

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 061**

51 Int. Cl.:

**C04B 26/06** (2006.01)

**C08L 3/00** (2006.01)

**C08L 33/26** (2006.01)

**C08F 220/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.05.2016 PCT/EP2016/062289**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2016 WO16202582**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2016 E 16726558 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 3310736**

54 Título: **Polímeros solubles en agua o hinchables en agua como agentes de reducción de la pérdida de agua en pastas crudas de cemento**

30 Prioridad:

**17.06.2015 EP 15001797**

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

**27.06.2019**

73 Titular/es:

**CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)  
Rothausstrasse 61  
4132 Muttenz, CH**

72 Inventor/es:

**FISCHER, DIRK;  
KAYSER, CHRISTOPH;  
DIEMEL, CLAUDIA;  
TONHAUSER, JÜRGEN y  
SCHÄFER, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 718 061 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

Polímeros solubles en agua o hinchables en agua como agentes de reducción de la pérdida de agua en pastas crudas de cemento

5 La presente invención se refiere a polímeros solubles en agua o hinchables en agua a base de ácido acril-, metacril- o etacrilamidoalquilsulfónico o sus sales y acrilato, metacrilato o etacrilato de carboxialquilo u oligómeros de estos compuestos carboxi, y acrilamidas o alquilacrilamidas, a un procedimiento para la preparación de estos polímeros y su uso como agentes de reducción de la pérdida de agua en pastas crudas de cemento para la cementación de pozos profundos para la reducción de la pérdida de agua en la pared del pozo (aditivo de control de la pérdida de fluido, *Fluid Loss Additive*).

10 En pozos profundos para explotar yacimientos de petróleo y gas natural se conoce desde hace tiempo el uso de pastas crudas de cemento. Después de que el pozo haya alcanzado una profundidad determinada se introducen los denominados tubos de revestimiento en el pozo. Con este fin se tienen que fijar los tubos de revestimiento, es decir, en el espacio hueco entre la roca y los tubos de revestimiento se bombea una pasta cruda de cemento, que se endurece hasta formar una piedra sólida. La pasta de cemento endurecida que se forma debe ser impermeable para gases y líquidos para que no pueda fluir gas y/o aceite desde la piedra de soporte a otras secciones o hasta la superficie. A la pasta cruda de cemento que se va a bombear se plantean exigencias elevadas. Debe poderse bombear bien, es decir, en la medida de lo posible ser de baja viscosidad y, a pesar de esto, no mostrar segregación alguna. La cesión de agua de la pasta cruda de cemento a la piedra porosa durante el proceso de bombeo debe ser baja para que en la pared del pozo no se formen tortas de filtro gruesas, que aumentarían la presión de bombeo, a causa del estrechamiento del espacio anular, tan intensamente que se rompería la piedra porosa. Además, la pasta cruda de cemento en caso de una cesión demasiado elevada de agua no fraguaría de manera óptima y se haría permeable para gas y aceite. Por otro lado, el revestimiento de cemento que se forma en el espacio anular debe conseguir lo más rápidamente posible una resistencia suficiente y durante el fraguado no debe aparecer contracción alguna que conduzca a canales de flujo para gas, aceite y agua. Un ajuste óptimo de las propiedades de la pasta cruda de cemento es posible solo mediante aditivos. Los aditivos más importantes son retardadores, aceleradores, dispersadores y agentes de reducción de la pérdida de agua.

30 Como agentes de reducción de la pérdida de agua eficaces de pastas crudas de cemento y yeso se emplean en la práctica los más diversos polímeros, polímeros mixtos y combinaciones de los mismos. Los primeros productos eficaces, que se siguen empleando incluso actualmente, fueron éteres de celulosa a base de hidroxietilcelulosa y carboximetilhidroxi-etilcelulosa. Los mismos pierden a causa de inestabilidad térmica a temperaturas del pozo por encima de 100 °C (212 °F) su eficiencia. Si la temperatura aumenta a aproximadamente de 120 °C a 150 °C, comienza la descomposición térmica de estas sustancias biolíticas. Como consecuencia se desarrollaron muchos polímeros estabilizados frente a temperatura completamente sintéticos distintos y se emplean aun actualmente a las diferentes temperaturas y salinidades de la pasta cruda de cemento.

35 Los polímeros como agentes de adición para la reducción de la pérdida de agua de pastas crudas de cemento se conocen bien en la bibliografía, existiendo en muchos una actividad muy limitada en el intervalo de temperatura entre 30 °C (86 °F) y 200 °C (392 °F).

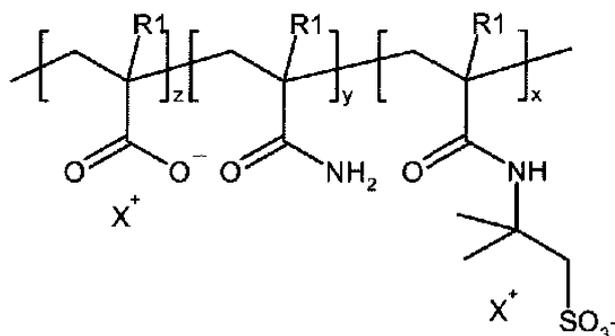
40 La patente estadounidense US-2614998 describe el uso de poli-acrilamida parcialmente hidrolizada (poli-acrilamida-co-ácido acrílico) como polímero de reducción de la pérdida de agua. Estos polímeros pueden conducir, no obstante, a retrasos grandes en cuanto al tiempo de fraguado de cemento y muestran solo una eficacia reducida a altas temperaturas.

En las patentes estadounidenses US-2865876, US-2905565 y US-3052628 se describe el uso de polímeros sulfonados como aditivos. Los polímeros y copolímeros descritos en estas patentes se diferencian en la composición claramente del copolímero según la invención y no han alcanzado ningún tipo de importancia técnica.

45 La patente estadounidense US-5472051 describe copolímeros de acriloldimetiltaurato y ácido acrílico con pesos moleculares menores de 5000 g/mol. No obstante, estos polímeros pueden conducir a grandes retrasos en cuanto al tiempo de fraguado del cemento y muestran, a causa del peso molecular, grandes pérdidas de agua a altas temperaturas.

50 La patente WO-99026991 y la patente europea EP-1045869 enseñan copolímeros de acriloldimetiltaurato y acrilamida, no obstante, estos polímeros en la comparación directa con los copolímeros según la invención muestran peores propiedades en cuanto a la técnica de aplicación por debajo de una temperatura de 50 °C (122 °F) (ejemplo comparativo 1).

55 La patente estadounidense US-4015991 describe un polímero preparado mediante la polimerización de acriloldimetiltaurato y acrilamida en agua, debiendo saponificarse posteriormente al menos el 20 % de las unidades de acrilamida hasta dar ácido acrílico o una sal del ácido acrílico. El copolímero descrito en los ejemplos de la patente estadounidense US-4015991 se ha producido mediante la polimerización de 116,4 g (0,56 mol) de acriloldimetiltaurato y 14,7 g (0,207 mol) de acrilamida en agua. Después de que se haya hidrolizado al menos el 20 % de las unidades de acrilamida hasta dar ácido acrílico, la patente estadounidense US-4015991 reivindica el siguiente copolímero:



en el que

x es el 73,8 % en moles

y como máximo es el 21,8 % en moles

5 z dependiendo de y es al menos el 4,4 % en moles.

No obstante, la desventaja de este polímero es una influencia indeseada en las propiedades del cemento (reducción de la resistencia de la pasta de cemento endurecida) y el efecto de retardo sobre la consolidación del cemento. Otro problema es el limitado intervalo de temperatura para la aplicación como polímero de reducción de la pérdida de agua. A 176,7 °C (350 °F) está demostrado (ejemplos comparativos 5 y 6) que no es activo. En la patente estadounidense US-4015991 se ha mostrado que mediante la polimerización acuosa de acriloldimetiltaurato y acrilamida sin etapa de saponificación no se puede preparar ningún copolímero adecuado en cuanto a la técnica de aplicación.

La patente europea EP-0116671 describe la incorporación del 5-60 % en peso de vinilamidas (por ejemplo N-vinilmetilacetamida) en polímeros que contienen acriloldimetiltaurato. Por ello se ha podido ampliar sustancialmente el intervalo de alta temperatura de la aplicación. No obstante, estos polímeros muestran peores propiedades en cuanto a la técnica de aplicación a temperaturas por debajo de una temperatura de 50 °C (122 °F).

La patente estadounidense US-5025040 describe copolímeros de acriloldimetiltaurato, acrilamida y al menos el 20 % de N-vinilimidazol.

La patente estadounidense US-4931489 describe copolímeros de acrilamidas sustituidas y N-vinilimidazoles sin el uso de acriloldimetiltaurato.

20 La patente europea EP-0217608, la patente estadounidense US-4555269 y la patente europea EP-0157055 describen un copolímero de acriloldimetiltaurato y dimetilacrilamida en una relación molar de 1:4 a 4:1 como aditivo de control de la pérdida de fluido para pastas crudas de cemento que contienen sal (aproximadamente el 10 % en peso) y el uso de acriloldimetiltaurato y ácido acrílico en una relación molar de 1:4 a 4:1 para el mismo fin.

Ya se conocen polímeros a base de acriloldimetiltaurato o sus sales.

25 Hasta ahora no se ha descrito una solución satisfactoria en cuanto a la técnica de aplicación para un intervalo de temperatura entre 30 °C (86 °F) y 200 °C (392 °F) a base de los monómeros descritos en la patente estadounidense US-4015991.

Así mismo se conocen polímeros a base de acriloldimetiltaurato, ácido acrílico y acrilamida:

30 en la patente europea EP-0244981 se describen polímeros a base de acriloldimetiltaurato, ácido acrílico y acrilamida como formulación de sellado repelente de suciedad. Estos polímeros se preparan mediante polimerización por radicales de los monómeros en medio acuoso. Está demostrado que los polímeros preparados según los Ejemplos 1-8 en la patente europea EP-0244981 a causa de la arquitectura de su polímero (ejemplos comparativos 2, 3 y 4) no causan reducción alguna de la pérdida de agua cuando se emplean como aditivo en pastas crudas de cemento.

35 Los polímeros a base de sulfonatos y acrilamida se aplican según la patente estadounidense US-4800071 como coadyuvantes de filtración para retirar sales de calcio poco solubles de soluciones acuosas de ácido fosfórico. No se describe un uso de estos polímeros como agentes de reducción de la pérdida de agua en pastas crudas de cemento para la cementación de pozos profundos.

40 En la patente estadounidense US-4342653 se describen polímeros a base de acriloldimetiltaurato y acrilamida. Estos polímeros se usan como coadyuvantes de precipitación para dispersiones acuosas. Los coadyuvantes de precipitación descritos deberían presentar entre el 1 y el 35 % en moles de unidades repetitivas de acriloldimetiltaurato y una

viscosidad Brookfield de al menos  $2 \cdot 10^{-3}$  Pa·s. El ejemplo indicado en la patente estadounidense US-4342653 presenta una proporción de acrilamida del 94 % en moles. Una proporción molar tan elevada de acrilamida no conduce a ninguna reducción de la pérdida de agua en pastas crudas de cemento.

5 En la patente japonesa JP-11310751 se describen polímeros a base del 10-90 % en moles de acrilodimetiltaurato, el 0-90 % en moles de acrilamidas y el 0-30 % en moles de otros monómeros copolimerizables, que son adecuados para revestimientos de papel, adhesivos y adhesivos basados en emulsión. Estos polímeros se preparan mediante la polimerización por radicales de los monómeros en medio acuoso. Los polímeros preparados según el procedimiento en la patente japonesa JP-11310751 a causa de la arquitectura de su polímero no causan ninguna reducción de la pérdida de agua cuando se emplean como aditivo en pastas crudas de cemento.

10 En la patente japonesa JP-63060240 se describen polímeros a base de acrilodimetiltaurato, acrilamidas y acrilato de sodio que se usan como agentes de precipitación en suspensiones de oro o geles para la separación de oro. El polímero mencionado en el ejemplo contiene el 13,3 % en moles de AMPS, el 13,3 % en moles de acrilato de sodio y el 73,4 % en moles de acrilamida y se ha preparado con ayuda de una polimerización por radicales acuosa. La desventaja de estos polímeros, no obstante, es una influencia indeseada sobre las propiedades del cemento (reducción de la resistencia de la pasta de cemento endurecida) y el efecto de retraso sobre la consolidación del cemento. El polímero como aditivo en pastas crudas de cemento tampoco muestra ningún efecto que contribuya a la reducción de la pérdida de agua en pastas crudas de cemento.

15 Como aditivos como agentes de reducción de la pérdida de agua en pastas crudas de cemento para la cementación de pozos profundos se usan en el mercado acrilodimetiltaurato y sus copolímeros (por ejemplo HOSTAMER® 4707 de Clariant). Sin embargo, los mismos a su vez tienen la desventaja de que por debajo de una temperatura de 180 °C (356 °F) conducen a un aumento de la pérdida de agua.

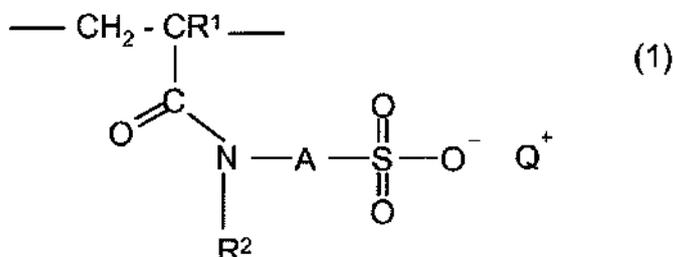
20 La pluralidad de polímeros desarrollados para la reducción de la cesión de agua evidencia que siempre es problemático formular una pasta cruda de cemento óptima en cuanto a la técnica de aplicación para un intervalo de temperaturas entre 30 °C (86 °F) y 200 °C (392 °F). A este respecto ejerce una influencia sustancial sobre su idoneidad la temperatura de la sección del pozo que se prepara para la cementación. Los polímeros ajustados para diferentes temperaturas representan grandes problemas logísticos, debido a que siempre se tiene que mantener una reserva determinada de varios polímeros de reducción de la pérdida de agua en lugares dispersados a nivel mundial.

25 Por tanto, el objetivo de la presente invención era facilitar sustancias con cuya ayuda se pudiese conseguir un control mejorado de la pérdida de líquido en las pastas crudas de cemento para la cementación de pozos profundos a temperaturas entre 80 °F y 300 °F.

30 Ahora se ha encontrado sorprendentemente que se pueden conseguir las propiedades requeridas en cuanto a la técnica de aplicación mediante la copolimerización de ácido acril-, metacril- o etacrilamidoalquilsulfónico o sus sales y con acrilato, metacrilato o etacrilato de carboxialquilo u oligómeros de estos compuestos carboxi y con acrilamidas o alquilacrilamidas cuando se modifica el procedimiento de polimerización y se prescinde de la posterior saponificación y se prepara, por tanto, un nuevo polímero no descrito hasta la fecha. Además, este polímero por debajo de 50 °C no tiene propiedades de retraso del fraguado.

35 Son objeto de la presente invención polímeros solubles en agua o hinchables en agua con un valor de k de 100 a 300, medido en solución al 0,5 % en peso en agua destilada, que contienen

a) el 25-35 % en moles de una o varias unidades estructurales repetitivas de la fórmula (1)



40

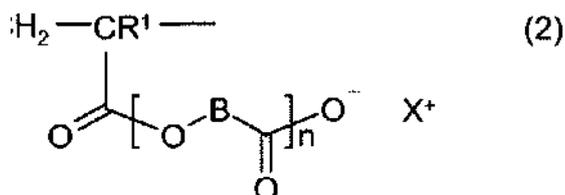
en la que

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> representan hidrógeno, metilo o etilo,

A representa alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado y

5 Q<sup>+</sup> se refiere a H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, 1/2 Ca<sup>++</sup>, 1/2 Mg<sup>++</sup>, 1/2 Zn<sup>++</sup>, 1/3 Al<sup>+++</sup>, iones amonio orgánicos de la fórmula [HNR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>]<sup>+</sup>, en la que R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> pueden ser independientemente entre sí hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 22 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado, mono- o poliinsaturado con 2 a 22 átomos de carbono, un grupo alquilamidopropilo C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, un grupo mono-hidroxi alquilo lineal con 2 a 10 átomos de carbono o un grupo di-hidroxi alquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y en la que al menos uno de los restos R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> no es hidrógeno o se refiere a mezclas de estos iones,

b) del 3 a 8 % en moles de una o varias unidades estructurales repetitivas de la fórmula (2)



10 en la que

R<sup>1</sup> se refiere a hidrógeno, metilo o etilo,

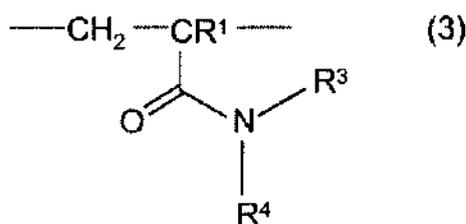
15 X<sup>+</sup> se refiere a H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, 1/2 Ca<sup>++</sup>, 1/2 Mg<sup>++</sup>, 1/2 Zn<sup>++</sup>, 1/3 Al<sup>+++</sup>, iones amonio orgánicos de la fórmula [HNR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>]<sup>+</sup>, en la que R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> pueden ser independientemente entre sí hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 22 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado, mono- o poliinsaturado con 2 a 22 átomos de carbono, un grupo alquilamidopropilo C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, un grupo mono-hidroxi alquilo lineal con 2 a 10 átomos de carbono o un grupo di-hidroxi alquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y en la que al menos uno de los restos R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> no es hidrógeno o se refiere a mezclas de estos iones,

B es un enlace químico o un grupo alqueno lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono y

20 n es un número entero de 0 a 5

y

c) del 57 al 72 % en moles de una o varias unidades estructurales repetitivas de la fórmula (3)



en la que

25 R<sup>1</sup> es hidrógeno, metilo o etilo y

R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente entre sí hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo o butilo.

Otro objeto de la invención es el uso de los polímeros según la invención como agentes de reducción de la pérdida de agua para formulaciones de cemento. Preferiblemente se emplean en formulaciones de cemento del 0,05 al 5 % en peso de los polímeros con respecto al peso de la formulación de cemento.

30 En un polímero según la invención pueden estar contenidas en cada caso distintas unidades estructurales de la fórmula (1) y/o de la fórmula (2) y/o de la fórmula (3). Un polímero según la invención puede contener por ejemplo varias unidades estructurales de la fórmula (1), que se diferencian entre sí por diferentes contraiones Q<sup>+</sup>. Un polímero según la invención puede contener por ejemplo también varias unidades estructurales de la fórmula (2), que se diferencian entre sí por diferentes contraiones X<sup>+</sup>. Un polímero según la invención puede contener por ejemplo también varias unidades estructurales de la fórmula (3), que se diferencian por diferentes restos R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>. Los restos R<sup>1</sup> en las

unidades estructurales de las fórmulas (1), (2) y (3) pueden ser idénticos o distintos en todas las unidades estructurales.

Los pesos moleculares promedio en peso de estos polímeros ascienden preferiblemente a de 300.000 a 5.000.000, preferiblemente de 500.000 a 4.000.000, en particular de 600.000 a 2.500.000 g/mol. Los pesos moleculares promedio en peso se pueden establecer con ayuda de la cromatografía de permeación en gel (GPC). La forma de proceder para la determinación del peso molecular promedio en peso con ayuda de la GPC está descrita en "Makromolekulare Chemie: Eine Einführung" de Bernd Tieke, Wiley-VCH, 2ª edición completamente revisada y ampliada (9 de septiembre de 2005) ISBN-10: 3527313796 extensamente en el capítulo 3. Los polímeros se midieron frente a un patrón de sulfonato de poliestireno.

- 5 Como indicador para el peso molecular sirven la viscosidad relativa o el valor de k. Para la determinación del valor de k se disuelve el copolímero en una concentración (del 0,5 % en peso) en agua destilada y se establece el tiempo de flujo de salida a 20 °C mediante el viscosímetro Ubbelohde. Este valor da la viscosidad absoluta de la solución ( $\eta_c$ ). La viscosidad absoluta del disolvente es ( $\eta_0$ ). La relación de las dos viscosidades absolutas da la viscosidad relativa:

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

- 15 A partir de la viscosidad relativa Z y la concentración C se puede establecer el valor de k mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Lg } z = \left( \frac{75 * k^2}{1 + 1,5kc} + k \right) * c$$

El valor de k de los polímeros según la invención asciende a de 100 a 300, preferiblemente de 150 a 270 y de forma especialmente preferente a de 180 a 250.

- 20 En las unidades estructurales de la fórmula (1), R<sup>1</sup> es preferiblemente hidrógeno o metilo y de forma particularmente preferente hidrógeno.

En las unidades estructurales de la fórmula (1), A es preferiblemente una unidad estructural de la fórmula -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.

- 25 Las unidades estructurales de la fórmula (1) preferiblemente se derivan de monómeros del grupo compuesto por aciloildimetiltaurato, aciloil-1,1-dimetil-2-metiltaurato, aciloiltaurato, aciloil-N-metiltaurato, preferiblemente aciloildimetiltaurato.

Preferiblemente, el grado de neutralización de las unidades estructurales de la fórmula (1) es del 50,0 al 100 % en moles, de forma particularmente preferente del 80,0 al 100 % en moles, de forma especialmente preferente del 90,0 al 100 % en moles y de forma extraordinariamente preferente del 95,0 al 100 % en moles.

- 30 En las unidades estructurales de la fórmula (1), Q en parte es igual H<sup>+</sup>, siempre que no exista una neutralización completa. Q<sup>+</sup> en caso de neutralización parcial o completa está seleccionado preferiblemente de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sub>2</sub><sup>+</sup> y Na<sup>+</sup> y mezclas de estos iones. De forma particularmente preferente, el contraión Q distinto de H<sup>+</sup> es NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

En las unidades estructurales de la fórmula (2), R<sup>1</sup> es preferiblemente hidrógeno o metilo y de forma particularmente preferente hidrógeno.

- 35 En las unidades estructurales de las fórmulas (2), B es preferiblemente un enlace químico o una unidad estructural de la fórmula -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.

En las unidades estructurales de la fórmula (2), n es preferiblemente de 0 a 5 y de forma especialmente preferente de 0 a 3 y de forma particularmente preferente 0 o 1.

- 40 Preferiblemente, la proporción de unidades estructurales de la fórmula (2), en donde n es igual a 0, dentro del componente b) de los polímeros según la invención es al menos el 70,0 % en moles, de forma particularmente preferente al menos el 80,0 % en moles, de forma especialmente preferente al menos el 90,0 % en moles, de forma extraordinariamente preferente al menos el 95,0 % en moles.

De forma particularmente preferente, en las unidades estructurales de la fórmula (2) B es un enlace químico o el grupo -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

- 45 En otra forma de realización preferente, en las unidades estructurales de la fórmula (2), B es un enlace químico o el

grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  y n es un número entero de 1 a 5 y preferiblemente de 1 a 3 y de forma particularmente preferente 1.

En las unidades estructurales de la fórmula (2), X en parte es igual a  $\text{H}^+$  siempre que no exista una neutralización completa. X en caso de neutralización parcial o completa está seleccionado preferiblemente de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}_2^+$  y  $\text{Na}^+$  y mezclas de estos iones. De forma particularmente preferente, el contraión X distinto de  $\text{H}^+$  es  $\text{NH}_4^+$ .

5 En otra forma de realización particularmente preferente de la invención,  $\text{X}^+$  se refiere a  $\text{H}^+$ .

En otra forma de realización particularmente preferente de la invención, los polímeros según la invención contienen varias unidades estructurales distintas de la fórmula (2), siendo en algunas unidades estructurales de la fórmula (2) el significado de los contraiones  $\text{X}^+$   $\text{H}^+$  y siendo en las otras unidades estructurales de la fórmula (2) el significado de los contraiones  $\text{X}^+$  uno distinto de  $\text{H}^+$  y preferiblemente  $\text{NH}_4^+$ .

10 En otra forma de realización particularmente preferente de la invención, los polímeros según la invención contienen varias unidades estructurales distintas de la fórmula (2) que se diferencian en  $\text{R}^1$ , b y/o n.

Estas unidades estructurales se derivan preferiblemente de monómeros del grupo compuesto por ácido metacrílico, ácido acrílico, carboxietilacrilato y oligómeros superiores de la fórmula (2), en donde n es un número entero de 2 o más. De forma particularmente preferente, las unidades estructurales se derivan de ácido metacrílico, ácido acrílico y carboxietilacrilato. Se prefieren en particular ácido metacrílico y ácido acrílico.

15

Las unidades estructurales de la fórmula (3) se derivan preferiblemente de monómeros del grupo compuesto por acrilamida, N-metilacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dietilmetacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-*terc*-butilacrilamida y N-butilacrilamida, preferiblemente acrilamida, metacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, isopropilacrilamida, de forma particularmente preferente acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, de forma particularmente preferente acrilamida.

20

En otra forma de realización de la invención, los polímeros según la invención contienen preferiblemente

a) del 27,5 al 32,5 % en moles de unidades estructurales de la fórmula (1),

b) del 4,5 al 7,5 % en moles de unidades estructurales de la fórmula (2) y

25 c) del 60 al 68 % en moles de unidades estructurales de la fórmula (3).

En otra forma de realización preferente de la invención, las unidades estructurales de la fórmula (1) se derivan de acriloldimetiltaurato, las de la fórmula (2) se derivan de ácido acrílico y las de la fórmula (3) se derivan de acrilamida.

Los polímeros según la invención particularmente preferentes contienen unidades estructurales de

a) del 25 al 35 % en moles de acriloldimetiltaurato y

30 b) del 3 al 8 % en moles de ácido acrílico y

c) del 57 al 72 % en moles de acrilamida.

Otra forma de realización de polímeros según la invención particularmente preferentes contiene unidades estructurales de

a) del 27,5 al 32,5 % en moles de acriloldimetiltaurato y

b) del 4,5 al 7,5 % en moles de ácido acrílico y

35 c) del 60 al 68 % en moles de acrilamida.

En otra forma de realización preferente de la invención, los polímeros según la invención no contienen ninguna unidad estructural catiónica.

La distribución de las distintas unidades estructurales en los polímeros según la invención puede ser estadística, de tipo bloques, alternante o de tipo gradiente. La preparación de los polímeros según la invención se realiza en general mediante polimerización por radicales.

40

Las polimerizaciones por radicales en general se conocen por el experto en la técnica y están descritas exhaustivamente en la bibliografía básica, tal como por ejemplo en "Makromolekulare Chemie: Eine Einführung" de Bernd Tieke, Wiley-VCH, 2ª edición completamente revisada y ampliada (9 de septiembre de 2005) ISBN-10: 3527313796.

45 La preparación de los polímeros según la invención se realiza preferiblemente mediante polimerización de precipitación por radicales en un disolvente o mezcla de disolventes polares. En este caso se disuelven o dispersan los correspondientes monómeros por ejemplo en el disolvente o la mezcla de disolventes polares y se inicia la

polimerización de forma en sí conocida, por ejemplo mediante adición de un compuesto formador de radicales. A este respecto, por ejemplo, los monómeros dispuestos se pueden polimerizar "directamente". Pero también se pueden neutralizar antes de la polimerización, al hacerse reaccionar por ejemplo grupos ácidos de monómeros empleados antes de la polimerización con bases, configurándose los contraiones  $Q^+$  de las unidades estructurales según la fórmula (1) o  $X^+$  de las unidades estructurales según la fórmula (2). En lugar de la neutralización de los monómeros antes de la polimerización, sin embargo, los polímeros se pueden neutralizar también después de la polimerización realizada con las bases.

Por tanto, otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de los polímeros según la invención, en la que monómeros de los que se derivan las unidades estructurales de los componentes a) a c) se polimerizan por radicales en un disolvente polar o en mezclas de disolventes que contienen los mismos y dado el caso los monómeros antes de la polimerización o el polímero después de la polimerización se neutraliza con amoníaco o aminas orgánicas o una base que contiene  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Zn^{++}$  o  $Al^{+++}$ , preferiblemente con los correspondientes hidróxidos o carbonatos y de forma particularmente preferente con hidróxidos.

Como iniciadores de la polimerización se consideran todas las sustancias formadoras de radicales, además de compuestos diazoicos y compuestos peroxídicos típicos es posible también un inicio por iniciadores redox, un fotoiniciador o mediante radiación rica en energía (UV, neutrones, plasma). A diferencia de la polimerización por radicales acuosa se encuentra solo una dependencia de orden menor del producto del tipo y la cantidad del sistema de iniciador usado.

En una forma de realización preferente del procedimiento para la preparación de los polímeros según la invención se realiza la polimerización de precipitación por radicales en un disolvente polar o en una mezcla de disolventes, que está caracterizada por que el disolvente o la mezcla de disolventes presentan un punto de ebullición de 60 a 110 °C, preferiblemente de 60 a 85 °C, de forma particularmente preferente de 70 a 85 °C.

En otra forma de realización preferente del procedimiento para la preparación de los polímeros según la invención, el disolvente polar contiene:

d) agua

y

e) uno o varios disolventes polares adicionales, preferiblemente alcoholes, dialquilcetona y éteres cíclicos, de forma particularmente preferente alcoholes, dialquilcetona y de forma especialmente preferente alcoholes.

En otra forma de realización preferente del procedimiento para la preparación de los polímeros según la invención, el componente e) contiene uno o varios disolventes polares seleccionados del grupo de metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 2-metil-2-propanol, 2-butano, dimetilcetona, dietilcetona, tetrahidropirano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,3-dioxano, 1,4-dioxano preferiblemente, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 2-metilpropan-2-ol, 2-butanol, dimetilcetona, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,3-dioxano, de forma particularmente preferente 2-propanol, 2-metilpropan-2-ol, dimetilcetona, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,3-dioxano, de forma especialmente preferente 2-metilpropan-2-ol, dimetilcetona y de forma extraordinariamente preferente 2-metilpropan-2-ol.

En el procedimiento para la preparación de los polímeros según la invención pueden estar contenidos distintos disolventes polares del componente e). Un disolvente polar según la invención del componente e) puede contener por ejemplo 2-metilpropan-2-ol. Otro disolvente según la invención del componente e) puede contener por ejemplo una mezcla de 2 metilpropan-2-ol y dimetilcetona. Otro disolvente según la invención del componente e) puede contener por ejemplo una mezcla de 2-metilpropan-2-ol y tetrahidrofurano.

Una forma de realización particular del procedimiento para la preparación de un polímero según la invención está caracterizada por que la mezcla de disolventes polares contiene del 0,5 al 20 % en peso, preferiblemente del 0,5 al 10 % en peso, de forma particularmente preferente del 1 al 8 % en peso en agua y de forma extraordinariamente preferente del 2 al 5 % en peso de agua.

Otra forma de realización particular del procedimiento para la preparación de un polímero según la invención está caracterizada por que la mezcla de disolventes polares contiene del 5 al 99,5 % en peso, preferiblemente del 10 al 99,5 % en peso y de forma particularmente preferente del 30 al 99,5 % en peso de 2 metilpropan-2-ol.

Otra forma de realización particular del procedimiento para la preparación de un polímero según la invención está caracterizada por que la mezcla de disolventes polares contiene del 0,5 al 20 % en peso de agua, del 7,5 al 92 % en peso de 2-metilpropan-2-ol y del 7,5 al 92 % en peso de dimetilcetona, preferiblemente del 0,5 al 7,5 % en peso de agua, del 20 al 89,5 % en peso de 2-metilpropan-2-ol y del 10 al 79,5 % en peso de dimetilcetona.

Un procedimiento extraordinariamente preferente para la preparación del polímero según la invención está caracterizado por que del 27,5 al 32,5 % en moles de acrilildimetiltaurato y del 4,5 al 7,5 % en moles de ácido acrílico, del 60 al 68 % en moles de acrilamida en una mezcla de disolventes polares, preferiblemente en una mezcla del 1 al 8 % en peso de agua y del 92 al 99 % en peso de 2-metilpropan-2-ol, se polimerizan por radicales y dado el caso los

monómeros antes de la polimerización o el polímero después de la polimerización se neutralizan con amoníaco, carbonato de amonio, hidróxido de sodio, carbonato de sodio, preferiblemente con amoníaco.

5 Los polímeros se producen como precipitado voluminoso blanco en la mezcla de disolventes polares. Para el aislamiento se pueden usar todos los procesos habituales de aislamiento por evaporación, aislamiento por secado. En particular, la mezcla de disolventes polares se puede separar mediante una filtración a presión o destilación del producto. Un pequeño residuo de la mezcla de disolventes polares no es importante ni desde el punto de vista de la técnica de seguridad ni por motivos de la técnica de aplicación

10 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la cementación de pozos profundos mediante el uso de una pasta cruda de cemento que contiene el polímero según la invención en una concentración del 0,01 al 5 % bwoc (*by weight of cement*, español: porcentaje en peso con respecto al peso del cemento), preferiblemente del 0,05 al 0,9 % bwoc. Otros componentes de las pastas crudas de cemento son agua de diferente salinidad y cemento. Además se pueden usar dispersadores, retardadores, aceleradores, extensores, agentes de formación de espuma, antiespumantes, agentes de carga, aditivos de reducción de la densidad así como fibras de refuerzo de la resistencia a la tracción o derivados de silicato como aditivos auxiliares.

15 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la cementación de pozos profundos mediante el uso de una pasta cruda de cemento que contiene una mezcla del polímero según la invención y almidón en una concentración del 0,01 al 5 % bwoc (*by weight of cement*, español: porcentaje en peso con respecto al peso del cemento), preferiblemente del 0,05 al 0,9 % bwoc. Otros componentes de las pastas crudas de cemento son agua de diferente salinidad y cemento. Además se pueden usar dispersadores, retardadores, aceleradores, extensores, agentes de formación de  
20 espuma, antiespumantes, agentes de carga, aditivos de reducción de la densidad así como fibras de refuerzo de la resistencia a la tracción o derivados de silicato como aditivos auxiliares.

Por el término almidón se ha de entender un compuesto orgánico. El almidón es un polisacárido con la fórmula  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , que se compone de unidades de  $\alpha$ -D-glucosa que están enlazadas entre sí a través de enlaces glicosídicos). El almidón puede estar compuesto por:

- 25 - de 0 al 100 % en peso de amilosa, cadenas lineales con estructura helicoidal (de hélice), que solo presentan enlaces  $\alpha$ -1,4-glicosídicos y
- de 0 al 100 % en peso de amilopectina, estructuras muy ramificadas, con enlaces  $\alpha$ -1,6-glicosídicos y  $\alpha$ -1,4-glicosídicos. No obstante, la amilopectina del almidón con aproximadamente un enlace  $\alpha$ -1,6-glicosídico después de aproximadamente 30 enlaces  $\alpha$ -1,4-glicosídicos está mucho menos ramificada que la del glicógeno  
30 (aproximadamente 1 enlace  $\alpha$ -1,6-glicosídico por 10 enlaces  $\alpha$ -1,4-glicosídicos).

El almidón en nuestras latitudes se obtiene la mayoría de las veces de patatas o cereales, pero también de numerosas otras plantas, tales como arroz (arroz partido de las fábricas de pelado de arroz) y maíz. A nivel internacional también es importante la mandioca (tapioca) como planta que proporciona almidón. En la obtención industrial de almidón en función de la materia prima se emplean distintas tecnologías.

35 En una forma de realización particular de la invención, el almidón se puede modificar térmicamente en una etapa previa. El almidón bajo el efecto de calor puede unir físicamente un múltiplo de su propio peso de agua, hincharse y gelatinizarse. Con el calentamiento con agua, el almidón se hincha a 47-57 °C, las capas estallan y a 55-87 °C (almidón de patata a 62,5 °C, almidón de trigo a 67,5 °C) se produce engrudo de almidón que, en función de la variedad de almidón, posee una capacidad de rigidificación distinta. El empleo de almidón natural no pregelatinizado tiene la  
40 ventaja de que durante el bombeo de una pasta cruda de cemento con aumento de la temperatura se estabiliza reológicamente esta pasta cruda de cemento.

En otra forma de realización particular de la invención, el almidón puede estar presente en una forma químicamente modificada. La preparación de almidón modificado se realiza, en función de las propiedades que se deben modificar, con distintos procesos de transformación química. En algunos almidones modificados se llevan a cabo sucesivamente  
45 varios procesos de transformación (por ejemplo, almidón oxidado acetilado). Por almidones modificados por procesos de transformación química se ha de entender:

- almidón tratado con ácido mediante reacción con ácidos (por ejemplo, con ácido clorhídrico, ácido fosfórico o ácido sulfúrico)
- almidón modificado de forma alcalina con reacción con lejías (por ejemplo con solución de hidróxido de sodio o  
50 solución de hidróxido de potasio)
- almidón blanqueado mediante tratamiento con ácido peroxiacético, peróxido de hidrógeno, hipoclorito sódico, clorito sódico, dióxido de azufre, sulfitos, permanganato de potasio o persulfato de amonio
- almidón modificado enzimáticamente por tratamiento con amilasas
- almidón oxidado mediante oxidación (por ejemplo con hipoclorito sódico)

- monofosfato de almidón mediante esterificación con grupos éster fosforosos (por ejemplo ácido fosfórico, fosfato de sodio o potasio, ácido fosfónico o trifosfato pentasódico)
- fosfato de dialmidón mediante esterificación con trimetafosfato de sodio u oxiclورو de fósforo
- 5 - fosfato de dialmidón fosfatado mediante combinación de los procedimientos para la preparación de fosfato de monoalmidón y fosfato de dialmidón
- almidón acetilado mediante esterificación (por ejemplo con anhídridos).
- almidón de hidroxipropilo mediante reacción con óxido de propileno
- octenilsuccinato de sodio de almidón mediante reacción de almidón con anhídrido de ácido octenilsuccínico.

Lo más frecuente es que se pretendan mejoras de la resistencia frente al calor, frío y/o cambios de pH (ácidos).

- 10 Por tanto, otro objeto de la invención son mezclas que contienen el almidón que se mencionó anteriormente y/o sus modificaciones y los polímeros según la invención. Estas mezclas contienen preferiblemente: del 25 al 75 % en peso de almidón y del 25 al 75 % en peso de los polímeros según la invención.

En una forma de realización particular, las mezclas contienen del 25 al 75 % en peso de un almidón químicamente modificado y del 25 al 75 % en peso de los polímeros según la invención.

- 15 En otra forma de realización particular, las mezclas contienen del 25 al 75 % en peso de un almidón modificado térmicamente y del 25 al 75 % en peso de los polímeros según la invención.

Se puede obtener una mezcla según la invención de almidón y los polímeros según la invención durante el procedimiento de polimerización después de la polimerización en sí y antes del proceso de secado o el proceso de aislamiento.

- 20 Se puede obtener otra mezcla según la invención de almidón y los polímeros según la invención mediante la mezcla del almidón en forma de polvo con los polímeros según la invención en forma de polvo.

#### Ejemplos:

En los procedimientos de polimerización A a B descritos en los sucesivos se describen procedimientos de preparación típicos para los polímeros según la invención.

- 25 En los ejemplos se varió el disolvente polar usado, con cuya ayuda se pueden preparar los polímeros según la invención. Con ayuda de los métodos de polimerización A1 a A5 y B1 a B3 se prepararon otros polímeros según la invención mediante la variación de los monómeros. Estos polímeros y los procedimientos de polimerización usados para su síntesis se resumen en la Tabla 1a) a la Tabla 1i).

Procedimiento de polimerización A1: polimerización en 2-metilpropan-2-ol/agua (3,5 %) como disolvente polar

- 30 En un matraz Quickfit de 2 litros con agitador de ancla, refrigerador de reflujo con lavador de gas de escape, termómetro/pHímetro combinado y un tubo de introducción de gas se mezclan 772 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro con 28 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calentamiento.

- Este recipiente de reacción se cubre con gas de nitrógeno y se introducen en una ligera contracorriente de nitrógeno 113,2 g de acrilóildimetiltaurato. El acrilóildimetiltaurato no se disuelve por completo en la mezcla de 2-metilpropan-2-ol/agua y está presente en parte como dispersión de sólido. El valor de pH de esta mezcla se encuentra por debajo de pH 1. A través del tubo de introducción de gas por encima de la fase líquida se introduce amoníaco gaseoso hasta que el valor de pH de la dispersión se encuentre entre 7 y 8. Después de alcanzar el intervalo de pH deseado se sigue agitando aún durante 1 hora y se registra de forma continua el valor de pH. El recipiente de reacción se cubre con nitrógeno y se introducen 79,2 g de acrilamida y 7,6 g de ácido acrílico. Después del aporte de la acrilamida se controla de nuevo el valor de pH y se corrige dado el caso hasta el intervalo pH 7 a 8. Se conduce durante al menos 1 hora una corriente constante de nitrógeno a través de la solución. Después de este tiempo de inertización se comprueba el oxígeno residual mediante un electrodo de oxígeno. En caso de que el valor medido de oxígeno residual en la fase líquida supere el valor de 1 ppm, se tiene que inertizar de nuevo hasta que se alcance este valor. Después, en una ligera corriente de nitrógeno, se añaden 2 g de 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y se calienta el reactor de reacción a 40 °C. Justo después de alcanzar una temperatura interna de 40 °C se finaliza la introducción de gas de nitrógeno y se observa un inicio de la reacción de polimerización, lo que se puede constatar por un aumento de la temperatura de 10-35 °C. Aproximadamente 5-15 minutos después del inicio de la reacción de polimerización se ha superado el máximo de temperatura y se aumenta la temperatura en el recipiente de reacción por el baño de calentamiento hasta el punto de ebullición de la mezcla de 2-metilpropan-2-ol/agua. Con ligero reflujo se sigue agitando durante dos horas la masa ahora viscosa. El producto de reacción, que está presente como suspensión viscosa de polímero en la mezcla de 2-metilpropan-2-ol/agua, se separa mediante filtración y posterior secado en la estufa de secado al vacío.
- 35
- 40
- 45
- 50

Rendimiento:	215,4 g de polímero 1
Contenido seco (secador IR 15 minutos a 120 °C):	94 %
Valor de K (solución al 0,5 % en agua destilada):	212
Valor de pH (solución al 0,5 % en agua destilada):	4,76

Procedimiento de polimerización A2: polimerización en 2-metilpropan-2-ol/agua (2 %)

5 En un matraz Quickfit de 2 litros con agitador de ancla, refrigerador de reflujo con lavador de gas de escape, termómetro/pHímetro combinado y un tubo de introducción de gas se mezclan 784 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro con 16 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calentamiento. Las demás etapas del procedimiento de polimerización A2 se llevan a cabo de forma análoga al procedimiento de polimerización A1.

Con ayuda del método de polimerización A2 se prepararon otros polímeros según la invención mediante la variación de los monómeros. Estos polímeros se resumen en la Tabla 1.

10 Procedimiento de polimerización A3: polimerización en 2-metilpropan-2-ol/agua (4,5 %)

15 En un matraz Quickfit de 2 litros con agitador de ancla, refrigerador de reflujo con lavador de gas de escape, termómetro/pHímetro combinado y un tubo de introducción de gas se mezclan 764 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro con 36 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calentamiento. Las demás etapas del procedimiento de polimerización A3 se llevan a cabo de forma análoga al procedimiento de polimerización A1.

Procedimiento de polimerización A4: polimerización en 2-metilpropan-2-ol/agua (1,5 %)

20 En un matraz Quickfit de 2 litros con agitador de ancla, refrigerador de reflujo con lavador de gas de escape, termómetro/pHímetro combinado y un tubo de introducción de gas se mezclan 788 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro con 12 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calentamiento. Las demás etapas del procedimiento de polimerización A4 se llevan a cabo de forma análoga al procedimiento de polimerización A1.

Procedimiento de polimerización A5: polimerización en 2-metilpropan-2-ol/agua (7,5 %)

25 En un matraz Quickfit de 2 litros con agitador de ancla, refrigerador de reflujo con lavador de gas de escape, termómetro/pHímetro combinado y un tubo de introducción de gas se mezclan 748 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro con 52 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calentamiento. Las demás etapas del procedimiento de polimerización A5 se llevan a cabo de forma análoga al procedimiento de polimerización A1.

Procedimiento de polimerización B1: polimerización en 2-metilpropan-2-ol, dimetilcetona y agua como disolvente polar (50:50, 3,4 % agua)

30 En un matraz Quickfit de 2 litros con agitador de ancla, refrigerador de reflujo con lavador de gas de escape, termómetro/pHímetro combinado y un tubo de introducción de gas se mezclan 384 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro y 384 g de dimetilcetona con 26,4 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calentamiento.

35 Este recipiente de reacción se cubre con gas de nitrógeno y se introducen en una ligera contracorriente de nitrógeno 130 g de acriloidimetiltaurato. El acriloidimetiltaurato no se disuelve por completo en la mezcla de 2-metilpropan-2-ol/dimetilcetona/agua y está presente en parte como dispersión de sólido. El valor de pH de esta mezcla se encuentra por debajo de pH 1. A través del tubo de introducción de gas por encima de la fase líquida se introduce amoníaco gaseoso hasta que el valor de pH de la dispersión se encuentre entre 7 y 8. Después de alcanzar el intervalo de pH deseado se sigue agitando aún durante 1 hora y se registra de forma continua el valor de pH. El recipiente de reacción se cubre con nitrógeno y se introducen 60 g de acrilamida y 10 g de ácido acrílico. Después del aporte de la acrilamida se controla de nuevo el valor de pH y se corrige dado el caso hasta el intervalo pH 7 a 8. Se conduce durante al menos 1 hora una corriente constante de nitrógeno a través de la solución. Después de este tiempo de inertización se comprueba el oxígeno residual mediante un electrodo de oxígeno. En caso de que el valor medido de oxígeno residual en la fase líquida supere el valor de 1 ppm, se tiene que inertizar de nuevo hasta que se alcance este valor. Después, en una ligera corriente de nitrógeno, se añaden 2,05 g de 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y se calienta el reactor de reacción a 40 °C. Justo después de alcanzar una temperatura interna de 40 °C se finaliza la introducción de gas de nitrógeno y se observa un inicio de la reacción de polimerización, lo que se puede constatar por un aumento de la temperatura de 10-35 °C. Aproximadamente 5-15 minutos después del inicio de la reacción de polimerización se ha superado el máximo de temperatura y se aumenta la temperatura en el recipiente de reacción por el baño de

## ES 2 718 061 T3

calentamiento hasta el punto de ebullición de la mezcla de 2-metilpropan-2-ol/agua. Con ligero reflujo se sigue agitando durante dos horas la masa ahora viscosa. El producto de reacción, que está presente como suspensión viscosa de polímero en la mezcla de 2-metilpropan-2-ol/agua, se separa mediante filtración y posterior secado en la estufa de secado al vacío.

- 5 Procedimiento de polimerización B2: polimerización en 2-metilpropan-2-ol, dimetilcetona y agua como disolvente polar (75:25, 3,0 % agua)

10 En un matraz Quickfit de 2 litros con agitador de ancla, refrigerador de reflujo con lavador de gas de escape, termómetro/pHímetro combinado y un tubo de introducción de gas se mezclan 582 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro y 194 g de dimetilcetona con 24 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calentamiento. Las demás etapas del procedimiento de polimerización B2 se llevan a cabo de forma análoga al procedimiento de polimerización B1.

- Procedimiento de polimerización B3: polimerización en 2-metilpropan-2-ol, dimetilcetona y agua como disolvente polar (25:75, 5,0 % agua)

15 En un matraz Quickfit de 2 litros con agitador de ancla, refrigerador de reflujo con lavador de gas de escape, termómetro/pHímetro combinado y un tubo de introducción de gas se mezclan 194 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro y 582 g de dimetilcetona con 24 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calentamiento. Las demás etapas del procedimiento de polimerización se llevan a cabo de forma análoga al procedimiento de polimerización B1.

20 Tabla 1a): ejemplos de polímeros según la invención preparados según los procedimientos de polimerización A1 a A5 y B1 a B3

Polímero	Procedimiento	ACDMT		Ácido acrílico		Acrilamida		V-65®		Valor de k
		g	% en moles	g	% en moles	g	% en moles	g	% en peso	
2	A1	110,0	29,6	10,00	7,7	80,0	62,7	2,00	1,0	215
4	A1	113,2	30,9	7,60	6,0	79,2	63,1	2,00	1,0	210
6	A1	98,0	32,0	6,40	6,0	65,0	61,9	1,90	1,1	208
7	A1	119,0	32,5	5,70	4,5	79,2	63,0	2,25	1,1	200
8	A1	104,5	28,5	9,60	7,5	80,4	64,0	2,25	1,2	204
12	A2	110,0	29,6	10,00	7,7	80,0	62,7	2,25	1,1	192
13	A2	113,2	30,9	7,60	6,0	79,2	63,1	2,20	1,1	188
14	A2	119,0	32,5	5,70	4,5	79,2	63,0	2,20	1,1	179
16	A3	113,2	30,9	7,60	6,0	79,2	63,1	2,20	1,1	216
18	A3	110,0	29,6	10,00	7,7	80,0	62,7	2,25	1,1	222
20	A4	90,0	25,1	6,20	5,0	86,0	69,9	2,18	1,2	176

Tabla 1b): ejemplos de polímeros según la invención preparados según los procedimientos de polimerización A1 a A5 y B1 a B3

Polímero	Procedimiento	ACDMT		Ácido acrílico		Acrilamida		V-65®		Valor de k
		g	% en moles	g	% en moles	g	% en moles	g	% en peso	
25	B1	109,5	29,5	9,70	7,5	80,3	63,0	2,30	1,2	203
26	B1	100,0	28,5	6,10	5,0	80,0	66,5	2,10	1,1	211
28	B1	113,2	31,0	7,60	6,0	79,0	63,0	2,20	1,1	213
31	B2	99,5	34,5	8,00	8,0	56,8	57,5	1,80	1,1	219
33	B2	110,0	34,3	3,40	3,0	69,0	62,7	2,00	1,1	227
34	B2	119,0	32,5	5,70	4,5	79,2	63,0	2,25	1,1	228
35	B2	110,0	29,6	10,00	7,7	80,0	62,7	2,25	1,1	221

ES 2 718 061 T3

Polímero	Procedimiento	ACDMT		Ácido acrílico		Acrilamida		V-65®		Valor de k
		g	% en moles	g	% en moles	g	% en moles	g	% en peso	
36	B2	113,2	30,9	7,60	6,0	79,2	63,1	2,25	1,1	227
38	B3	113,2	30,9	7,60	6,0	79,2	63,1	2,20	1,1	216
40	B3	110,0	29,6	10,00	7,7	80,0	62,7	2,25	1,1	218

Tabla 1c): polímeros según la invención según el procedimiento de polimerización A1

Polímero	Procedimiento	ACDMT % en moles	Ácido metacrílico % en moles	Acrilamida % en moles	V-65® g	Valor de k
42	A1	30	7	63	2,00	208
44	A1	31	6	63	2,00	219

Tabla 1d): polímeros según la invención según el procedimiento de polimerización A1

Polímero	Procedimiento	ACDMT % en moles	Ácido metacrílico % en moles	dimetilacrilamida % en moles	V-65® g	Valor de k
47	A1	30	7	63	2,0	201
49	A1	31	6	63	2,0	198

5

Tabla 1e): polímeros según la invención según el procedimiento de polimerización A1

Polímero	Procedimiento	ACDMT % en moles	CEA % en moles	Acrilamida % en moles	V-65® g	Valor de k
52	A1	30	7	63	2,0	217
54	A1	31	6	63	2,0	209

Tabla 1f): polímeros según la invención según el procedimiento de polimerización A1

Polímero	Procedimiento	ACDMT % en moles	CEA % en moles	Dimetilacrilamida % en moles	V-65® g	Valor de k
57	A1	30	7	63	2,0	218
59	A1	31	6	63	2,0	207

10 Tabla 1g): polímeros según la invención según el procedimiento de polimerización A1

Polímero	Procedimiento	ACDMT % en moles	Oligo-CEA % en moles	Acrilamida % en moles	V-65® g	Valor de k
62	A1	30	7	63	2,0	214
64	A1	31	6	63	2,0	205

Tabla 1h): polímeros según la invención según el procedimiento de polimerización A1

Polímero	Procedimiento	ACDMT % en moles	Oligo-CEA % en moles	Dimetilacrilamida % en moles	V-65® g	Valor de k
67	A1	30	7	63	2,0	208
69	A1	31	6	63	2,0	218

ACDMT = Acriloildimetiltaurato

AS = Ácido acrílico

AM = Acrilamida

CEA = Carboxietilacrilato

Oligo-CEA = Mezcla de oligómeros de carboxietilacrilato con n = 0 a 5

V-65 = 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo)/V-65 es un nombre de marca registrada de la empresa Wako Pure Chemicals Industries, Ltd

- 5 Ejemplo comparativo 1 (no según la invención, preparado según la patente europea EP-1045869 copolímero preparado en polimerización de precipitación 44,5 % en moles de acrililoildimetiltaurato y 55,5 % en moles de acrilamida)

En un matraz Quickfit de 3 litros con agitador de ancla, refrigerador de reflujo con lavador de gas de escape, termómetro/pHímetro combinado y un tubo de introducción de gas se mezclan 1700 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro con 50 ml de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calentamiento.

- 10 Este recipiente de reacción se cubre con gas de nitrógeno y se introducen en una ligera contracorriente de nitrógeno 245 g de acrililoildimetiltaurato. El acrililoildimetiltaurato no se disuelve por completo en la mezcla de 2-metilpropan-2-ol/agua y está presente en parte como dispersión de sólido. El valor de pH de esta mezcla se encuentra por debajo de pH 1. A través del tubo de introducción de gas por encima de la fase líquida se introduce amoníaco gaseoso hasta que el valor de pH de la dispersión se encuentre entre 7 y 8. Después de alcanzar el intervalo de pH deseado se sigue agitando aún durante 1 hora y se registra de forma continua el valor de pH. El recipiente de reacción se cubre con nitrógeno y se introducen 105 g de acrilamida. Después del aporte de la acrilamida se controla de nuevo el valor de pH y se corrige dado el caso hasta el intervalo pH 7 a 8. Se conduce durante al menos 1 hora una corriente constante de nitrógeno a través de la solución. Después de este tiempo de inertización se comprueba el oxígeno residual mediante un electrodo de oxígeno. En caso de que el valor medido de oxígeno residual en la fase líquida supere el valor de 1 ppm, se tiene que inertizar de nuevo hasta que se alcance este valor. Después, en una ligera corriente de nitrógeno, se añaden 2 g de AIBN y se calienta el reactor de reacción a 60 °C. Justo después de alcanzar una temperatura interna de 60 °C se finaliza la introducción de gas de nitrógeno y se observa un inicio de la reacción de polimerización, lo que se puede constatar por un aumento de la temperatura de 10-15 °C. Aproximadamente 5-15 minutos después del inicio de la reacción de polimerización se ha superado el máximo de temperatura y se aumenta la temperatura en el recipiente de reacción por el baño de calentamiento hasta el punto de ebullición de la mezcla de 2-metilpropan-2-ol/agua. Con ligero reflujo se sigue agitando durante dos horas la masa ahora viscosa. El producto de reacción, que está presente como suspensión viscosa de polímero en la mezcla de 2-metilpropan-2-ol/agua, se separa mediante filtración y posterior secado en la estufa de secado al vacío.

Rendimiento: 365 g

- 30 Contenido seco (secador IR 15 minutos a 120 °C): 96 %

Valor de K (solución al 0,5 % en agua destilada): 212

Ejemplo comparativo 2 (no según la invención, preparado según la patente europea EP-0244981 copolímero preparado en una polimerización en gel acuosa 18,6 % en moles de acrililoildimetiltaurato, 10 % en moles de ácido acrílico y 71,3 % en moles de acrilamida)

- 35 En la patente europea EP-0244981 se hace referencia en los ejemplos a una polimerización en gel de forma convencional. No se describe un procedimiento de preparación detallado de los polímeros en la patente europea EP-0244981.

5 Para el ejemplo comparativo 2, en un matraz Quickfit de 1 litro con agitador de ancla, refrigerador de reflujo con lavador de gas de escape, termómetro/pHímetro combinado y un tubo de introducción de gas se disponen 390 g de agua destilada, 40 g de acriloidimetiltaurato, 7,5 g de ácido acrílico y 52,5 g de acrilamida. A través de la solución de reacción se conduce gas de nitrógeno durante 1 hora. Después se disuelven 2 g de peroxodisulfato de amonio en 10 g de agua destilada como iniciador. Esta mezcla se calienta a 40 °C hasta que se produce una reacción de polimerización después de 10-15 minutos. Después de pasar por el máximo de temperatura se ajusta la temperatura interna por el termostato a 60 °C. Se forma un gel claro muy viscoso. El gel se tritura mecánicamente y se seca en la estufa de secado al vacío.

10 Ejemplo comparativo 3 (no según la invención, preparado según la patente europea EP-0244981 copolímero preparado en una copolimerización en gel acuosa 34 % en moles de acriloidimetiltaurato, 11,4 % en moles de ácido acrílico y 54,6 % en moles de acrilamida).

15 Para el ejemplo comparativo 3, en un matraz Quickfit de 1 litro con agitador de ancla, refrigerador de reflujo con lavador de gas de escape, termómetro/pHímetro combinado y un tubo de introducción de gas se disponen 390 g de agua destilada, 60 g de acriloidimetiltaurato, 7 g de ácido acrílico y 11,4 g de acrilamida. A través de la solución de reacción se conduce gas de nitrógeno durante 1 hora. Después se disuelven 2 g de peroxodisulfato de amonio en 10 g de agua destilada como iniciador. Esta mezcla se calienta a 40 °C hasta que se produce una reacción de polimerización después de 10-15 minutos. Después de pasar por el máximo de temperatura se ajusta la temperatura interna por el termostato a 60 °C. Se forma un gel claro muy viscoso. El gel se tritura mecánicamente y se seca en la estufa de secado al vacío.

20 Ejemplo comparativo 4 (no según la invención, preparado según la patente europea EP-0244981 copolímero preparado en una polimerización en gel acuosa 10,3 % en moles de acriloidimetiltaurato, 5,9 % en moles de ácido acrílico y 84,9 % en moles de acrilamida). El ejemplo comparativo 4 se preparó de forma análoga al ejemplo comparativo 2.

25 Para el ejemplo comparativo 4, en un matraz Quickfit de 1 litro con agitador de ancla, refrigerador de reflujo con lavador de gas de escape, termómetro/pHímetro combinado y un tubo de introducción de gas se disponen 390 g de agua destilada, 25 g de acriloidimetiltaurato, 5 g de ácido acrílico y 70 g de acrilamida. A través de la solución de reacción se conduce gas de nitrógeno durante 1 hora. Después se disuelven 2 g de peroxodisulfato de amonio en 10 g de agua destilada como iniciador. Esta mezcla se calienta a 40 °C hasta que se produce una reacción de polimerización después de 10-15 minutos. Después de pasar por el máximo de temperatura se ajusta la temperatura interna por el termostato a 60 °C. Se forma un gel claro muy viscoso. El gel se tritura mecánicamente y se seca en la estufa de secado al vacío.

30 Ejemplo comparativo 5 (no según la invención, preparado según la patente estadounidense US-4015991 copolímero preparado en una polimerización en gel acuosa 10,3 % en moles de acriloidimetiltaurato, 5,9 % en moles de ácido acrílico y 84,9 % en moles de acrilamida).

35 En un matraz Quickfit de 3 litros con agitador de ancla, refrigerador de reflujo con lavador de gas de escape, termómetro/pHímetro combinado y un tubo de introducción de gas se disponen 328 g de agua destilada y 116,4 g de acriloidimetiltaurato. El acriloidimetiltaurato se neutraliza mediante adición de 45 g de una solución al 50 % de hidróxido de sodio (NaOH). Después de la reacción de neutralización se obtiene una solución clara con un valor de pH entre 7 y 8. En la solución neutralizada de este modo se disuelven lentamente 14,7 g de acrilamida. A través de la solución de reacción se conduce gas de nitrógeno durante 1 hora. Después se añaden 0,69 g de peroxipivalato de *terc*-butilo y 1,0 ml de una solución de sulfato de hierro y amonio como pareja de iniciador redox. La solución de sulfato de hierro y amonio se prepara mediante disolución de 0,098 g de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  en 500 g de agua. Esta mezcla se sigue agitando a temperatura ambiente hasta que se produce después de 1-2 horas una reacción de polimerización. Mediante la reacción de polimerización exotérmica se aumenta con polimerización adiabática la temperatura a 50-60 °C. Después de pasar por el máximo de la temperatura se ajusta la temperatura interna por el termostato a 60 °C. Se forma un gel claro muy viscoso. El gel triturado mecánicamente se seca en una secadora de cilindros.

Rendimiento: 152 g polímero comparativo 5

50 Este polímero de base según la prueba en la patente estadounidense US-4015991 debería poseer solo un mal efecto reductor de agua. Por el contrario, a bajas temperaturas de 28 °C, los productos parcialmente saponificados deben poseer buenas propiedades en cuanto a la técnica de aplicación. Estos productos se prepararon y comprobaron como en el ejemplo comparativo 6.

Ejemplo comparativo 6 (no según la invención, preparado según la patente estadounidense US-4015991) Hidrólisis controlada del polímero comparativo 5

55 45,3 g del polímero comparativo 5 se disuelven en 1500 ml de agua destilada con agitación. Después de la completa disolución del polímero se añaden 1,68 g de hidróxido de potasio que se había disuelto previamente en 20 ml de agua. Esta mezcla se calienta a 60 °C y se agita durante una hora a esta temperatura. El producto de reacción se seca de nuevo con ayuda de una secadora de cilindros. Por ello se consigue una hidrólisis del 50 %.

Ejemplos: mezclas sinérgicas con almidón y los polímeros según la invención.

Para mezclas sinérgicas con almidón y los polímeros según la invención se usaron los siguientes tipos de almidón:

Almidón A: almidón de maíz

Almidón B: almidón de mandioca

5 Almidón C: almidón modificado "cook up"

Almidón D: almidón de hidroxipropilo

La Tabla 2 describe las mezclas realizadas con los almidones A a E y los polímeros según la invención

Tabla 2a): mezclas sinérgicas con almidón y los polímeros según la invención

Mezcla	Almidón	% en peso	Polímero	% en peso
1	A	30	(4)	70
2	A	50	(4)	50
3	A	70	(4)	30
4	B	50	(4)	50
5	D	60	(4)	40
6	A	25	(42)	75
7	A	40	(42)	60
8	A	65	(42)	35
9	B	25	(42)	75
10	B	40	(42)	60
11	B	65	(42)	35
12	B	50	(52)	50
13	C	50	(52)	50
14	D	50	(52)	50

10 Tabla 2b): mezclas sinérgicas con almidón y los polímeros según la invención

Mezcla	Almidón	% en peso	Polímero	% en peso
15	D	40	(52)	60
16	D	60	(52)	40
17	A	75	(7)	25
18	D	50	(7)	50
25	A	45	(26)	55
26	E	65	(26)	35
27	A	50	(49)	50
28	A	45	(49)	50
29	A	65	(49)	35
30	B	50	(49)	50
31	C	45	(49)	50
32	D	65	(49)	35
33	A	50	(54)	50
34	B	50	(54)	50
35	D	50	(54)	50

Ejemplos: resultados de ensayo:

la prueba se realiza según API spec. 10. En el consistómetro atmosférico, la pasta cruda de cemento se agita/acondiciona a temperatura de prueba y después a la misma temperatura se mide la reología con el viscosímetro FANN Modelo 35SA (a alta temperatura se acondiciona a 93 °C y se mide la viscosidad). A temperaturas >93 °C se mide la pérdida de agua con un aparato de pérdida de fluido con agitación, *Stirring Fluid Loss* (SFLA).

La Tabla 3 muestra las propiedades de reducción de la pérdida de agua de los ejemplos que se mencionaron anteriormente seleccionados según API spec. 10 a 35 °C (95 °F) en el ensayo de filtración estático en la filtro-prensa Baroid HTHP. A este respecto queda claro que con los polímeros según la invención se puede mejorar la reducción de la pérdida de agua a bajas temperaturas considerablemente en comparación con los ejemplos comparativos. Naturalmente, a estas bajas temperaturas también los polímeros reivindicados en la patente europea EP-1045869 a base de acrilodimetiltaurato y acrilamida, indicado en el ejemplo comparativo 1, reducen la pérdida de agua. Sin embargo, a partir de la Tabla 1 queda claro que la pérdida de agua del ejemplo comparativo 1 en comparación con el polímero 4 según la invención es prácticamente el doble. Los polímeros de gel descritos en la patente europea EP-0244981, presentados en los ejemplos comparativos 2 a 3, muestran incluso a temperaturas muy bajas una gran pérdida de agua y no son adecuados para la aplicación. Por este motivo no se tuvieron en cuenta en las siguientes mediciones los ejemplos comparativos 2 a 3. También los dos ejemplos comparativos de la patente estadounidense US-4015991 a base de poli(acrilamida-co-acrilodimetiltaurato) parcialmente hidrolizado, presentados en los ejemplos comparativos 5 y 6, presentan en la comparación directa con el polímero 4 así mismo una pérdida de agua prácticamente de doble a triple. Tampoco estos polímeros parecen ser adecuados para la aplicación.

Formulación de las pastas crudas de cemento:

100 g de Dyckerhoff Class G

44 g de agua destilada

0,3-0,5 g de polímero

Tabla 3: (ensayo de aplicación a 95 °F (35 °C))

Polímero n.º	Concentración % en peso	Reología después de la mezcla a 75 °F (24 °C), parte de escala con X vueltas por minuto						API Pérdida de fluido ml
		Vueltas por minuto/rpm						
		600	300	200	100	6	3	
2 (P)	0,5	95	74	46	33	6	3	60
4 (P)	0,3	108	77	44	30	5	3,5	58
8 (P)	0,3	103	73	39	28	4	3	72
13 (P)	0,3	90	72	38	25	4	3	75
16 (P)	0,3	110	87	53	36	5	3,5	95
18 (P)	0,3	95	73	45	26	4	3	85
20 (P)	0,5	88	67	47	28	4,5	3,5	66
28 (P)	0,3	87	69	39	26	5	3	65
33 (P)	0,3	98	82	59	30	6	3,5	70
36 (P)	0,3	86	63	42	30	5	3,5	68
1 (V)	0,3	94	68	39	26	5	3	115
2 (V)	0,3	290	167	118	67	7,5	4,5	470*

Polímero n.º	Concentración % en peso	Reología después de la mezcla a 75 °F (24 °C), parte de escala con X vueltas por minuto						API Pérdida de fluido ml
		Vueltas por minuto/rpm						
		600	300	200	100	6	3	
3 (V)	0,3	120	105	77	56	11	5	660*
4 (V)	0,3	275	151	116	59	9	6,5	270*
5 (V)	0,3	168	88	68	38	11	11,5	143*
6 (V)	0,3	225	117	84	43	7	4,5	178*

(P) = polímero según la invención (Ejemplo: 30 (P) = polímero según la invención 30 de la Tabla 1a))

(V) = ejemplo comparativo no según la invención (Ejemplo 5 (V) = ejemplo comparativo 5)

[\*] los valores se han calculado ya que se había retirado por prensado toda el agua antes de que hubiera finalizado la prueba.

5

La Tabla 4 muestra las propiedades de reducción de la pérdida de agua de los ejemplos que se mencionaron anteriormente seleccionados según API spec. 10 a 121,1 °C (250 °F) en el ensayo de filtración agitado en la filtro-prensa Fann HTHP (*Stirring Fluid Loss Apparatus*, SFLA). Para indicar mejor las propiedades mejoradas de los polímeros según la invención con respecto al estado de la técnica de los polímeros reivindicados en la patente europea EP1045869 (ejemplo comparativo 1) se varió la concentración de los polímeros empleados entre 0,25 y 0,5 % en peso. A este respecto queda claro que con los polímeros según la invención a menores concentraciones (0,25 % en peso) se pierde un 40 % en peso menos de agua (80 ml) que con los polímeros reivindicados en la patente europea EP 1045869 (130 ml).

10

Formulación de las pastas crudas de cemento:

15 100 g de cemento Dyckerhoff Class G

35 g de sílice en polvo

54,8 g de agua destilada

Polímero en la concentración indicada en la Tabla 3 o 4

0,3 g de dispersador (polinaftalensulfonato, PNS)

20 0,5 g de retardador (sulfonato de lignina)

Tabla 4: (ensayo de aplicación a 250 °F (121,1 °C))

Polímero n.º	Concentración % en peso	Reología después de la mezcla a 75 °F (24 °C), partes de escala con X vueltas por minuto						API Pérdida de fluido ml
		Vueltas por minuto/rpm						
		600	300	200	100	6	3	
1 (V)	0,25	167	91	63	34	5	3,5	130
1 (V)	0,5	>300	168	117	64	7,5	5,0	52
4 (P)	0,25	170	91	63	34	5	3,5	80
4 (P)	0,5	>300	174	119	65	7	4,5	42
2 (P)	0,5	295	164	113	62	7	4,5	44
4 (P)	0,5	>300	174	119	65	7	4,5	42
13 (P)	0,5	>300	179	126	70	8	5	40

Polímero n.º	Concentración % en peso	Reología después de la mezcla a 75 °F (24 °C), partes de escala con X vueltas por minuto						API Pérdida de fluido ml
		Vueltas por minuto/rpm						
		600	300	200	100	6	3	
7 (P)	0,5	>300	174	123	68	7	4	43
31 (P)	0,5	>300	167	121	58	7,5	3,5	54
26 (P)	0,5	295	173	119	64	7	4,5	60

(P) = polímero según la invención (Ejemplo: 30 (P) = polímero según la invención 30 de la Tabla 1a))

5 La Tabla 5 muestra las propiedades de reducción de la pérdida de agua de la mezcla que se mencionó anteriormente seleccionada de almidón y los polímeros según la invención según API spec. 10 en distintas condiciones de temperatura (250 °F, 300 °F y 350 °F) en el ensayo de filtración agitado en la filtro-prensa Fann HTHP (*Stirring Fluid Loss Apparatus*, SFLA).

Formulación de las pastas crudas de cemento:

100 g de cemento Dyckerhoff Class G

35 g de sílice en polvo

10 54,8 g de agua destilada

Polímero en la concentración indicada en la Tabla 3 o 4

0,3 g de dispersador (polinaftalensulfonato, PNS)

0,5-1,5 g de retardador (sulfonato de lignina)

Tabla 5: (ensayos de aplicación de las mezclas a distintas temperaturas)

Mezcla	Temperatura °F	Reología después de la mezcla a 75 °F (24 °C), partes de escala con X vueltas por minuto						API Pérdida de fluido ml
		Vueltas por minuto/rpm						
		600	300	200	100	6	3	
2	250	188	104	71	38	5	4	102
4	250	173	93	63	34	6	5	106
3	250	208	115	79	43	6	4,5	60
2	300	191	108	74	42	8,5	9	52
4	300	203	113	78	43	7,5	6,5	46
3	300	242	133	94	52	9	7,5	43
3	300	228	127	88	49	9	7,5	41
2	350	206	119	91	50	15	14	96
3	350	217	123	89	54	13,5	12,5	92

15

(P) = polímero según la invención (Ejemplo: 30 (P) = polímero según la invención 30 de la Tabla 1a))

20 El objetivo de la presente invención era facilitar polímeros con cuya ayuda se pudiese conseguir un control mejorado de la pérdida de líquido en las pastas crudas de cemento para la cementación de pozos profundos a temperaturas entre 80 °F y 300 °F. En la patente WO-99/26991 se describen copolímeros de AMPS y acrilamida. En la Tabla 4 en la página 23 se describe que las propiedades de reducción de la pérdida de agua de los polímeros descritos en un

intervalo de temperatura entre 100 °F y 200 °F disminuyen claramente y en parte se duplica la pérdida de agua en la prueba de aplicación. Mediante la adición de ácido acrílico en los polímeros según la invención se mejora claramente la pérdida de agua en comparación con los polímeros de la patente WO-99/26991. Los siguientes ejemplos comparativos han de demostrar esto.

5 Ejemplos comparativos según la patente WO-99/26991:

Ejemplo comparativo 7: (no según la invención, preparado según la patente WO-99/26991 - copolímero de acriloidimetiltaurato 70 % en peso y acrilamida 30 % en peso)

10 En un matraz Quickfit de 3 litros con agitador de ancla, refrigerador de reflujo con lavador de gas de escape, termómetro/pHímetro combinado y un tubo de introducción de gas se mezclan 1700 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro con 50 ml de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calentamiento.

15 Este recipiente de reacción se cubre con gas de nitrógeno y se introducen en una ligera contracorriente de nitrógeno 245 g de acriloidimetiltaurato. El acriloidimetiltaurato no se disuelve por completo en la mezcla de 2-metilpropan-2-ol/agua y está presente en parte como dispersión de sólido. El valor de pH de esta mezcla se encuentra por debajo de pH 1. A través del tubo de introducción de gas por encima de la fase líquida se introduce amoníaco gaseoso hasta que el valor de pH de la dispersión se encuentre entre 7 y 8. Después de alcanzar el intervalo de pH deseado se sigue agitando aún durante 1 hora y se registra de forma continua el valor de pH. El recipiente de reacción se cubre con nitrógeno y se introducen 105 g de acrilamida. Después del aporte de la acrilamida se controla de nuevo el valor de pH y se corrige dado el caso hasta el intervalo pH 7 a 8. Se conduce durante al menos 1 hora una corriente constante de nitrógeno a través de la solución. Después de este tiempo de inertización se comprueba el oxígeno residual mediante un electrodo de oxígeno. En caso de que el valor medido de oxígeno residual en la fase líquida supere el valor de 1 ppm, se tiene que inertizar de nuevo hasta que se alcance este valor. Después, en una ligera corriente de nitrógeno, se añaden 1,5 g de AIBN y se calienta el reactor de reacción a 60 °C. Justo después de alcanzar una temperatura interna de 60 °C se finaliza la introducción de gas de nitrógeno y se observa un inicio de la reacción de polimerización, lo que se puede constatar por un aumento de la temperatura de 10 a 15 °C. Aproximadamente 5-15 minutos después del inicio de la reacción de polimerización se ha superado el máximo de temperatura y se aumenta la temperatura en el recipiente de reacción por el baño de calentamiento hasta el punto de ebullición de la mezcla de 2-metilpropan-2-ol/agua. Con ligero reflujo se sigue agitando durante dos horas la masa ahora viscosa. El producto de reacción, que está presente como suspensión viscosa de polímero en la mezcla de 2-metilpropan-2-ol/agua, se separa mediante filtración y posterior secado en la estufa de secado al vacío.

30 Rendimiento: 362 g

Contenido seco (secador IR 15 minutos a 120 °C): 97,5 %

valor de K (solución al 0,5 % en agua destilada): 208

Ejemplo comparativo 8 (no de acuerdo con la invención, preparado según la patente WO-99/26991) - copolímero de acriloidimetiltaurato 60 % en peso y acrilamida 40 % en peso)

35 El ejemplo comparativo se prepara de forma análoga al polímero comparativo 7. En lugar de las cantidades mencionadas en el polímero comparativo 7 se usan 210 g de acriloidimetiltaurato y 140 g de acrilamida.

Rendimiento: 371 g

Contenido seco (secador IR 15 minutos a 120 °C): 95,5 %

Valor de K (solución al 0,5 % en agua destilada): 219

40 Ejemplo comparativo 9 (no de acuerdo con la invención, preparado según la patente WO-99/26991) - copolímero de acriloidimetiltaurato 60 % en peso y acrilamida 40 % en peso)

El ejemplo comparativo se prepara de forma análoga al polímero comparativo 7. En lugar de las cantidades mencionadas en el polímero comparativo 7 se usan 280 g de acriloidimetiltaurato y 70 g de acrilamida.

Rendimiento: 363 g

45 Contenido seco (secador IR 15 minutos a 120 °C): 96 %

Valor de K (solución al 0,5 % en agua destilada): 201

Ejemplos de resultados de prueba:

50 la prueba se realiza según API spec. 10. En el consistómetro atmosférico, la pasta cruda de cemento se agita/acondiciona a temperatura de prueba y después a la misma temperatura se mide la reología con el viscosímetro FANN Modelo 35SA (a alta temperatura se acondiciona a 93 °C y se mide la viscosidad) y se mide la pérdida de agua

a menos de 120 °C con la filtro-prensa Baroid HTHP o a más de 120 °C con el aparato de prueba de *Stirring Fluid Loss*. Los tiempos de fraguado se establecieron con un consistómetro HTHP de la marca Autoclave Engineers. Formulación de las pastas crudas de cemento: hasta 100 % de cemento Dyckerhoff Class G, 43,7 % de agua destilada 0,3 % de polímero.

- 5 La Tabla 6 muestra las propiedades de reducción de la pérdida de agua de los ejemplos que se mencionaron anteriormente seleccionados según API spec. 10 a 35 °C (95 °F) en el ensayo de filtración estático en la filtro-prensa Baroid HTHP. A este respecto queda claro que con los polímeros según la invención se puede mejorar la reducción de la pérdida de agua a bajas temperaturas considerablemente en comparación con los ejemplos comparativos. El ejemplo comparativo 7 se diferencia del ejemplo comparativo 1 solo por una cantidad ligeramente menor de iniciador (1,5 g en lugar de 2,0), el valor medido de K de los dos polímeros mencionados es idéntico al valor indicado en la patente WO-99/26991 y se encuentra en 212. Los dos polímeros se sintetizaron según el mismo procedimiento como polímero de precipitación en *terc*-BuOH.

Tabla 6: API spec. 10 a 35 °C (95 °F) de los polímeros según la invención en comparación con los ejemplos comparativos 1, 6 a 8

Polímero n.º	Concentración % en peso	Reología después de la mezcla a 75 °F (24 °C), partes de escala con X vueltas por minuto						API Pérdida de fluido ml
		Vueltas por minuto/rpm						
		600	300	200	100	6	3	
2 (P)	0,5	95	74	46	33	6	3	60
4 (P)	0,3	108	77	44	30	5	3,5	58
8 (P)	0,3	103	73	39	28	4	3	72
13 (P)	0,3	90	72	38	25	4	3	75
20 (P)	0,5	88	67	47	28	4,5	3,5	66
28 (P)	0,3	87	69	39	26	5	3	65
33 (P)	0,3	98	82	59	30	6	3,5	70
36 (P)	0,3	86	63	42	30	5	3,5	68
1 (V)	0,3	94	68	39	26	5	3	115
7 (V)	0,3	96	72	41	26	4,5	3,5	109
8 (V)	0,3	113	81	47	29	6	3	121
9 (V)	0,3	87	75	54	33	6	4	116

15

(P) = Polímero

(V) = Ejemplo comparativo

Tabla 7: API spec. 10 a 250 °F (121,1 °C) de los polímeros según la invención en comparación con los ejemplos comparativos 1, 6 a 8

Polímero n.º	Concentración % en peso	Reología después de la mezcla a 75 °F (24 °C), partes de escala con X vueltas por minuto						API Pérdida de fluido ml
		Vueltas por minuto/rpm						
		600	300	200	100	6	3	
4 (P)	0,5	>300	174	119	65	7	4,5	42
2 (P)	0,5	295	164	113	62	7	4,5	44
13 (P)	0,5	>300	179	126	70	8	5	40
7 (P)	0,5	>300	174	123	68	7	4	43
31 (P)	0,5	>300	167	121	58	7,5	3,5	54
1 (V)	0,5	>300	168	117	64	7,5	5,0	52
7 (V)	0,5	>300	175	113	67	7	5	54
8 (V)	0,5	>300	187	129	72	8	6	60
9 (V)	0,5	>300	159	110	63	7	4,5	58

(P) = Polímero

5 (V) = ejemplo comparativo

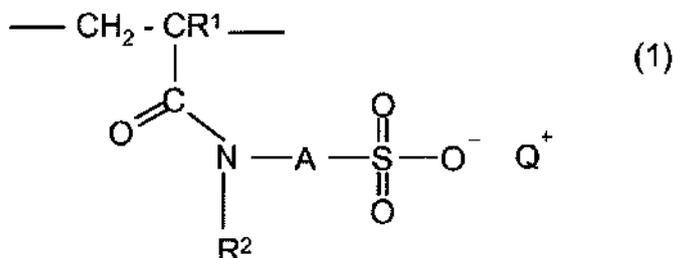
En la Tabla 6 se pudo comprobar una mejora de las propiedades de reducción de la pérdida de agua a 95 °F. Las propiedades de reducción de la pérdida de agua del ejemplo comparativo 7 en la comparación directa con el ejemplo comparativo 1 muestran valores prácticamente idénticos y demuestran la reproducibilidad del procedimiento empleado. A pesar de esto, la pérdida de agua de los polímeros comparativos 1, 6 a 9 con, como promedio, 115 ml +/- 5 ml es claramente mayor que la de los polímeros según la invención. La diferencia de la pérdida de agua de los polímeros según la invención con respecto a los polímeros comparativos ascendió a entre 30 y 55 ml. Esto demuestra claramente que la adición de ácido acrílico conduce a una mejora técnica a menores temperaturas.

La Tabla 7 muestra las propiedades de reducción de la pérdida de agua de los ejemplos que se mencionaron anteriormente seleccionados según API spec. 10 a 250 °F (121,1 °C) en el ensayo de filtración estático en la filtro-prensa Baroid HTHP. También en esta prueba se ha podido mostrar que los polímeros según la invención a temperaturas entre 80 °F y 300 °F y en las mismas condiciones de ensayo presentan una pérdida de agua menor probada que los polímeros de la patente WO-99/26991. Si se realiza la nueva comparación entre el ejemplo comparativo 7 de la patente WO-99/26991 y el ejemplo comparativo 1 (según la patente europea EP 1045869) se muestra también en este ensayo la buena reproducibilidad del procedimiento empleado. Las pruebas de aplicación realizadas según API spec. 10 a 95 °F y 250 °F demuestran claramente que una adición de ácido acrílico en los polímeros según la invención conduce a una mejora de las propiedades de reducción de la pérdida de agua.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero soluble en agua o hinchable en agua con un valor de k de 100 a 300, medido en solución al 0,5 % en peso en agua destilada, que contiene

a) de 25-35 % en moles de una o varias unidades estructurales repetitivas de la fórmula (1)



5

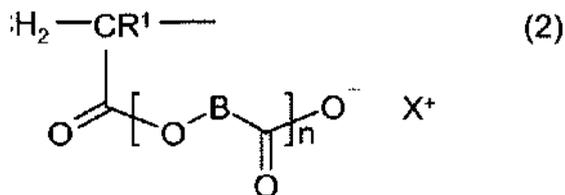
en la que

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> representan hidrógeno, metilo o etilo,

A representa alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado y

10 Q<sup>+</sup> se refiere a H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, 1/2 Ca<sup>++</sup>, 1/2 Mg<sup>++</sup>, 1/2 Zn<sup>++</sup>, 1/3 Al<sup>+++</sup>, iones amonio orgánicos de la fórmula [HNR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>]<sup>+</sup>, en la que R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> pueden ser independientemente entre sí hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 22 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado, mono- o poliinsaturado con 2 a 22 átomos de carbono, un grupo alquilamidopropilo C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, un grupo mono-  
15 hidroxialquilo lineal con 2 a 10 átomos de carbono o un grupo di-hidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y en la que al menos uno de los restos R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> no es hidrógeno o se refiere a mezclas de estos iones,

b) de 3 a 8 % en moles de una o varias unidades estructurales repetitivas de la fórmula (2)



en la que

R<sup>1</sup> se refiere a hidrógeno, metilo o etilo,

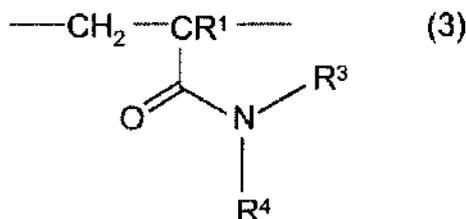
20 X<sup>+</sup> se refiere a H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, 1/2 Ca<sup>++</sup>, 1/2 Mg<sup>++</sup>, 1/2 Zn<sup>++</sup>, 1/3 Al<sup>+++</sup>, iones amonio orgánicos de la fórmula [HNR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>]<sup>+</sup>, en la que R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> pueden ser independientemente entre sí hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 22 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado, mono- o poliinsaturado con 2 a 22 átomos de carbono, un grupo alquilamidopropilo C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, un grupo mono-  
25 hidroxialquilo lineal con 2 a 10 átomos de carbono o un grupo di-hidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y en la que al menos uno de los restos R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> no es hidrógeno o se refiere a mezclas de estos iones,

B es un enlace químico o un grupo alquileo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono y

n es un número entero de 0 a 5

30 y

c) de 57 a 72 % en moles de una o varias unidades estructurales repetitivas de la fórmula (3)



en la que

R<sup>1</sup> es hidrógeno, metilo o etilo y

5 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente entre sí hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo o butilo.

2. Un polímero según la reivindicación 1, caracterizado por que las unidades estructurales de la fórmula (1) se derivan de monómeros del grupo compuesto por acriloldimetiltaurato, acrilol-1,1-dimetil-2metiltaurato, acrilolitaurato, acrilol-N-metiltaurato.

10 3. Un polímero según la reivindicación 1 y/o 2, caracterizado por que las unidades estructurales de la fórmula (2) se derivan de ácido metacrílico, ácido acrílico, carboxietilacrilato u oligómeros superiores de la fórmula (2), en donde n es un número entero de 2 o más.

15 4. Un polímero según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que las unidades estructurales de la fórmula (3) se derivan de acrilamida, N-metilacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dietilmetacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-*terc*-butilacrilamida y N-butilacrilamida.

5. Un polímero según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que Q<sup>+</sup> en la fórmula (1) está seleccionado de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> y mezclas de estos iones y X<sup>+</sup> en la fórmula (2) está seleccionado de H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> y mezclas de estos iones.

20 6. Un polímero según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, que contiene del 27,5 al 32,5 % en moles de las unidades estructurales (1), del 4,5 al 7,5 de las unidades estructurales (2) y del 60 al 68 % en moles de las unidades estructurales (3).

7. Un polímero según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el grado de neutralización de las unidades estructurales de la fórmula (1) es del 95 al 100 % en moles.

25 8. Un polímeros según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en donde en al menos el 70 % de todas las unidades estructurales de la fórmula (2) n = 0.

9. Un polímero según una o varias de las reivindicaciones 1, 2, 4, 5 y 7, en donde n se refiere a 0 o 1.

10. Un polímero según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la fórmula (3) se deriva de acrilamida.

11. Un polímero según una o varias de las reivindicaciones 1, 5 y 7, en donde la fórmula (1) se refiere a acriloldimetiltaurato, la fórmula (2) a ácido acrílico y la fórmula (3) a acrilamida.

30 12. Un polímero según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que contiene unidades estructurales de

a) del 27,5 al 32,5 % en moles de acriloldimetiltaurato,

b) del 4,5 al 7,5 % en moles de ácido acrílico y

c) del 60 al 68 % en moles de acrilamida.

35 13. Un procedimiento para la preparación de polímeros según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que los monómeros de los que se derivan las unidades estructurales de los componentes a) a c) se polimerizan por radicales en precipitación en un disolvente polar y dado el caso los monómeros antes de la polimerización o el polímero después de la polimerización se neutralizan con amoníaco, carbonato de amonio o aminas orgánicas o una base que contiene Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup> o Al<sup>+++</sup>.

40 14. El procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que el disolvente polar presenta un punto de

ebullición de 60 a 110 °C, preferiblemente de 60 a 85 °C, de forma particularmente preferente de 70 a 85 °C.

15. El procedimiento según la reivindicación 13 y/o 14, caracterizado por que el disolvente polar es una mezcla de disolventes de

d) agua

5 y

e) uno o varios disolventes polares adicionales.

16. El procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado por que el disolvente polar contiene metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 2-metil-2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, dimetilcetona, dietilcetona, pentan-2-ona, butanona, tetrahidropirano, tetrahydrofurano, 2-metiltetrahydrofurano, 1,3-dioxano o 1,4-dioxano.

10 17. El procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 13 a 16, en donde el disolvente polar contiene 2-metilpropan-2-ol.

18. El procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 13 a 17, caracterizado por que el disolvente polar contiene del 1 a 5 % en peso de agua.

15 19. El procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 13 a 18, caracterizado por que del 27,5 al 32,5 % en moles de acrilodimetiltaurato y del 4,5 al 7,5 % en moles de ácido acrílico, del 60 al 68 % en moles de acrilamida de una mezcla del 1 al 8 % en peso de agua y del 92 al 99 % en peso de 2-metilpropan-2-ol se polimerizan por radicales en precipitación y dado el caso se neutralizan los monómeros antes de la polimerización o el polímero después de la polimerización con amoníaco, carbonato de amonio, hidróxido de sodio, carbonato de sodio.

20 20. Uso de un polímero según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12 como aditivo de control de pérdida de fluido en formulaciones de cemento.

21. El uso según la reivindicación 20, en donde la cantidad de polímero se encuentra en del 0,05 al 5 % en peso con respecto al peso de la formulación de cemento.

22. Un método para la cementación de pozos profundos mediante el uso de una pasta cruda de cemento, conteniendo la pasta cruda de cemento un polímero según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12.

25 23. El método según la reivindicación 22, en donde el contenido en polímero asciende a del 0,05 al 5 % en peso con respecto a la pasta cruda de cemento.

24. Una mezcla de polímeros que contiene del 25 a 75 % en peso de un polímero según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12 y del 25 al 75 % en peso de almidón, almidón químicamente modificado o almidón térmicamente modificado.