímeros del estado conocido de la técnica, deben distinguirse por una degradabilidad biológica mejorada.

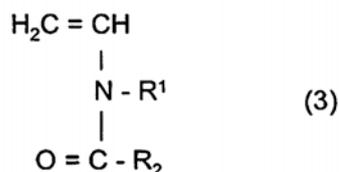
25 Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que polímeros mixtos que contienen unidades estructurales de ácido acrilamido-N-metilenpropenilsulfónico o sus derivados, vinilamidas y/o ácido acrílico o sus derivados, pueden mejorarse considerablemente en cuanto a su biodegradabilidad mediante la incorporación de ácido vinilfosfónico o sus sales en el polímero mixto frente a los polímeros del estado conocido de la técnica. Polímeros mixtos de este tipo posibilitan formular lodos de cementación con una baja pérdida de agua. Además, estos aditivos presentan extraordinarias propiedades como fluido de perforación. Además, están en condiciones de reducir selectivamente la permeabilidad del agua en el horizonte que conduce gas natural o bien petróleo y agua en la medida en que son adecuados para el agua represada.

30 Objeto de la invención es, por lo tanto, el uso de ácido vinilfosfónico o una sal del mismo como monómero en una cantidad de 0,5 a 25% en peso, referido al peso del polímero mixto, para mejorar la biodegradabilidad de polímeros mixtos que fueron obtenidos mediante copolimerización en los radicales de los compuestos de las fórmulas (1), (3), (4), (5) y ácido vinilfosfónico o sus sales, y de 75 a 99,5% en peso, referido al peso del polímero mixto, de monómeros elegidos del grupo consistente en compuestos de la fórmula (1)

40



fórmula (3)



en donde R¹ y R², independientemente uno de otro, significan hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

45 fórmula (4)

C₁ a C₄, incorporando por polimerización en el polímero mixto ácido vinilfosfónico o una sal del mismo en una cantidad de 0,5 a 25% en peso, referido al peso del polímero mixto.

5 Cloruro de dialquildimetilamonio está contenido en todas las formas de realización de la invención en una cantidad de preferiblemente menos de 1% en peso, en particular de 0,001 a 1% en peso, en especial de 0,001 a 0,1% en peso. De manera particularmente preferida, falta por completo.

10 En todas las formas de realización de la invención, la proporción en peso del ácido vinilfosfónico o sus sales se encuentra preferiblemente en 0,8 a 2,2 en particular en 1 a 2% en peso, en cada caso referido al peso total de todos los monómeros del polímero mixto. Como sales del ácido vinilfosfónico entran en consideración, preferiblemente, sus sales de metales alcalinos o de amonio.

15 En todas las formas de realización de la invención, la proporción en peso de los monómeros de las fórmulas (1), (3), (4) y (5) se encuentra preferiblemente en 97,8 a 99,2, en particular en 98 a 99% en peso, en cada caso referido al peso total de todos los monómeros del polímero mixto.

20 En una forma de realización preferida, la proporción de unidades estructurales derivadas de compuestos de la fórmula (1) asciende, en todas las formas de realización de la invención, hasta 95% en peso, preferiblemente de 60 a 90, en particular de 70 a 85% en peso.

La proporción de unidades estructurales derivadas de compuestos de la fórmula (3) se encuentra preferiblemente en 1 a 10, en particular en 2 a 8, en especial en 3 a 7% en peso.

25 La proporción de unidades estructurales derivadas de compuestos de la fórmula (4) se encuentra preferiblemente en 1 a 10, en particular en 2 a 8, en especial en 3 a 7% en peso.

30 La proporción de unidades estructurales derivadas de compuestos de la fórmula (5) se encuentra preferiblemente en 1,5 a 25, en particular en 2 a 23% en peso. La fórmula (5) representa preferiblemente ácido acrílico y/o acrilamida. Si la fórmula (5) representa sólo acrilamida, entonces la proporción asciende preferiblemente a 1,5 hasta 25, en particular a 2 hasta 23% en peso. Si la fórmula (5) representa ácido acrílico y acrilamida, entonces la proporción de ácido acrílico asciende preferiblemente a 0,5 hasta 5% en peso, en particular a 2 hasta 4% en peso, y la proporción de acrilamida asciende preferiblemente a 20 hasta 25, en particular a 21 hasta 24% en peso.

35 La secuencia de las unidades monómeras en polímeros mixtos es arbitraria. Se puede tratar tanto de polímeros estadísticos como también de polímeros de bloques.

Los pesos moleculares (media aritmética) de los polímeros mixtos de acuerdo con la invención ascienden preferiblemente a 50.000 hasta 3.000.000 g/mol, en particular se emplean productos de 200.000 a 1.000.000 g/mol.

40 Como indicador del peso molecular sirven la viscosidad relativa o el valor k. Para la determinación del valor k, el polímero mixto se disuelve en una determinada concentración (la mayoría de las veces 0,5%) y mediante el viscosímetro capilar de Ubbelohde se determina el tiempo de flujo a 25°C. Este valor proporciona la viscosidad absoluta de la disolución (η_c). La viscosidad absoluta del disolvente es η_0 . La relación de las dos viscosidades absolutas proporciona la viscosidad relativa

$$z = \frac{\eta_c}{\eta_0}$$

45 A partir de las viscosidades relativas en función de la concentración puede determinarse el valor k mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Lg } z = \left(\frac{75 \cdot k^2}{1 + 1.5 \text{ kc}} + k \right) c$$

50 Los polímeros mixtos de acuerdo con la invención se pueden preparar mediante copolimerización de compuestos de las fórmulas (1), (2) y (3), (4) así como (5) en las relaciones en peso indicadas.

Los polímeros mixtos de acuerdo con la invención pueden prepararse según los procedimientos de polimerización habituales tales como polimerización en disolución, polimerización en masa, polimerización en emulsión, polimerización en emulsión inversa, polimerización por precipitación, polimerización en gel. Preferiblemente, son el

producto de una copolimerización en los radicales de los compuestos de las fórmulas (1), (2), (3), (4) y (5).

Preferiblemente, la polimerización se realiza como polimerización en disolución en agua y como polimerización por precipitación.

5 En el caso de llevar a cabo la copolimerización en un disolvente orgánico miscible con agua, se trabaja bajo las condiciones de la polimerización por precipitación. En este caso, el polímero mixto precipita directamente en forma sólida y puede aislarse mediante separación por destilación del disolvente o filtración con succión y secado.

10 En calidad de disolventes orgánicos miscibles en agua, que son aquí adecuados, entran en consideración, en particular, alcoholes solubles en agua, a saber aquellos con 1 a 4 átomos de C tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol n-, sec- e iso-butanol, pero preferiblemente terc-butanol.

15 El contenido en agua de los alcoholes inferiores empleados en este caso como disolventes no debería rebasar el 6% en peso, dado que de lo contrario puede manifestarse una formación de grumos durante la polimerización. Preferiblemente, se trabaja con un contenido en agua de 0 a 3% en peso.

20 La cantidad del disolvente a emplear se orienta, hasta un determinado grado, en función del tipo de los comonómeros empleados. Por norma general, por cada 100 g de monómeros totales se emplean 200 a 1000 g del disolvente.

25 En la realización de la polimerización en emulsión inversa, la disolución de monómeros acuosa se emulsiona, de manera conocida, en un disolvente orgánico no miscible con agua tal como ciclohexano, tolueno, xileno, heptano o fracciones de bencina de alto punto de ebullición bajo la adición de 0,5 a 8% en peso, preferiblemente 1 a 4% en peso de emulsionantes conocidos del tipo de agua en aceite y se polimeriza con iniciadores formadores de radicales, habituales. En el caso de este procedimiento se polimerizan monómeros solubles en agua o mezclas de los mismos al calor para formar polímeros mixtos de elevado peso molecular, emulsionando primeramente los monómeros o disoluciones acuosas de los mismos, bajo adición de emulsionantes de agua en aceite en un disolvente orgánico no miscible con agua y que forma la fase continua, y esta emulsión se calienta en presencia de iniciadores en los radicales. Los comonómeros a emplear pueden emulsionarse como tales en el disolvente orgánico no miscible con agua, o pueden emplearse en forma de una disolución acuosa que contiene entre 100 y 5% en peso de comonómeros y 0 a 95% en peso de agua, siendo la composición de la disolución acuosa una cuestión de la solubilidad de los comonómeros en agua y de la temperatura de polimerización prevista. La relación en peso entre agua y la fase de monómeros puede variar dentro de amplios límites y, por norma general, se encuentra en 70:30 a 30:70.

40 Con el fin de emulsionar la fase de monómeros en el disolvente orgánico no miscible con agua para formar una emulsión de agua en aceite, se agregan a las mezclas 0,1 a 10 por ciento en peso, referido a la fase oleosa, de un emulsionante de agua en aceite. Preferiblemente, se utilizan emulsionantes que presentan un valor HLB relativamente bajo. Como fase en aceite puede emplearse, en principio, todo líquido insoluble en agua inerte, es decir, en principio todo disolvente orgánico hidrófobo. Por lo general, se utilizan hidrocarburos, cuyo punto de ebullición se encuentra en el intervalo de 120 a 350°C. Estos hidrocarburos pueden ser hidrocarburos de parafina saturados, lineales o ramificados tal como se presentan predominantemente en fracciones del petróleo, pudiendo contener estos también las porciones habituales de hidrocarburos de nafteno. Sin embargo, también pueden emplearse hidrocarburos aromáticos tales como, por ejemplo, tolueno o xileno, así como las mezclas de los hidrocarburos arriba mencionados como fase en aceite. Preferiblemente, se utiliza una mezcla a base de hidrocarburos de parafina normal y de iso-parafina que contienen hasta 20% en peso de naftenos.

50 Polímeros mixtos con un grado de polimerización particularmente elevado en las cadenas principales se obtienen llevando a cabo la polimerización en disolución acuosa según el procedimiento de la denominada polimerización en gel. En este caso, se obtienen disoluciones de los comonómeros acuosas al 15 al 60% con catalizadores adecuados conocidos sin una mezcladura a fondo mecánica, aprovechando el efecto de Trommsdorff-Norrish.

55 Mediante calentamiento posterior de los geles de polimerizado obtenidos en la polimerización en gel en el intervalo de temperaturas de 50 a 130 °C, preferiblemente 70 a 100 °C, pueden todavía mejorarse las propiedades cualitativas de los polímeros.

Los polímeros mixtos preparados de este modo y presentes en forma de jaleas acuosas pueden, después del desmenuzamiento mecánico con aparatos adecuados, disolverse directamente en agua y pasar a emplearse. Sin

embargo, también pueden obtenerse en forma sólida después de eliminar el agua mediante procesos de secado conocidos y disolverse de nuevo en agua sólo en el caso de su utilización.

5 La reacción de polimerización se lleva a cabo en el intervalo de temperaturas entre -60°C y 200°C , preferiblemente entre 10 y 120°C , pudiendo trabajarse tanto bajo presión normal como también a presión elevada. Por norma general, la polimerización se lleva a cabo en una atmósfera de gas protector, preferiblemente bajo nitrógeno.

10 Para desencadenar la polimerización puede recurrirse a radiación electromagnética o corpuscular rica en energía o a los iniciadores de la polimerización químicos habituales, p. ej. peróxidos orgánicos tales como peróxido de benceno, hidropéroxido de terc.-butilo, peróxido de metiletilcetona, hidropéroxido de cumol, compuestos azo tales como azodiisobutironitrilo o dihidrocloruro de 2'-azo-bis-(2-amidinopropano), así como a compuestos peroxi inorgánicos tales como $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ o $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ o H_2O_2 , eventualmente en combinación con agentes reductores tales como hidrógeno-sulfito de sodio y sulfato de hierro-II o sistemas redox que, en calidad de componente reductor, contienen un ácido sulfínico alifático y aromático tal como ácido bencenosulfínico y ácido toluenosulfínico o derivados de estos ácidos tales como, p. ej. aductos de Mannich a base de ácido sulfínico, aldehídos y compuestos amino. Por cada 100 g de monómeros totales se emplean, por norma general, 0,03 a 2 g del iniciador de la polimerización.

20 Se conoce, además añadir a las tandas de polimerización pequeñas cantidades de los denominados moderadores que armonizan el transcurso de la reacción debido a que aplanan el diagrama velocidad de la reacción – tiempo. Con ello, conducen a una mejora de la reproducibilidad de la reacción y, con ello, posibilitan preparar productos unitarios con desviaciones en la calidad extremadamente pequeñas. Ejemplos de moderadores adecuados de este tipo son nitrilo-tris-propionilamida, monoalquilaminas, dialquilaminas o trialquilaminas tales como, p. ej., dibutilamina. También en la preparación de los copolímeros de acuerdo con la invención pueden utilizarse ventajosamente este tipo de moderadores.

25 Además, a las tandas de polimerización pueden añadirse los así denominados reguladores, que son compuestos que afectan al peso molecular de los polímeros preparados. Reguladores conocidos utilizables son, p. ej., alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol y alcoholes amílicos, alquilmercaptanos tales como, p. ej., dodecilmercaptano y terc-dodecilmercaptano, tioglicolato de isoocitilo y algunos compuestos halogenados tales como p. ej. tetracloruro de carbono, cloroformo y cloruro de metileno.

Los polímeros mixtos de acuerdo con la invención son extraordinariamente adecuados como coadyuvantes en los fluidos de perforación.

35 Su degradabilidad biológica es considerablemente superior a la de los polímeros mixtos del estado conocido de la técnica.

40 Para la formulación de fluidos de perforación acuosos, los polímeros mixtos de acuerdo con la invención se emplean preferiblemente en concentraciones de $0,5$ a 40 kg/m^3 , en particular de 3 a 30 kg/m^3 . Los fluidos de perforación acuosos contienen además, bentonitas para el aumento de la viscosidad y la estanqueización de formaciones sondeadas. Para el aumento de la densidad de los lodos de perforación se añaden barita, greda y óxidos de hierro.

45 Bentonita, barita, greda y óxido de hierro pueden añadirse a los fluidos de perforación solos o en las más diversas relaciones de mezcla, pudiendo mantenerse las propiedades reológicas de los cementos de sondeo. Si se añaden los polímeros mixtos de acuerdo con la invención a lodos de cementación de sondeos profundos habituales que contienen preferiblemente 30-65% en peso, en particular 35-55% en peso de agua, referido al cemento seco empleado, entonces se obtienen lodos de cementación con propiedades de flujo y de fraguado considerablemente mejoradas y con una escasa pérdida de agua.

50 En este caso, los polímeros mixtos de acuerdo con la invención se añaden preferiblemente en cantidades de 0,1-2,0% en peso referido al cemento empleado, a lodos de cementación de composición habitual que, referido, p. ej. al cemento para sondeos profundos "Class G" contienen, p. ej., 44% en peso de agua, 0,1-2,0% en peso de un dispersante usual en el comercio para el cemento de sondeos profundos así como, eventualmente, retardadores o aceleradores y otros aditivos. En función de los requisitos, el lodo de cementación puede mezclarse hasta la saturación, en lugar de con agua, p. ej., también con agua marina sintética o con disoluciones de NaCl de diferente densidad.

La calidad de los lodos de cementación producidos de esta forma con los polímeros mixtos de acuerdo con la invención se valora conforme a la especificación del API 10. Resultan lodos de cementación con una viscosidad

plástica ventajosamente baja, escasa pérdida de agua y tiempo de fraguado regulable conforme a los requisitos en un intervalo de temperaturas de 60-200°C.

5 Los polímeros mixtos de acuerdo con la invención se emplean, además, preferiblemente para disminuir o ajustar por completo el flujo de agua en el caso de sondeos en piedra arenisca, roca carbonatada o roca de silicato.

10 Mediante una modificación de los polímeros mixtos empleados puede adaptarse la capacidad de absorción del polímero mixto al tipo de roca presente. Mediante una así denominada modificación aniónica de los polímeros mixtos empleados se puede mejorar la absorción de rocas con contenido en carbonatos. Una modificación aniónica se alcanza habitualmente mediante una proporción de unidades estructurales de la fórmula (1) y, en particular, de la fórmula (2) en polímeros mixtos.

15 Mediante una así denominada modificación catiónica de los polímeros mixtos empleados se puede mejorar la absorción a rocas con contenido en silicatos. Una modificación catiónica se alcanza habitualmente mediante una proporción de unidades estructurales de las fórmulas (3) o (4).

20 Los polímeros mixtos de acuerdo con la invención contienen tanto unidades estructurales de las fórmulas (1) y (2) como también de las fórmulas (3) o (4). Por consiguiente, reducen la permeabilidad relativa del agua mediante adsorción mejorada a rocas con contenido en carbonatos y rocas con contenido en silicatos, así como a las formas mixtas que se presentan a menudo.

25 Para líquidos de completación y de reacondicionamiento se utilizan, p. ej., disoluciones de CaCl₂ (máx. 1,40 g/cm³), CaBr₂ (máx. 1,71 g/cm³) o CaCl₂/CaBr₂ (máx. 1,81 g/cm³), que deben presentar también a temperaturas elevadas una baja pérdida de agua.

La preparación y aplicación de los polímeros mixtos de acuerdo con la invención se explica mediante los siguientes Ejemplos.

30 Ejemplos

Tabla 1: Composición de los polímeros mixtos en % en peso

Polímero mixto	AMPS	VPS	NVA	NVP	AS	AA
1	84	1,9	4,7	4,7	0	4,7
2*	72,5	1,2	1,4	0	2,5	22,4
3*	74,8	1,5	1,1	0	0	22,6
V1	85	0	5	5	0	0
V2	73,3	0	1,5	0	2,6	22,6
V3	76,0	0	1,1	0	0	22,9

35 *: no de acuerdo con la invención

AMPS® = ácido acrilamidopropenilsulfónico

VPS = ácido vinilfosfónico

NVA = N-vinilformamida

NVP = N-vinilpirrolidona

40 AS = ácido acrílico

AA = acrilamida

Tabla 2: Biodegradabilidad según OECD 306; en %

Polímero mixto	Días			
	7	14	21	28
1	3,3	0,7	12,2	27,2
2*	0	13	17	35
3*	0	7	20	22
V1	4	7	7	3
V2	2	5	6	4
V3	3	3	4	5

45 *: no de acuerdo con la invención

