

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 702**

51 Int. Cl.:

C04B 26/06 (2006.01)

C08F 220/56 (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

C09K 8/508 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.05.2016 PCT/EP2016/062287**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2016 WO16202580**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2016 E 16726557 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019 EP 3310735**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de polímeros a base de acriloidimetiltaurato y monómeros neutros**

30 Prioridad:

17.06.2015 EP 15001794

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

12.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KAYSER, CHRISTOPH;
FISCHER, DIRK;
DIEMEL, CLAUDIA y
BERZ, KATHARINA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 719 702 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

Procedimiento para la fabricación de polímeros a base de acriloldimetiltaurato y monómeros neutros

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de polímeros solubles en agua y absorbentes de agua a base de ácido sulfónico, ácido fosfórico o sus sales, monómeros neutros, así como el uso de estos polímeros como reductores de pérdida de agua en pastas de cemento para la cementación para perforaciones profundas para la reducción de la pérdida de agua en la pared del pozo.

En el caso de las perforaciones profundas para la explotación de yacimientos de petróleo y de gas natural, es necesario el uso de lodos bentoníticos y pastas de cemento. Durante el proceso de perforación se usan los denominados lodos bentoníticos, cuya tarea es, entre otras cosas, extraer a la superficie los detritos de la perforación y refrigerar el cabezal de perforación. Durante el proceso de perforación, la perforación puede pasar por estratos de roca porosos. Por consiguiente, para la evacuación de agua del lodo bentonítico, éste puede entrar en contacto con la roca porosa. Para evitar esto se utilizan aditivos como reductores de pérdida de agua, denominados "Fluid Loss Additive".

Después de que la perforación ha alcanzado una determinada profundidad, se colocan denominados tubos de revestimiento en la perforación. Con este propósito, los tubos de revestimiento se deben fijar, esto es, en el espacio hueco entre el macizo rocoso y los tubos de revestimiento se bombea una pasta de cemento, la cual se endurece hasta convertirse en una roca sólida. La evacuación de agua de la pasta de cemento en la roca porosa durante el proceso de bombeo ha de ser baja para que en la pared de la perforación no se forme ninguna torta de filtración gruesa, la cual, debido al estrechamiento del espacio anular, aumentaría tan drásticamente la presión de bombeo que la roca porosa se rompe. Además, con evacuación de agua demasiado alta, la pasta de cemento no se fraguaría de manera óptima y se haría permeable para gas y petróleo. Por otro lado, la capa de cemento que se forma en el espacio anular debe alcanzar una firmeza suficiente lo más rápido posible y, durante el fraguado, no debe aparecer ninguna contracción, la cual conduzca a canales de flujo para gas, petróleo y agua. Una configuración óptima de las propiedades de la pasta de cemento sólo es posible mediante aditivos. Los aditivos más importantes son retardadores, aceleradores, dispersantes y reductores de pérdida de agua.

Los polímeros sintéticos a base del monómero acriloldimetiltaurato se han establecido de manera especial como reductores de pérdida de agua eficaces en lodos bentoníticos y como reductores de pérdida de agua en pastas de cemento y de yeso.

El documento US-5472051 describe polímeros a partir de acriloldimetiltaurato y ácido acrílico con pesos moleculares más pequeños que 5000 g/mol y su uso como reductores de pérdida de agua.

En el documento EP-1045869 se describen polímeros a partir de acriloldimetiltaurato y acrilamida y su uso como reductores de pérdida de agua. Estos polímeros se fabrican con ayuda de una polimerización de relleno como sal amónica del acriloldimetiltaurato en butanol terciario. La fabricación de una sal de sodio no está descrita, o bien no es posible (ejemplo comparativo 1).

El documento EP-0116671 hace pública la introducción de 5 – 60 % p/p de vinilamidas (p. ej., N-vinil metilacetamida) en polímeros que contienen acriloldimetiltaurato. De esta manera, el rango de alta temperatura de la aplicación se puede aumentar considerablemente.

El documento US-5025040 describe polímeros a partir de acriloldimetiltaurato, acrilamida y al menos 20 % N-vinilimidazol.

Los documentos EP-0217608, US-4555269 y EP-0157055 describen un copolímero a partir de acriloldimetiltaurato y dimetilacrilamida en la relación molar de 1/4 a 4:1 como Fluid Loss Additive para pastas de cemento salinas (más o menos 10 % p/p) y el uso de acriloldimetiltaurato y ácido acrílico en la relación molar de 1:4 a 4:1 para el mismo fin.

El documento EP-1059316 describe el uso de polímeros que contienen acriloldimetiltaurato, ácido vinilfosfórico y monómeros catiónicos, su fabricación y el uso como reductores de pérdida de agua.

El documento US-5336316 revela una composición de cemento para yacimientos de petróleo y de gas, la cual incluye un cemento, agua y un aditivo. El aditivo es un polímero, el cual contiene grupos fosfonatos unidos a una estructura de polímero. El aditivo confiere a la composición de cemento propiedades de fraguado y de pérdida de agua mejoradas.

En el caso de la fabricación industrial, los copolímeros de poli(acriloldimetiltaurato) sintéticos se pueden producir en dos formas físicas distintas, como polvo y en forma líquida. Bajo la forma líquida se deben entender soluciones de polímeros como, por ejemplo, emulsiones de polímeros o dispersiones, en las cuales el polímero está presente disuelto en un disolvente y disperso por medio del empleo de un emulsionante.

Los copolímeros de poli(acriloldimetiltaurato) sintéticos se describieron brevemente en las solicitudes de patente US-5373044, US-2798053, EP-1045869, EP-301532, EP-816403, EP-1116733 y EP-1069142. Todos estos

5 polímeros a base de acriloidimetiltaurato se obtienen con ayuda de una polimerización de relleno. En este caso, los monómeros utilizados se ponen en un disolvente orgánico como tolueno, acetato de etilo, hexano, ciclohexano, etanol o 2-metilpropano-2-ol. La desventaja de este disolvente orgánico es generalmente que el acriloidimetiltaurato no se disuelve allí dentro por completo y, tras la polimerización, se producen proporciones de monómeros residuales de los polímeros contenidos. Además, generalmente no se alcanza ninguna masa molar alta, ya que, durante la polimerización, el polímero se vuelve muy rápidamente insoluble en el disolvente.

10 Los copolímeros de poli(acriloidimetiltaurato) que se crearon con ayuda de una polimerización de relleno presentan la ventaja, en comparación con la polimerización de relleno inversa, de que en el producto final no está presente ningún resto de petróleo y los emulsionantes. Los petróleos empleados y los emulsionantes empleados en el proceso de polimerización mencionado pueden provocar en parte irritaciones cutáneas. Además, los polímeros que se crearon con ayuda de una polimerización de emulsión inversa tienen generalmente la desventaja de que el petróleo contenido en el polímero conduce fuera del procedimiento para enturbiamientos en soluciones de polímeros acuosas.

15 En las publicaciones internacionales WO-2010/108634, WO-2012/119747, WO-2012/119746, en los documentos EP-1045869, EP-0816403, EP-2227498, el documento US-7151137 y la publicación internacional WO-0244268 se describen, entre otras cosas, procedimientos para la fabricación de copolímeros de poli(acriloidimetiltaurato) con ayuda de una polimerización de relleno en 2-metilpropano-2-ol.

20 El uso de 2-metilpropano-2-ol o mezclas de 2-metilpropano-2-ol/agua hace necesario el neutralizar el acriloidimetiltaurato con amoníaco gaseoso o una sal que contiene amonio, ya que éstas son las únicas sales del acriloidimetiltaurato que se pueden disolver de manera suficiente en 2-metilpropano-2-ol, para que puedan producirse polímeros del peso molecular deseado. La baja solubilidad de estas sales alcalinas o alcalinotérricas de copolímeros de poli(acriloidimetiltaurato) influye de manera negativa en el peso molecular de los polímeros obtenidos y su rendimiento.

25 En el documento EP-1033378 se describe un procedimiento para la fabricación de copolímeros de poli(acriloidimetiltaurato) de sal amónica en 2-metilpropano-2-ol. Los polímeros fabricados se utilizaron en lodos bentoníticos de agua marina cargados con barita con 3 % de KCl y un peso específico de 2,1 kg/l (ejemplos comparativos 2 y 3).

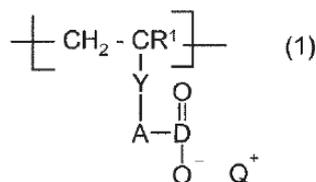
30 El uso de sales amónicas de los copolímeros de poli(acriloidimetiltaurato) en pastas de cemento o lodos bentoníticos alcalinos tiene, debido a los altos valores de pH predominantes ($\text{pH} > 10$), la desventaja decisiva de que se produce la liberación de gas amoníaco. Esto tiene como consecuencia que, en el lugar de utilización, se aprecia un olor molesto e irritante, el cual se provoca a través de la liberación del amoníaco tóxico en el medio ambiente. Hace necesario el equipamiento técnico especial para, por ejemplo, descartar un daño personal o la liberación de este gas en el medio ambiente. Igualmente, la liberación indeseada del gas amoníaco impide el uso de detectores de gas en instalaciones para perforación de petróleo y gas natural.

35 La misión de la presente invención era por lo tanto proporcionar un procedimiento para la fabricación de polímeros y copolímeros del acriloidimetiltaurato, con cuya ayuda se pueden colocar directamente las sales metálicas, preferiblemente sales alcalinas y alcalinotérricas, de estos polímeros y copolímeros. Estos polímeros y copolímeros tienen que mostrar un rendimiento mejorado en el uso como reductores de pérdida de agua en pastas de cemento o como aditivos en lodos bentoníticos. Durante su uso, no se produce la liberación de amoníaco, tal como era habitual para los reductores de pérdida de agua del estado de la técnica.

40 Sorprendentemente, ahora se percibió que los polímeros o copolímeros lineales o ramificados del acriloidimetiltaurato, los cuales, como sales metálicas, preferiblemente sales alcalinas o alcalinotérricas, están libres de sales amoníacas, se pueden fabricar con ayuda de un procedimiento, en el que el acriloidimetiltaurato se polimeriza como sal metálica neutralizada, preferiblemente sal alcalina o sal alcalinotérrica, en particular preferiblemente como sal de sodio.

45 El objeto de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de polímeros solubles en agua o absorbentes de agua, que contiene:

a) de 5 a 98 %/mol, preferiblemente de 20 a 80 %/mol de una o varias unidades estructurales recurrentes de la fórmula (1)



en donde

- 5 R^1, R^2, R^3 significa hidrógeno, metilo o etilo,
- Y significa un enlace químico, O, CH_2 , $\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}$, $\text{C}(\text{O})\text{NR}^2$,
- A significa un enlace químico, O, arileno, fenileno, C_1 - C_{12} -alquilo lineales o ramificados, un grupo monohidroxialquilo lineal con 2 a 6 átomos de carbono o un grupo dihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 6 átomos de carbono,
- 10 D significa $\text{S}(\text{O})$, POH , POR^3 o PO^-Q^+ ,
- Q^+ representa H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , $\frac{1}{2} \text{Ca}^{++}$, $\frac{1}{2} \text{Mg}^{++}$, $\frac{1}{2} \text{Zn}^{++}$, $\frac{1}{3} \text{Al}^{+++}$, $\frac{1}{4} \text{Zr}^{++++}$ - o mezclas a partir de estos iones,

b) de 2 a 95 %/mol, preferiblemente de 20 a 80 %/mol de una o varias unidades estructurales recurrentes independientes la una de la otra,

- 15 en donde los monómeros, de los cuales se derivan las unidades estructurales a) y b), en un disolvente polar o mezcla de disolvente, se polimerizan radicalmente en precipitación, con la condición de que el disolvente polar o mezcla de disolvente contenga 2-metil-2-propanol y una cetona C_3 - C_5 .

- Los monómeros, los cuales producen las unidades estructurales a), se emplean en una forma de realización como sales de Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Zn^{++} , Al^{+++} , Zr^{++++} . En otra forma de realización, éstas se neutralizan antes de la polimerización, o el polímero contenido tras la polimerización, con una base que contiene Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Zn^{++} , Al^{+++} o Zr^{++++} , preferiblemente con los hidróxidos, hidrogenocarbonatos y carbonatos correspondientes.
- 20

Los polímeros fabricados tras el procedimiento de conformidad con la invención se denominan en lo sucesivo como «polímero D» o como «polímeros D».

- Los pesos moleculares de peso promedio de estos polímeros D son preferiblemente 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 de peso promedio se pueden calcular con ayuda de la Cromatografía de Permeación en Gel (GPC). El modo de procedimiento para la determinación del peso molecular de peso promedio con ayuda de la GPC está completamente revisado en «Makromolekulare Chemie: Eine Einführung» («Química macromolecular: Una introducción») de Bernd Tieke, Wiley-VCH, 2, y una edición ampliada (9 de septiembre de 2005) ISBN-10: 3527313796 está detalladamente descrita en el capítulo 3. Los polímeros se miden de manera estándar contra un poliestirolsulfonato.
- 25
- 30

- Como indicador para el peso molecular sirven la viscosidad relativa, o bien el valor k . Para la determinación del valor k , el polímero D se disuelve en una concentración de (0,5 % p/p) en agua destilada y, por medio de un viscosímetro Ubbelohde, se calcula el tiempo de salida a 20 °C. Este valor da como resultado la viscosidad absoluta de la solución (η_c). La viscosidad absoluta del disolvente es (η_0). La relación de las dos viscosidades absolutas da como resultado la viscosidad relativa:
- 35

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

A partir de la viscosidad relativa Z y la concentración C se puede calcular el valor k por medio de la siguiente ecuación:

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

5 El valor k de los polímeros D es preferiblemente de 100 a 300, más preferiblemente de 150 a 270 y, particularmente preferido, de 180 a 250.

10 Los polímeros D pueden contener respectivamente distintas unidades estructurales de la fórmula (1) o de los componentes b). Un polímero D puede contener, por ejemplo, varias unidades estructurales, las cuales se derivan de ácidos sulfónicos que se pueden polimerizar o ácidos fosfóricos de la fórmula (1). Otro polímero D también puede contener, por ejemplo, varias unidades estructurales neutras de los componentes b), las cuales se diferencian, por ejemplo, por medio de distintos residuos R¹.

A continuación, las referencias a las unidades estructurales a) o b) se deben entender siempre como que éstas describen tanto el caso de una unidad estructural tal como también el caso de dos o más unidades estructurales tales.

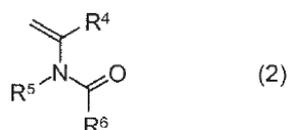
15 Preferiblemente, las unidades estructurales de la fórmula (1) están derivadas de los polímeros D de monómeros a partir del grupo que consiste en aciloildimetiltaurato, aciloil-1,1-dimetil-2metiltaurato, aciloiltaurato, aciloil-N-metiltaurato, 3-aliloxi-2-hidroxi-1-ácido propanesulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido estiroilsulfónico, ácido vinilfosfórico, ácido fosfórico 2-acrilamido-2-metilpropanoico, en particular preferiblemente aciloildimetiltaurato, ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfórico y ácido estiroilsulfónico.

20 Preferiblemente, el grado de neutralización de las unidades estructurales de la fórmula (1) de los polímeros D es de 50,0 a 100 %/mol, en particular preferiblemente de 80,0 a 100 %/mol, en particular preferiblemente de 90,0 a 100 %/mol y, extraordinariamente preferido, de 95,0 a 100 %/mol.

En las unidades estructurales de la fórmula (1) de los polímeros D, el ion contrario Q⁺ distinto de H⁺ es preferiblemente un ion alcalinometálico, en donde de éstos es preferido Na⁺, un ion metálico alcalinotérreo y mezclas a partir de estos iones. Particularmente preferido es el ion contrario Q⁺ Na⁺ distinto de H⁺.

25 Las unidades estructurales neutras, recurrentes e independientes la una de la otra se derivan preferiblemente de ésteres de ácido metacrílico o acrílico, amidas de ácido metacrílico o acrílico, ésteres de ácido metacrílico o poliglicol acrílico, amidas de ácido metacrílico o poliglicol acílico, ésteres de ácido metacrílico o dipropilenglicol acrílico funcionalizados, metacrilatos o acrilatos de alcohol graso etoxilados, acrilatos de alcohol graso propoxilados o N-vinilamidas lineales o cíclicas o N-metilvinilamidas.

30 Las unidades estructurales de los componentes b) se derivan preferiblemente de monómeros de la fórmula general (2),

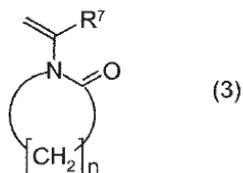


en donde

R⁴, R⁵, R⁶ significa un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono.

35 Unidades estructurales particularmente preferidas de la fórmula (2) están derivadas de monómeros a partir del grupo que consiste en N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-metil-N-vinilformamida, N-metil-N-vinilacetamida.

Además, preferiblemente, las unidades estructurales de los componentes b) se derivan de monómeros de la fórmula general (3),



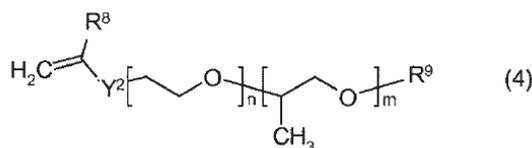
en donde

5 R^7 significa hidrógeno, metilo o etilo, y

n significa un número entero de 3 – 5.

Unidades estructurales particularmente preferidas de la fórmula (3) están derivadas de monómeros a partir del grupo que consiste en N-vinil-2-pirrolidona (NVP) y N-vinilcaprolactama.

10 En otra forma de realización preferida de los polímeros D, las unidades estructurales de los componentes b) se derivan de monómeros de la fórmula general (4),



en donde

R^8 significa hidrógeno, metilo o etilo,

15 R^9 significa H, un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 50 átomos de carbono, un grupo mono-hidroxialquilo lineal o ramificado con 2 a 6 átomos de carbono, un grupo dihidroxialquilo lineal o ramificado con 2 a 6 átomos de carbono, $-(CO-O-R^{12})_oR^{13}$ o $-(CO-NR^{11}-R^{12})_pR^{13}$,

m , n , o y p significan respectivamente, independientemente la una de la otra, un número entero de 0 a 300,

Y significa un enlace químico, O, CH_2 , $C(O)O$, $OC(O)$, $C(O)NR^{10}$ o $NR^{10}C(O)$,

20 R^{10} , R^{11} , R^{12} significan respectivamente, independientemente la una de la otra, hidrógeno o un residuo alquilo lineal o ramificado con 1 a 50 átomos de C,

R^{13} significa un residuo alquilo lineal o ramificado con 1 a 50 átomos de C.

En los compuestos de la fórmula (4), R^8 es preferiblemente hidrógeno o metilo.

25 En los compuestos de la fórmula (4), R^9 es preferiblemente H, un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 50 átomos de carbono, un grupo mono-hidroxialquilo lineal o ramificado con 2 a 6 átomos de carbono o un grupo dihidroxialquilo lineal o ramificado con 2 a 6 átomos de carbono.

En los compuestos de la fórmula (4), Y^2 significa preferiblemente $OC(O)$, $C(O)NR^{10}$ o $NR^{10}C(O)$.

30 Unidades estructurales particularmente preferidas de la fórmula (4) están derivadas de monómeros a partir del grupo que consiste en acetato de vinilo, éter metilvinilo, éter etilvinilo, éter metil alilo, éter metil metalilo, éter etilalilo, acrilamida de butilo terciario, N,N-dietilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, N,N-dipropilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-propilacrilamida, acrilamida, metacrilamida, metilacrilato, metilmetilacrilato, butilacrilato terciario, butilmetacrilato terciario, n-butilacrilato, n-butilmetacrilato, laurilacrilato, laurilmetacrilato, behenilacrilato, behenilmetacrilato, cetilacrilato, cetilmetacrilato, estearilacrilato, estearilmetacrilato, tridecilacrilato, tridecilmetacrilato, polietoxi-(5)-metacrilato, polietoxi-(5)-acrilato, polietoxi-(10)-metacrilato, polietoxi-(10)-acrilato, behenilpolietoxi-(7)-metacrilato, behenilpolietoxi-(7)-acrilato, behenilpolietoxi-(8)-metacrilato, behenilpolietoxi-(8)-acrilato, behenilpolietoxi-(12)-metacrilato, behenilpolietoxi-(12)-acrilato, behenilpolietoxi-(16)-metacrilato, behenilpolietoxi-(16)-acrilato, behenilpolietoxi-(25)-metacrilato, behenilpolietoxi-(25)-acrilato, laurilpolietoxi-(7)-metacrilato, laurilpolietoxi-(7)-acrilato, laurilpolietoxi-(8)-metacrilato, laurilpolietoxi-(8)-acrilato, laurilpolietoxi-(12)-metacrilato, laurilpolietoxi-(12)-acrilato, laurilpolietoxi-(16)-metacrilato, laurilpolietoxi-(16)-acrilato,

5 laurilpolietoxi-(22)-metacrilato, laurilpolietoxi-(22)-acrilato, laurilpolietoxi-(23)-metacrilato, laurilpolietoxi-(23)-acrilato, cetilpolietoxi-(2)-metacrilato, cetilpolietoxi-(2)-acrilato, cetilpolietoxi-(7)-metacrilato, cetilpolietoxi-(7)-acrilato, cetilpolietoxi-(10)-metacrilato, cetilpolietoxi-(10)-acrilato, cetilpolietoxi-(12)-metacrilato, cetilpolietoxi-(12)-acrilato, cetilpolietoxi-(16)-metacrilato, cetilpolietoxi-(16)-acrilato, cetilpolietoxi-(20)-metacrilato, cetilpolietoxi-(20)-acrilato, cetilpolietoxi-(25)-metacrilato, cetilpolietoxi-(25)-acrilato, cetilpolietoxi-(25)-metacrilato, cetilpolietoxi-(25)-acrilato, estearilpolietoxi-(7)-metacrilato, estearilpolietoxi-(7)-acrilato, estearilpolietoxi-(8)-metacrilato, estearilpolietoxi-(8)-acrilato, estearilpolietoxi-(12)-metacrilato, estearilpolietoxi-(12)-acrilato, estearilpolietoxi-(16)-metacrilato, estearilpolietoxi-(16)-acrilato, estearilpolietoxi-(22)-metacrilato, estearilpolietoxi-(22)-acrilato, estearilpolietoxi-(23)-metacrilato, estearilpolietoxi-(23)-acrilato, estearilpolietoxi-(25)-metacrilato, estearilpolietoxi-(25)-acrilato, tridecilpolietoxi-(7)-metacrilato, tridecilpolietoxi-(7)-acrilato, tridecilpolietoxi-(10)-metacrilato, tridecilpolietoxi-(10)-acrilato, tridecilpolietoxi-(12)-metacrilato, tridecilpolietoxi-(12)-acrilato, tridecilpolietoxi-(16)-metacrilato, tridecilpolietoxi-(16)-acrilato, tridecilpolietoxi-(22)-metacrilato, tridecilpolietoxi-(22)-acrilato, tridecilpolietoxi-(23)-metacrilato, tridecilpolietoxi-(23)-acrilato, tridecilpolietoxi-(25)-metacrilato, tridecilpolietoxi-(25)-acrilato, metoxipolietoxi-(7)-metacrilato, metoxipolietoxi-(7)-acrilato, metoxipolietoxi-(12)-metacrilato, metoxipolietoxi-(12)-acrilato, metoxipolietoxi-(16)-metacrilato, metoxipolietoxi-(16)-acrilato, metoxipolietoxi-(25)-metacrilato, metoxipolietoxi-(25)-acrilato.

20 Los polímeros D pueden contener respectivamente distintas unidades estructurales de los componentes b), los cuales se derivan de una o varias de las unidades estructurales de las fórmulas (2) a (4). Un polímero D puede contener, por ejemplo, varias unidades estructurales de la fórmula (2), las cuales se diferencian la una de la otra por medio de distintos residuos R⁵ y R⁶. Por ejemplo, en un polímero D pueden existir tanto N-vinilformamida como también N-metil-N-vinilacetamida. Otro polímero D también puede contener, por ejemplo, varias unidades estructurales de la fórmula (2) y la fórmula (4), las cuales se diferencian por medio de su construcción química. Por ejemplo, en un polímero D pueden existir tanto N-vinilformamida como también acrilamida. Otro polímero D también puede contener, por ejemplo, varias unidades estructurales neutras de las fórmulas (2) a (4). Por ejemplo, en un polímero D pueden existir tanto N-metil-N-vinilacetamida, acrilamida como también N-vinil-2-pirrolidona.

25 Polímeros D preferidos contienen 37,5 a 75 %/mol, en particular 40 a 72,5 %/mol de unidades estructurales de la fórmula (1), preferiblemente derivadas de la sal de sodio del acrilóildimetiltaurato, ácido vinilsulfónico o del ácido vinilfosfórico, 25 a 62,5 %/mol, en particular 27,5 a 60 %/mol de unidades estructurales b), preferiblemente acrilamida, N-metil-N-vinilacetamida, N-vinilformamida, o N-vinil-2-pirrolidona.

30 Polímeros D particularmente preferidos contienen 42,5 a 70 %/mol de unidades estructurales de la fórmula (1), preferiblemente derivadas de la sal de sodio del acrilóildimetiltaurato, ácido vinilsulfónico o del ácido vinilfosfórico, 30 a 57,5 %/mol de unidades estructurales b), preferiblemente acrilamida, N-metil-N-vinilacetamida, N-vinilformamida, o N-vinil-2-pirrolidona.

35 La distribución de las distintas unidades estructurales en los polímeros D puede ser estadística, de tipo bloque, alterna o de tipo gradiente.

La fabricación de los polímeros D se realiza por medio de la polimerización de relleno radical en un disolvente polar o mezcla de disolvente, la cual contiene 2-metil-2-propanol y cetona C₃-C₅.

40 Con esto, los monómeros correspondientes de los cuales se derivan las unidades estructurales de los componentes a) y b) se disuelven o dispersan en un disolvente polar o mezcla de disolvente y, la polimerización, se inicia de manera conocida en sí, p. ej., mediante adición de un compuesto de formación radical. En este caso, por ejemplo, los monómeros colocados se pueden polimerizar «directamente». Sin embargo, estos también se pueden neutralizar antes de la polimerización, en donde, por ejemplo, grupos ácidos de los monómeros utilizados se cambian con bases antes de la polimerización, en donde se configuran los iones contrarios Q⁺ de las unidades estructurales según la fórmula (1). En lugar de la neutralización de los monómeros antes de la polimerización, los polímeros también se pueden neutralizar, sin embargo, tras la polimerización satisfactoria con las bases.

50 En otra forma de realización preferida del procedimiento de conformidad con la invención para la fabricación de los polímeros D, los monómeros, de los cuales se derivan las unidades estructurales de los componentes a) y b), se polimerizan de manera radical en un disolvente polar o mezcla de disolvente, y, en su caso, se neutralizan los monómeros antes de la polimerización o el polímero D tras la polimerización con una base que contiene Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, o Zn⁺⁺, preferiblemente con los hidróxidos, hidrogenocarbonatos y carbonatos correspondientes y, especialmente preferido, con hidrogenocarbonatos y carbonatos.

55 Bases preferidas para la neutralización de las unidades estructurales de los componentes a) son hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de sodio, hidrogenocarbonato de potasio, carbonato de potasio, hidróxido de potasio, hidrogenocarbonato de litio, carbonato de litio, hidróxido de litio, hidrogenocarbonato de calcio, carbonato de calcio, hidróxido de calcio, preferiblemente hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de sodio, hidrogenocarbonato de potasio, carbonato de potasio, hidróxido de potasio, en particular, son preferiblemente hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de sodio y, en particular preferiblemente, son hidrogenocarbonato de sodio y carbonato de sodio.

- 5 En otra forma de realización preferida del procedimiento de conformidad con la invención para la fabricación de los polímeros D, la polimerización de relleno radical se realiza en un disolvente polar o mezcla de disolvente, el cual contiene 2-metil-2-propanol y cetona C₃-C₅, y el cual está caracterizado por que el disolvente o mezcla de disolvente presenta un punto de ebullición de 60 a 110 °C, preferiblemente de 60 a 95 °C, en particular preferiblemente de 65 a 90 °C.
- En otra forma de realización preferida del procedimiento de conformidad con la invención para la fabricación de los polímeros D, el disolvente polar contiene una mezcla a partir de:
- c) agua
- y
- 10 d) uno o varios disolventes polares más.
- En otra forma de realización preferida del procedimiento de conformidad con la invención, los componentes d) están formados a partir de una mezcla de disolvente, la cual contiene uno o varios disolventes orgánicos polares.
- En otra forma de realización preferida del procedimiento de conformidad con la invención, los componentes d) están formados a partir de una mezcla de disolvente, la cual contiene uno o varios alcoholes y una o varias cetonas.
- 15 En otra forma de realización preferida del procedimiento de conformidad con la invención, los componentes d) contienen uno o varios disolventes polares seleccionado del grupo a partir de metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 2-metil-2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, dimetilcetona, dietilcetona, pentano-2-ona, butanona, tetrahidropirano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,3-dioxano, 1,4-dioxano; preferiblemente, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 2-metilpropano-2-ol, 1-butanol, 2-butanol, dimetilcetona, tetrahidrofurano, 2-
- 20 metiltetrahidrofurano, 1,3-dioxano; en particular preferiblemente 2-propanol, 2-metilpropano-2-ol, dimetilcetona, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,3-dioxano; en particular preferiblemente 2-metilpropano-2-ol y dimetilcetona.
- En el procedimiento de conformidad con la invención pueden estar incluidos dentro de los componentes d) distintos disolventes polares. Un disolvente polar de conformidad con la invención de los componentes d) puede, por ejemplo, contener dimetilcetona. Otro disolvente polar de conformidad con la invención de los componentes d) puede, por ejemplo, contener una mezcla a partir de 2-metilpropano-2-ol y dimetilcetona. Otro disolvente de conformidad con la invención de los componentes d) puede, por ejemplo, contener una mezcla a partir de dimetilcetona, 2-metilpropano-2-ol u tetrahidrofurano.
- 25 Una forma de realización especial del procedimiento de conformidad con la invención está caracterizado por que la mezcla de disolvente polar contiene 0,5 a 10 % p/p, preferiblemente 1 a 8 % p/p de agua y, especialmente preferido, 10 a 90 % p/p de 2-metilpropano-2-ol.
- Otra forma de realización especial del procedimiento de conformidad con la invención está caracterizada por que la mezcla de disolvente polar contiene 0,5 a 10 % p/p de agua, 1 a 98,5 % p/p de 2-metilpropano-2-ol y 1 a 98,5 % p/p de dimetilcetona, preferiblemente 0,5 a 7,5 % p/p de agua, 5 a 94,5 % p/p de 2-metilpropano-2-ol y 7,5 a 91,5 % p/p de dimetilcetona.
- 35 Una forma de realización especialmente preferida del procedimiento de conformidad con la invención se produce preferiblemente en una mezcla a partir de 2-metilpropano-2-ol, dimetilcetona y agua. El contenido de agua de esta mezcla no puede sobrepasar de 10 % p/p, ya que, de hacerlo, en el proceso de la polimerización puede producirse la formación de grumos. En concreto, la elección del tipo y la cantidad de la mezcla de disolvente se debe tomar de tal manera que la sal de la unidad estructural recurrente de la fórmula (1), en particular del acriloidimetiltaurato allí dentro es ampliamente soluble o dispersable. Con ampliamente soluble o dispersable se ha de entender que, tras la parada del mezclador-agitador, no se desprende ningún material sólido de la solución o dispersión. El polímero D que surge en el transcurso de la reacción, por el contrario, no ha de ser ampliamente soluble en la mezcla de disolvente seleccionada. Con no ampliamente soluble se ha de entender en este caso que en el transcurso de la polimerización surge una pasta de polímero pastosa y que se puede remover bien en el que no se han de formar grumos ni pegajosidades. El filtrado que se obtiene a través de la aspiración de la pasta puede presentar un contenido de sustancias sólidas de máximo 5 % p/p. Si los copolímeros son en gran medida solubles en el disolvente seleccionado o mezcla de disolvente, durante el secado de la pasta de polimerizado se pueden producir la formación de grumos.
- 40 La reacción de polimerización misma se provoca de manera conocida a través de compuestos de formación radical como azoiniciadores (p. ej., azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(4-metoxi-2.4-dimetil valerónitrilo), 2,2'-azobis(2.4-dimetil valerónitrilo, dimetilo 2,2'-azobis(2-metilpropionato), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo o 2,2'-azobis[N-(2-propileno)-2-metil-propionamida]), peróxidos (p. ej., peróxido de dilaurilo, hidroperóxido de butilo terciario, peróxido de butil diterciario, peróxido de trifenilmetilo, peróxido de benzoil), o persulfatos en un intervalo de temperatura adecuado de 20 a 120 °C, preferiblemente entre 30 y 80 °C y, en particularmente preferido, entre 40 y 70 °C, y continuado durante un espacio de tiempo de 30 min a varias horas.
- 55

Los polímeros D se originan como precipitación voluminosa y blanca en la mezcla de disolvente polar. Para el asilamiento se pueden utilizar todos los procesos de aislamiento, secado y evaporación habituales. En particular, la mezcla de disolvente polar se puede separar del producto a través de un filtrado de compresión o destilación. Un poco residuo de la mezcla de disolvente polar no es concebible ni por motivos de seguridad ni de aplicaciones técnicas.

Los polímeros D fabricados según el procedimiento de conformidad con la invención son ventajosamente apropiados para el uso como reductores de pérdida de agua en fluidos de lodos bentoníticos y pastas de cemento. Estos se usan en las perforaciones profundas para la reducción de la pérdida de agua en la pared de la perforación y como medio para la reducción de la pérdida de agua en pastas de cemento. Tales aditivos también se denominan Fluid Loss Additive o Fluid Loss Control Additive.

Otro objeto de la presente invención es el uso de los polímeros D en fluidos de perforación a base de agua. Estos fluidos de perforación pueden contener, además de los polímeros C, otros aditivos. Tales aditivos son, por ejemplo, bentonita, estabilizadores de arcilla, lignina/sulfonato de lignina, estabilizadores de pH (p. ej., hidróxidos), estabilizadores de temperatura (p. ej., monoetanolamina o polímeros sintéticos sulfonados) y agentes de carga (p. ej., barita, magnetita, carbonato cálcico, ilmenita) para la configuración de la densidad.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la cementación de perforaciones profundas, en el caso del cual una pasta de cemento se pasa dentro de la perforación profunda, el cual contiene los polímeros D en una concentración de 0,01 – 5 % (by weight of cement), preferiblemente 0,05 a 2,5 % bwoc. Otros componentes de las pastas de cemento son agua en distintas salinidades y cemento. Además, se pueden utilizar dispersores, retardadores, aceleradores, extensores, agentes antiespumantes o derivados de silicato como medios de ayuda.

Ejemplos

A) Procedimiento:

En los ejemplos se varió el disolvente polar usado, con cuya ayuda se pueden fabricar los polímeros D. Con ayuda de los ejemplos de procedimiento 1 a 20 se fabricaron otros polímeros D de conformidad con la invención por medio de la variación de los monómeros y variación de los componentes e). Estos polímeros D y los ejemplos de procedimiento usados para la síntesis se resumen en las tablas 1a) a 1c).

Ejemplo de procedimiento 1:

En un matraz Quickfit de 2 L con agitador de ancla, condensador de reflujo con depuradora de gases de escape, termómetro/ph-metro combinado y un tubo de suministro de gas se mezclan 234 g de 2-metilpropano-2-ol anhidro y 158 g de dimetilcetona con 8 g de agua destilada.

El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calor. Este recipiente de reacción se reviste con gas nitrógeno y, en la leve corriente contraria de nitrógeno, se introducen 80 g de aciloildimetiltaurato, y 32,4 g de hidrogenocarbonato de sodio. La sal de sodio del aciloildimetiltaurato no se disuelve por completo en la mezcla de 2-metilpropano-2-ol/dimetilcetona/agua y existe parcialmente como dispersión de sustancia sólida. El recipiente de reacción se reviste con nitrógeno y se introducen 15 g de acrilamida y 2,5 g de N-vinilpirrolidona. Tras la introducción de la acrilamida y N-vinilpirrolidona, el valor pH se controla otra vez y, en su caso, se corrige por medio de la adición de hidrogenocarbonato de sodio en el rango pH 7 a 8. Durante al menos 1 hora se conduce una corriente de nitrógeno constante a través de la solución. Tras este tiempo de inertización, el oxígeno residual se comprueba por medio de un electrodo de oxígeno. Si el valor medido de oxígeno residual en la fase líquida sobrepasara el valor 1 ppm, se debe iniciar de nuevo hasta que se haya alcanzado este valor. Después, el tanque de reacción se calienta a 60 °C y en la leve corriente de nitrógeno se añade 1,0 g de azobis(isobutironitrilo). La iniciación de la polimerización se puede reconocer por medio de un aumento de la temperatura interior. Tras la iniciación se termina el vertido de gas nitrógeno. Más o menos 5 – 10 minutos después del comienzo de la reacción de polimerización, la temperatura máxima está sobrepasada y la temperatura en el recipiente de reacción se aumenta por medio del baño de calor hasta el punto de ebullición de la mezcla de 2-metilpropano-2-ol/dimetilcetona/agua. Bajo un leve reflujo, la masa ahora viscosa se remueve dos horas. El producto de reacción, el cual existe como suspensión viscosa de polímero en la mezcla de 2-metilpropano-2-ol/dimetilcetona/agua, se aísla en el armario secador al vacío mediante filtrado y posterior secado.

Ejemplo de procedimiento 2:

En un matraz Quickfit de 2 L con agitador de ancla, condensador de reflujo con depuradora de gases de escape, termómetro/ph-metro combinado y un tubo de suministro de gas se mezclan 234 g de 2-metilpropano-2-ol anhidro y 154 g de dimetilcetona con 12 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calor. Los demás pasos del procedimiento de polimerización 2 se realizan de forma análoga al procedimiento de polimerización 1. Los cambios de la composición de monómeros están enumerados de forma precisa en la tabla 1.

Ejemplo de procedimiento 3:

5 En un matraz Quickfit de 2 L con agitador de ancla, condensador de reflujo con depuradora de gases de escape, termómetro/ph-metro combinado y un tubo de suministro de gas se mezclan 234 g de 2-metilpropano-2-ol anhidro y 154 g de dimetilcetona con 16 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calor. Los demás pasos del procedimiento de polimerización 3 se realizan de forma análoga al procedimiento de polimerización 1. Los cambios de la composición de monómeros están enumerados de forma precisa en la tabla 1.

Ejemplo de procedimiento 4:

10 En un matraz Quickfit de 2 L con agitador de ancla, condensador de reflujo con depuradora de gases de escape, termómetro/ph-metro combinado y un tubo de suministro de gas se mezclan 296 g de 2-metilpropano-2-ol anhidro y 94 g de dimetilcetona con 10 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calor. Los demás pasos del procedimiento de polimerización 4 se realizan de forma análoga al procedimiento de polimerización 1. Los cambios de la composición de monómeros están enumerados de forma precisa en la tabla 1.

Ejemplo de procedimiento 5:

15 En un matraz Quickfit de 2 L con agitador de ancla, condensador de reflujo con depuradora de gases de escape, termómetro/ph-metro combinado y un tubo de suministro de gas se mezclan 296 g de 2-metilpropano-2-ol anhidro y 86 g de dimetilcetona con 14 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calor. Los demás pasos del procedimiento de polimerización 5 se realizan de forma análoga al procedimiento de polimerización 1. Los cambios de la composición de monómeros están enumerados de forma precisa en la tabla 1.

Ejemplo de procedimiento 6:

20 En un matraz Quickfit de 2 L con agitador de ancla, condensador de reflujo con depuradora de gases de escape, termómetro/ph-metro combinado y un tubo de suministro de gas se mezclan 296 g de 2-metilpropano-2-ol anhidro y 90 g de dimetilcetona con 18 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calor. Los demás pasos del procedimiento de polimerización 6 se realizan de forma análoga al procedimiento de polimerización 1. Los cambios de la composición de monómeros están enumerados de forma precisa en la tabla 1.

Ejemplo de procedimiento 7:

30 En un matraz Quickfit de 2 L con agitador de ancla, condensador de reflujo con depuradora de gases de escape, termómetro/ph-metro combinado y un tubo de suministro de gas se mezclan 197 g de 2-metilpropano-2-ol anhidro y 197 g de dimetilcetona con 6 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calor. Los demás pasos del procedimiento de polimerización 7 se realizan de forma análoga al procedimiento de polimerización 1. Los cambios de la composición de monómeros están enumerados de forma precisa en la tabla 1.

Ejemplo de procedimiento 8:

35 En un matraz Quickfit de 2 L con agitador de ancla, condensador de reflujo con depuradora de gases de escape, termómetro/ph-metro combinado y un tubo de suministro de gas se mezclan 195 g de 2-metilpropano-2-ol anhidro y 197 g de dimetilcetona con 10 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calor. Los demás pasos del procedimiento de polimerización 8 se realizan de forma análoga al procedimiento de polimerización 1. Los cambios de la composición de monómeros están enumerados de forma precisa en la tabla 1.

Ejemplo de procedimiento 9:

40 En un matraz Quickfit de 2 L con agitador de ancla, condensador de reflujo con depuradora de gases de escape, termómetro/ph-metro combinado y un tubo de suministro de gas se mezclan 193 g de 2-metilpropano-2-ol anhidro y 193 g de dimetilcetona con 14 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calor. Los demás pasos del procedimiento de polimerización 9 se realizan de forma análoga al procedimiento de polimerización 1. Los cambios de la composición de monómeros están enumerados de forma precisa en la tabla 1.

Ejemplo de procedimiento 10:

45 En un matraz Quickfit de 2 L con agitador de ancla, condensador de reflujo con depuradora de gases de escape, termómetro/ph-metro combinado y un tubo de suministro de gas se mezclan 191 g de 2-metilpropano-2-ol anhidro y 191 g de dimetilcetona con 18 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calor. Los demás pasos del procedimiento de polimerización 10 se realizan de forma análoga al procedimiento de polimerización 1. Los cambios de la composición de monómeros están enumerados de forma precisa en la tabla 1.

Ejemplo de procedimiento 11:

50 En un matraz Quickfit de 2 L con agitador de ancla, condensador de reflujo con depuradora de gases de escape, termómetro/ph-metro combinado y un tubo de suministro de gas se mezclan 90 g de 2-metilpropano-2-ol anhidro y 298 g de dimetilcetona con 12 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño

de calor. Los demás pasos del procedimiento de polimerización 11 se realizan de forma análoga al procedimiento de polimerización 1. Los cambios de la composición de monómeros están enumerados de forma precisa en la tabla 1.

Ejemplo de procedimiento 12:

- 5 En un matraz Quickfit de 2 L con agitador de ancla, condensador de reflujo con depuradora de gases de escape, termómetro/ph-metro combinado y un tubo de suministro de gas se mezclan 90 g de 2-metilpropano-2-ol anhidro y 294 g de dimetilcetona con 16 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calor. Los demás pasos del procedimiento de polimerización 12 se realizan de forma análoga al procedimiento de polimerización 1. Los cambios de la composición de monómeros están enumerados de forma precisa en la tabla 1.

Ejemplo de procedimiento 13:

- 10 En un matraz Quickfit de 2 L con agitador de ancla, condensador de reflujo con depuradora de gases de escape, termómetro/ph-metro combinado y un tubo de suministro de gas se mezclan 90 g de 2-metilpropano-2-ol anhidro y 290 g de dimetilcetona con 20 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calor. Los demás pasos del procedimiento de polimerización 13 se realizan de forma análoga al procedimiento de polimerización 1. Los cambios de la composición de monómeros están enumerados de forma precisa en la tabla 1.

- 15 Ejemplo de procedimiento 14:

- 20 En un matraz Quickfit de 2 L con agitador de ancla, condensador de reflujo con depuradora de gases de escape, termómetro/ph-metro combinado y un tubo de suministro de gas se mezclan 60 g de 2-metilpropano-2-ol anhidro y 320 g de dimetilcetona con 20 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calor. Los demás pasos del procedimiento de polimerización 14 se realizan de forma análoga al procedimiento de polimerización 1. Los cambios de la composición de monómeros están enumerados de forma precisa en la tabla 1.

Ejemplo de procedimiento 15:

- 25 En un matraz Quickfit de 2 L con agitador de ancla, condensador de reflujo con depuradora de gases de escape, termómetro/ph-metro combinado y un tubo de suministro de gas se mezclan 60 g de 2-metilpropano-2-ol anhidro y 316 g de dimetilcetona con 24 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calor. Los demás pasos del procedimiento de polimerización 15 se realizan de forma análoga al procedimiento de polimerización 1. Los cambios de la composición de monómeros están enumerados de forma precisa en la tabla 1.

Ejemplo de procedimiento 16 (no de conformidad con la invención):

- 30 En un matraz Quickfit de 2 L con agitador de ancla, condensador de reflujo con depuradora de gases de escape, termómetro/ph-metro combinado y un tubo de suministro de gas se ponen 384 g de tetrahidrofurano y 16 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calor.

- 35 Este recipiente de reacción se reviste con gas nitrógeno y en la leve corriente de nitrógeno se introducen 85 g de acriloldimetiltaurato, 1,15 g de ácido vinilfosfórico y 42,1 g de hidrogenocarbonato de potasio. La sal de potasio del acriloldimetiltaurato no se disuelve por completo en la mezcla de tetrahidrofurano/agua y existe parcialmente como dispersión de sustancia sólida. El recipiente de reacción se reviste con nitrógeno y se introducen 5 g de acrilamida, 5 g de N-vinilpirrolidona y 5 g de N-vinilformamida. Tras la introducción de los monómeros neutros, el valor pH se controla otra vez y, en su caso, se corrige por medio de la adición de hidrogenocarbonato de potasio en el rango pH 7 a 8. Durante al menos 1 hora se conduce una corriente de nitrógeno constante a través de la solución. Tras este tiempo de inertización, el oxígeno residual se comprueba por medio de un electrodo de oxígeno. Si el valor medido de oxígeno residual en la fase líquida sobrepasara el valor 1 ppm, se debe iniciar de nuevo hasta que se haya alcanzado este valor. Después, el tanque de reacción se calienta a 60 °C y en la leve corriente de nitrógeno se añade 1,0 g de azobis(isobutironitrilo). La iniciación de la polimerización se puede reconocer por medio de un aumento de la temperatura interior. Tras la iniciación se termina el vertido de gas nitrógeno. Más o menos 5 – 10 minutos después del comienzo de la reacción de polimerización, la temperatura máxima está sobrepasada y la temperatura en el recipiente de reacción se aumenta por medio del baño de calor hasta el punto de ebullición de la mezcla de tetrahidrofurano/agua. Bajo un leve reflujo, la masa ahora viscosa se remueve dos horas. El producto de reacción, el cual existe como suspensión viscosa de polímero en la mezcla de tetrahidrofurano/agua, se aísla en el armario secador al vacío mediante filtrado y posterior secado.
- 40
- 45

Ejemplo de procedimiento 17 (no de conformidad con la invención):

- 50 En un matraz Quickfit de 2 L con agitador de ancla, condensador de reflujo con depuradora de gases de escape, termómetro/ph-metro combinado y un tubo de suministro de gas se mezclan 394 g de tetrahidrofurano y 6 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calor. Los demás pasos del procedimiento de polimerización 17 se realizan de forma análoga al procedimiento de polimerización 16. Los cambios de la composición de monómeros están enumerados de forma precisa en la tabla 1.

Ejemplo de procedimiento (no de conformidad con la invención):

5 En un matraz Quickfit de 2 L con agitador de ancla, condensador de reflujo con depuradora de gases de escape, termómetro/ph-metro combinado y un tubo de suministro de gas se mezclan 390 g de 2-metiltetrahidrofurano con 10 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calor. Los demás pasos del procedimiento de polimerización 18 se realizan de forma análoga al procedimiento de polimerización 1. Los cambios de la composición de monómeros están enumerados de forma precisa en la tabla 1.

10 Los polímeros D, los cuales se fabricaron según los ejemplos de procedimiento 1 a 15 de conformidad con la invención, están enumerados en la siguiente tabla 1. Los cambios realizados como, por ejemplo, el empleo y la cantidad de empleo de otra base para la neutralización del acriloldimetiltaurato o el empleo y la cantidad de empleo de otro iniciador están expuestos en la tabla 1.

Tabla 1: Ejemplos para polímeros D fabricados según los ejemplos de procedimiento 1 a 20 de conformidad con la invención.

Denomin.	Ej. Proced.	ACDMT		Comonomero - 1		Comonomero - 2		Comonomero - 3		Comonomero - 4		Agente neutralizador		Iniciador		valor k
		/ %/mol	/ %/mol	Nombre	/ g	Nombre	/ g									
Polímero D - 1	1	62,3	62,3	AM	34,1	NVP	3,63	-	-	-	-	NaHCO ₃	32,4	AIBN	1,00	204
Polímero D - 2	2	62,3	62,3	AM	34,1	NVP	3,63	-	-	-	-	NaHCO ₃	32,4	AIBN	1,00	212
Polímero D - 3	3	62,3	62,3	AM	34,1	NVP	3,63	-	-	-	-	NaHCO ₃	32,4	AIBN	1,00	207
Polímero D - 4	5	62,3	62,3	AM	34,1	NVP	3,63	-	-	-	-	NaHCO ₃	32,4	AIBN	1,00	193
Polímero D - 5	8	62,3	62,3	AM	34,1	NVP	3,63	-	-	-	-	NaHCO ₃	32,4	AIBN	1,00	187
Polímero D - 6	9	62,3	62,3	AM	34,1	NVP	3,63	-	-	-	-	NaHCO ₃	32,4	AIBN	1,00	206
Polímero D - 7	11	62,3	62,3	AM	34,1	NVP	3,63	-	-	-	-	NaHCO ₃	32,4	AIBN	1,00	209
Polímero D - 8	12	62,3	62,3	AM	34,1	NVP	3,63	-	-	-	-	NaHCO ₃	32,4	AIBN	1,00	171
Polímero D - 9	14	62,3	62,3	AM	34,1	NVP	3,63	-	-	-	-	NaHCO ₃	32,4	AIBN	1,00	238
Polímero D - 11	2	62,3	62,3	AM	34,1	NVP	3,63	-	-	-	-	Na ₂ CO ₃	20,5	AIBN	1,00	213
Polímero D - 12	9	62,3	62,3	AM	34,1	NVP	3,63	-	-	-	-	K ₂ CO ₃	26,7	AIBN	1,00	224
Polímero D - 13	12	62,3	62,3	AM	34,1	NVP	3,63	-	-	-	-	KHCO ₃	38,7	AIBN	1,00	215
Polímero D - 14	5	62,3	62,3	AM	34,1	NVP	3,63	-	-	-	-	KOH	21,7	AIBN	1,00	213
Polímero D - 15	14	62,3	62,3	AM	34,1	NVP	3,63	-	-	-	-	NaOH	15,4	AIBN	1,00	241
Polímero D - 16	2	60,8	60,8	AM	33,2	NVP	3,54	-	-	-	-	NaHCO ₃	33,8	AIBN	1,10	217
Polímero D - 17	5	60,8	60,8	AM	33,2	NVP	3,54	-	-	-	-	KHCO ₃	40,2	AIBN	1,10	226
Polímero D - 18	8	78,7	78,7	DMAAm	14,4	NVP	5,04	-	-	-	-	NaHCO ₃	33,2	AIBN	0,80	196
Polímero D - 19	2	78,7	78,7	DMAAm	14,4	NVP	5,04	-	-	-	-	KHCO ₃	39,6	AIBN	0,80	206
Polímero D - 20	5	38,7	38,7	AM	18,3	VIMA	12,04	-	-	-	-	LiHCO ₃	47,2	AIBN	1,70	228
Polímero D - 21	8	41,6	41,6	AM	22,8	NVP	2,43	-	-	-	-	NaHCO ₃	58,3	AIBN	1,60	199
Polímero D - 22	3	52,8	52,8	AM	28,8	VIMA	4,14	NVF	9,61	-	-	Na ₂ CO ₃	24,0	AIBN	1,10	224
Polímero D - 23	8	37,0	37,0	AM	24,9	NVP	1,90	NVF	6,73	-	-	Na ₂ CO ₃	53,1	AIBN	1,60	203

Denomin.	Ej. Proced.	ACDMT / %/mol	Comonomero - 1		Comonomero - 2		Comonomero - 3		Comonomero - 4		Agente neutralizador		Iniciador		valor k
			Nombre	/ %/mol	Nombre	/ g	Nombre	/ g							
Polímero D - 24	10	54,3	AM	29,7	VIMA	14,48	-	-	-	-	NaHCO ₃	33,3	AIBN	1,20	231
Polímero D - 25	9	56,5	AM	30,9	NVF	10,09	-	-	-	-	KHCO ₃	40,4	AIBN	1,10	216
Polímero D - 26	4	30,8	AM	40,5	NVP	2,59	NVF	4,05	-	-	NaHCO ₃	30,8	AIBN	1,10	206
Polímero D - 27	6	30,8	AM	40,5	NVP	2,59	NVF	4,05	-	-	NaHCO ₃	30,8	AIBN	1,10	232
Polímero D - 28	7	30,8	AM	40,5	NVP	2,59	NVF	4,05	-	-	NaHCO ₃	30,8	AIBN	1,10	179
Polímero D - 29	10	30,8	AM	40,5	NVP	2,59	NVF	4,05	-	-	NaHCO ₃	30,8	AIBN	1,10	238
Polímero D - 30	13	30,8	AM	40,5	NVP	2,59	NVF	4,05	-	-	NaHCO ₃	30,8	AIBN	1,10	242
Polímero D - 31	4	68,8	AM	11,8	NVP	7,55	NVF	11,81	-	-	NaHCO ₃	34,5	AIBN	1,40	186
Polímero D - 32	6	68,8	AM	11,8	NVP	7,55	NVF	11,81	-	-	NaHCO ₃	34,5	AIBN	1,40	215
Polímero D - 33	7	68,8	AM	11,8	NVP	7,55	NVF	11,81	-	-	NaHCO ₃	34,5	AIBN	1,00	176
Polímero D - 34	10	68,8	AM	11,8	NVP	7,55	NVF	11,81	-	-	NaHCO ₃	34,5	AIBN	1,40	180
Polímero D - 35	13	68,8	AM	11,8	NVP	7,55	NVF	11,81	-	-	NaHCO ₃	34,5	AIBN	1,00	237
Polímero D - 36	15	68,8	AM	11,8	NVP	7,55	NVF	11,81	-	-	NaHCO ₃	34,5	AIBN	1,00	243
Polímero D - 37	2	68,8	AM	11,8	NVP	7,55	NVF	11,81	-	-	NaHCO ₃	34,5	AIBN	1,00	213
Polímero D - 38	9	68,8	AM	11,8	NVP	7,55	NVF	11,81	-	-	NaHCO ₃	34,5	AIBN	1,00	207
Polímero D - 39	11	68,8	AM	11,8	NVP	7,55	NVF	11,81	-	-	NaHCO ₃	34,5	AIBN	1,00	211
Polímero D - 41	2	67,4	VPS	1,99	AM	11,60	NVP	7,42	NVF	11,60	LiHCO ₃	28,6	AIBN	1,00	216
Polímero D - 42	16	67,4	VPS	1,99	AM	11,60	NVP	7,42	NVF	11,60	KHCO ₃	42,1	AIBN	1,00	147
Polímero D - 43	17	67,4	VPS	1,99	AM	11,60	NVP	7,42	NVF	11,60	Na ₂ CO ₃	22,9	AIBN	1,00	128
Polímero D - 44	18	67,4	VPS	1,99	AM	11,60	NVP	7,42	NVF	11,60	K ₂ CO ₃	29,1	AIBN	1,00	135
Polímero D - 45	9	67,4	VPS	1,99	AM	11,60	NVP	7,42	NVF	11,60	NaHCO ₃	35,3	AIBN	1,00	186
Polímero D - 46	2	44,5	AM	55,5	-	-	-	-	-	-	NaHCO ₃	28,4	AIBN	1,30	220
Polímero D - 47	4	44,5	AM	55,5	-	-	-	-	-	-	NaHCO ₃	28,4	AIBN	1,30	222

Denomin.	Ej. Proced.	ACDMT / %/mol	Comonomero - 1		Comonomero - 2		Comonomero - 3		Comonomero - 4		Agente neutralizador		Iniciador		Valor k
			Nombre	/%/mol	Nombre	/%/mol	Nombre	/%/mol	Nombre	/%/mol	Nombre	/%/mol	Nombre	g	
Polímero D - 48	9	44,5	AM	55,5	-	-	-	-	-	-	NaHCO ₃	28,4	AIBN	1,40	204
Polímero D - 49	11	44,5	AM	55,5	-	-	-	-	-	-	NaHCO ₃	28,4	AIBN	1,60	200
Polímero D - 51	5	44,0	AM	55,0	VPS	1,00	-	-	-	-	NaHCO ₃	29,0	AIBN	1,30	192
Polímero D - 52	5	43,6	AM	54,4	VPS	2,00	-	-	-	-	NaHCO ₃	29,7	AIBN	1,30	183
Polímero D - 53	5	43,1	AM	53,9	VPS	2,99	-	-	-	-	NaHCO ₃	30,3	AIBN	1,30	187
Polímero D - 54	5	42,7	AM	53,3	VPS	4,03	-	-	-	-	NaHCO ₃	31,1	AIBN	1,30	201
Polímero D - 55	5	42,2	AM	52,8	VPS	4,98	-	-	-	-	NaHCO ₃	31,7	AIBN	1,30	205
Polímero D - 56	2	44,0	VPS	1,00	AM	55,0	-	-	-	-	KOH	19,8	AIBN	1,30	217
Polímero D - 57	2	43,6	VPS	2,00	AM	54,4	-	-	-	-	NaOH	14,8	AIBN	1,30	215
Polímero D - 58	2	42,0	VPS	1,00	AM	52,5	NVP	4,50	-	-	KOH	19,9	AIBN	1,30	219
Polímero D - 59	2	42,0	VPS	1,00	AM	52,5	NVP	4,50	-	-	NaOH	14,2	AIBN	1,30	208
Polímero D - 60	2	42,5	VPS	1,01	AM	53,1	NVF	3,48	-	-	KOH	19,9	AIBN	1,30	211
Polímero D - 61	2	42,5	VPS	1,01	AM	53,1	NVF	3,48	-	-	NaOH	14,2	AIBN	1,30	214
Polímero D - 62	2	42,9	VPS	1,02	AM	53,6	VIMA	2,50	-	-	KOH	19,9	AIBN	1,30	216
Polímero D - 63	2	42,9	VPS	1,02	AM	53,6	VIMA	2,50	-	-	NaOH	14,2	AIBN	1,30	213
Polímero D - 64	2	56,0	VPS	1,01	AM	47,9	DMAAm	5,08	-	-	KOH	19,8	AIBN	1,30	218
Polímero D - 65	2	46,0	VPS	1,01	AM	47,9	DMAAm	5,08	-	-	NaOH	14,1	AIBN	1,30	222
Polímero D - 66	4	30,0	AM	70,0	-	-	-	-	-	-	NaHCO ₃	22,3	AIBN	1,40	206
Polímero D - 67	4	35,0	AM	65,0	-	-	-	-	-	-	NaHCO ₃	25,4	AIBN	1,40	211
Polímero D - 68	4	40,0	AM	60,0	-	-	-	-	-	-	NaHCO ₃	28,4	AIBN	1,40	207
Polímero D - 69	4	45,0	AM	55,0	-	-	-	-	-	-	NaHCO ₃	30,4	AIBN	1,40	215
Polímero D - 70	13	30,0	AM	70,0	-	-	-	-	-	-	NaHCO ₃	22,3	AIBN	1,40	228
Polímero D - 71	13	35,0	AM	65,0	-	-	-	-	-	-	NaHCO ₃	25,4	AIBN	1,40	222

Denomin.	Ej. Proced.	ACDMT / %/mol	Comonomero – 1		Comonomero – 2		Comonomero – 3		Comonomero – 4		Agente neutralizador		Iniciador		Valor k
			Nombre	/%/mol	Nombre	/%/mol	Nombre	/%/mol	Nombre	/%/mol	Nombre	/%/mol	Nombre	/g	
Polímero D - 72	13	40,0	AM	60,0	-	-	-	-	-	-	NaHCO ₃	28,4	AIBN	1,40	236
Polímero D - 73	13	45,0	AM	55,0	-	-	-	-	-	-	NaHCO ₃	30,4	AIBN	1,40	231
Polímero D - 74	4	28,5	AM	66,5	VIMA	5,00	-	-	-	-	Na ₂ CO ₃	19,0	AIBN	1,40	217
Polímero D - 75	4	33,2	AM	61,8	VIMA	5,00	-	-	-	-	Na ₂ CO ₃	20,9	AIBN	1,40	209
Polímero D - 76	2	29,7	AM	69,3	VPS	1,00	-	-	-	-	NaOH	11,3	AIBN	1,40	223
Polímero D - 77	2	34,6	AM	64,4	VPS	1,00	-	-	-	-	NaOH	12,8	AIBN	1,40	207
Polímero D - 78	2	39,6	AM	59,4	VPS	1,00	-	-	-	-	NaOH	14,2	AIBN	1,40	216
Polímero D - 79	2	44,5	AM	54,5	VPS	1,00	-	-	-	-	NaOH	15,1	AIBN	1,40	218
Polímero D - 80	9	29,7	AM	69,3	VPS	1,00	-	-	-	-	NaOH	11,3	AIBN	1,40	207
Polímero D - 81	9	34,6	AM	64,4	VPS	1,02	-	-	-	-	NaOH	12,8	AIBN	1,40	221
Polímero D - 82	9	39,6	AM	59,4	VPS	1,03	-	-	-	-	NaOH	14,2	AIBN	1,40	216
Polímero D - 83	9	44,5	AM	54,5	VPS	1,05	-	-	-	-	NaOH	15,2	AIBN	1,40	211
Polímero D - 84	15	28,2	AM	65,9	VPS	0,87	VIMA	5,00	-	-	NaOH	11,3	AIBN	1,40	236
Polímero D - 85	15	32,9	AM	61,2	VPS	0,97	VIMA	5,00	-	-	NaOH	12,8	AIBN	1,40	238

ACDMT = acrilidimetiltaurato, VPS = ácido vinilfosfórico, VSS = ácido vinilsulfónico, AMPP = ácido fosfórico 2-acrilamido-2-metilpropanoico, SSS = ácido estiroilsulfónico, NaSS = ácido estiroilsulfónico de sodio, ACT = acrilolitaurato, ACNMT = acrilolil-N-metiltaurato, NVP = N-vinil-2-pirrolidona, Am = acrilamida, DMAAm = dimetilacrilamida, NVF = N-vinilformamida, VIMA = N-vinil-N-metilacetamida, AS = ácido acrílico, MAS = ácido metacrílico, AIBN = azobis(isobutironitrilo).

Ejemplo comparativo 1:

(No de conformidad con la invención, fabricado según copolimerizado del documento EP-1045869 fabricado en polimerización de relleno de 44,5 %/mol de acriloldimetiltaurato y 55,5 %/mol de acrilamida con gas amoníaco como reactivo de neutralización).

- 5 En un matraz Quickfit de 3 L con agitador de ancla, condensador de reflujo con depuradora de gases de escape, termómetro/pH-metro combinado y un tubo de suministro de gas se mezclan 1700 g de 2-metilpropano-2-ol anhidro con 50 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calor.

Este recipiente de reacción se reviste con gas nitrógeno y, en la leve corriente contraria de nitrógeno, se introducen 245 g de acriloldimetiltaurato. El acriloldimetiltaurato no se disuelve por completo en la mezcla de 2-metilpropano-2-ol/agua y existe parcialmente como dispersión de sustancia sólida. El valor pH de esta mezcla se sitúa por debajo de pH 1. A través del tubo de suministro de gas se vierte por arriba de la fase líquida amoníaco gaseoso hasta que el valor pH de la dispersión se sitúa entre 7 y 8. Tras alcanzarse el rango de pH deseado se sigue removiendo una hora y el valor pH se registra de forma continuada. El recipiente de reacción se reviste con nitrógeno y se introducen 105 g de acrilamida. Tras la introducción de la acrilamida, el valor pH se controla otra vez y, en su caso, se corrige en los rangos pH 7 a 8. Durante al menos 1 hora se conduce una corriente de nitrógeno constante a través de la solución. Tras este tiempo de inertización, el oxígeno residual se comprueba por medio de un electrodo de oxígeno. Si el valor medido de oxígeno residual en la fase líquida sobrepasara el valor 1 ppm, se debe iniciar de nuevo hasta que se haya alcanzado este valor. Después, en la leve corriente de nitrógeno se añaden 2 g de AIBN y el tanque de reacción se calienta a 60 °C. Poco después de alcanzarse una temperatura interior de 60 °C se termina el vertido de gas nitrógeno y se vigila un inicio de la reacción de polimerización, lo cual se puede determinar por medio de un aumento de temperatura de 10 - 15 °C. Más o menos 5 - 15 minutos después del comienzo de la reacción de polimerización, la temperatura máxima está sobrepasada y la temperatura en el recipiente de reacción se aumenta por medio del baño de calor hasta el punto de ebullición de la mezcla de 2-metilpropano-2-ol/agua. Bajo un leve reflujo, la masa ahora viscosa se remueve dos horas. El producto de reacción, el cual existe como suspensión viscosa de polímero en la mezcla de 2-metilpropano-2-ol/agua, se separa en el armario secador al vacío mediante filtrado y posterior secado.

Rendimiento: 365 g

Contenido de materia seca (secador infrarrojo 15 minutos a 120 °C): 96 %

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

- 30 Ejemplo comparativo 2 según el documento EP-1033378 no de conformidad con la invención.

En un matraz de polimerización de 2 L de capacidad, equipado con agitador, condensador de reflujo, embudo de adición, tubo de suministro de gas y baño de agua calentada eléctricamente se conducen 600 ml de 2-metilpropano-2-ol y, allí dentro, se añaden 77,5 g de acriloldimetiltaurato suspendido bajo agitación; luego se conducen 8,5 L de gas NH₃ y, a continuación, se añaden 7,5 g acrilamida, 7,5 g de N-vinilformamida y 7,5 g de N-vinil-pirrolidona. Bajo vertido de nitrógeno, con el baño María eléctrico la mezcla de reacción se calienta a 50 °C y se agrega 1,0 g de azoisobutironitrilo. Tras un tiempo de inducción de aprox. 2 horas, comienza la polimerización, la temperatura de reacción aumenta hasta 70 °C y el polimerizado se suspende. Todavía se calienta 2 horas a 80 °C, en donde surge una suspensión viscosa. El polímero se puede aislar por medio de aspirado y secado al vacío a 50 °C. Sin embargo, el disolvente también se puede destilar, bajo presión reducida, de la mezcla de reacción. Se obtiene el polímero en forma de un polvo ligero y blanco, el cual se disuelve bien en agua. Valor k según Fikentscher 170.

Ejemplo comparativo 2-1 a 2-4 según el documento US-2012/0095120 no de conformidad con la invención.

45 En un reactor de vidrio de 2 L con una temperatura interior de 20 °C se ponen 344 g de dimetilcetona, 9,6 g de agua desionizada y los monómeros indicados en la tabla 2 y el reactivo de neutralización. El contenido de reacción se remueve y se inertiza bajo una fuerte introducción de nitrógeno durante 1 h. El medio de reacción se calienta a 55 °C y luego se añade 0,7 g de DLP (peróxido de dilaurilo) para iniciar la polimerización. La mezcla de reacción se calienta en reflujo y se mantiene durante 2 h. Tras el enfriado a temperatura ambiente, el medio de reacción se filtra y el residuo polimérico se seca al vacío.

Tabla 2: Ejemplo comparativo 2-1 a 2-4 según el documento US-2012/0095120 no de conformidad con la invención.

Denomin.	ACDMT		Comonomero – 1		Comonomero – 2		Comonomero – 3		Agente neutralizador		Iniciador		valor k
	/ %mol		Nombre	/ % mol	Nombre	/ % mol	Nombre	/ % mol	Nombre	/g	Nombre	/g	
VGP-2-1	62,3		AM	34,1	NVP	3,63	-	-	NaHCO3	32,4	DLP	0,7	130
VGP-2-2	68,8		AM	11,8	NVP	7,55	NVF	11,81	NaHCO3	34,5	DLP	0,7	123
VGP-2-3	44,5		AM	55,5	-	-	-	-	NaHCO3	28,4	DLP	0,7	119
VGP-2-4	43,6		AM	54,4	NPS	2,00	-	-	NaHCO3	29,7	DLP	0,7	110

ACDMT = acrilodimetilaurato, VPS = ácido vinilfosfórico, NVP = N-vinil-2-pirrolidona, Am = acrilamida, NVF = N-vinilformamida, DLP = peróxido de dilaurilo.

B) Pruebas de aplicación de pastas de cemento

5 La prueba se realiza según API spec. 10. En el consistómetro atmosférico, la pasta de cemento se agita/condiciona a temperatura de examen y, entonces, a la misma temperatura, la reología con el viscosímetro FANN modelo 35SA (con alta temperatura, se condiciona a 93 °C y se mide la viscosidad). En el caso de temperaturas > 93 °C, la pérdida de agua se mide con un Stirring Fluid Loss Apparatus (SFLA).

La tabla 3 muestra las propiedades reductoras de pérdida de agua de ejemplos seleccionados arriba mencionados según API spec. 10 a 121,1 °C (250 °F) en la prueba de filtrado agitada en la prensa de filtrado FANN HTHP (Stirring Fluid Loss Apparatus, SFLA).

10 En la prueba se tomaron como base dos cuestiones de evaluación: ¿Se emitió gas amoníaco durante la aplicación de la formulación y se pudieron mejorar las propiedades reductoras de pérdida de agua de los polímeros C? En este caso, se hace evidente que con los polímeros D ya no se produce ninguna emisión de gas amoníaco. La comparación directa de los polímeros D con respecto al estado de la técnica muestra asimismo un perfeccionamiento de las propiedades de Fluid Loss. El polímero del documento EP-1045869 presentó en promedio una Fluid Loss de 52 ml (valor promedio a partir de tres mediciones) en la prueba realizada. Los polímeros D se situaron en parte considerablemente por debajo en sus valores de Fluid Loss. Aquí se alcanzaron valores de 40 a 45 ml.

Formulación de las pastas de cemento:

600 g de Dyckerhoff Glass G Cement

210 g de harina de sílice

328,8 g de agua destilada

20 Polímero en la concentración indicada en la tabla 1

1,8 g de dispersante (polinaftalinsulfonato, PNS)

1,8 g de retardador (sulfonato de lignina).

Tabla 3: (Prueba de aplicación a 250 °F (121,1 °C))

Polímero de tabla 1	Liberación amoníaco en formulación	Conc. / % p/p	Reología tras el mezclado a 75 °F (24 °C), grados de escala a X revoluciones por minuto / revoluciones por minuto /rpm						API Fluid Loss /ml
			300	200	100	6	3		
VGP-1 según EP1045869	Sí	0,5	168	117	64	7,5	5,0	60	
VGP-1 según EP1045869	Sí	0,5	165	118	66	7	5,5	58	
VGP-1 según EP1045869	Sí	0,5	167	117	64	7,5	5,5	62	
VGP-2-1 según US-2012/0095120	No	0,5	124	93	48	5	3	128	
VGP-2-2 según US-2012/0095120	No	0,5	133	105	52	6	3	98	
VGP-2-3 según US-2012/0095120	No	0,5	83	57	28	4	2	80	
VGP-2-4 según US-2012/0095120	No	0,5	86	61	35	5	1	76	
Polímero - D 2	No	0,5	173	125	83	7	5	46	
Polímero - D 4	No	0,5	171	121	67	7,5	5	48	
Polímero - D 6	No	0,5	174	119	65	7	4	52	
Polímero - D 7	No	0,5	173	120	62	7	5	50	
Polímero - D 11	No	0,5	168	117	60	6	4	54	
Polímero - D 12	No	0,5	176	123	69	8	6	52	
Polímero - D 16	No	0,5	184	131	73	11	7	46	
Polímero - D 17	No	0,5	188	137	78	12	8	46	
Polímero - D 22	No	0,5	219	151	81	10	4	42	
Polímero - D 25	No	0,5	218	168	102	32	27	54	
Polímero - D 37	No	0,5	168	117	64	8	5	54	
Polímero - D 38	No	0,5	164	113	62	7	4	48	
Polímero - D 39	No	0,5	166	115	67	6	5	52	
Polímero - D 45	No	0,5	91	63	34	5	3	54	
Polímero - D 46	No	0,5	76	54	32	5	3	44	

Polímero de tabla 1	Liberación amoníaco en formulación	Conc. / % p/p	Reología tras el mezclado a 75 °F (24 °C), grados de escala a X revoluciones por minuto / revoluciones por minuto /rpm						API Fluid Loss /ml
			300	200	100	6	3	2	
Polímero - D 48	No	0,5	68	50	25	4	2	52	
Polímero - D 49	No	0,5	70	49	27	3	2	54	
Polímero - D 51	No	0,5	75	55	31	4	4	46	
Polímero - D 59	No	0,5	81	59	35	5	4	44	
Polímero - D 68	No	0,5	73	51	34	6	4	54	

5 Como muestra la comparación de los ejemplos de conformidad con la invención de la tabla 3 con los ejemplos comparativos VGP-2, VGP-2-1 a VGP-2-4, con el procedimiento de conformidad con la invención, el cual utiliza una mezcla de disolvente, se obtiene un producto que se diferencia de productos que se obtuvieron según el estado de la técnica con sólo un disolvente. Los productos obtenidos según el procedimiento de conformidad con la invención muestran una baja pérdida de agua, cuando estos se emplean como aditivos en pastas de cemento y lodos bentoníticos.

Pruebas de aplicación de lodos bentoníticos

10 En los siguientes ejemplos, los polímeros C se comparan con el polímero comparativo 2 conocido en el estado de la técnica del documento EP-10033378 en un lodo bentonítico de agua marina cargado con barita con 3 % de KCl y un peso específico de 2,1 kg/l. Antes del uso, un lodo bentonítico con hidróxido de sodio se ajusta a un valor pH de 9-11. La cantidad de empleo era respectivamente de 2,5 % p/p.

La calidad del levado y, con ello, la eficacia de los aditivos, se evalúa según los siguientes criterios:

- a) Fluid Loss tras 30 minutos en una prensa de filtrado HTHP a 150 °C y una presión de 500 psi (35 bares) tras 16 h, o bien 66 h, de curado dinámico del lavado en hornos de rodillos a 130, 150, 170, 185 y 200 °C.
- 15 b) Reología (viscosidad plástica [PV], Yield Point [YP], espesores de gel [Gest.] tras 10 segundos [10''] y 10 minutos [10'] medida en el viscosímetro de rotación Fann-35 tras el mezclado, así como tras 16 h, o bien 66 h, de curado dinámico en hornos de rodillos a 130, 150, 170, 185 y 200 °C.

Para los exámenes se usaron los siguientes aditivos:

- a) VGP-2
- 20 b) polímero D-5 (de la tabla 1)
- c) polímero D-8 (de la tabla 1)
- d) polímero D-47 (de la tabla 1)
- e) polímero D-52 (de la tabla 1)
- f) polímero D-34 (de la tabla 1)
- 25 g) VGP-2-3 (de la tabla 2)
- h) VGP-2-4 (de la tabla 2)

Tabla 4

Polímero	Curado / h	antes	16	16	16	66	16	16
	Temp. / °C		130	150	170	170	200	200
VGP-2	Fluid Loss /ml		44	46	22	19	27	27
	PV (cp)	76	85	74	83	74	56	56
	YP /lb/100ft	27	31	34	22	8	6	6
	10" Gest.	5	8	9	7	3,5	5	5
	10' Gest.	12	14	12	10	6	5	5
	Fluid Loss /ml		87	76	73	89	124	124
VGP-2-3 según US-2012/0095120	PV (cp)	104	117	103	83	66	78	78
	YP /lb/100ft	10	13	11	9	5	5	5
	10" Gest.	5	10	7	5	3	3	3
	10' Gest.	11	13	21	25	33	3	3
	Fluid Loss /ml		66	63	53	74	97	97
	PV (cp)	96	101	93	74	68	63	63
VGP-2-4 según US-2012/0095120	YP /lb/100ft	15	19	13	9	6	6	6
	10" Gest.	10	12	12	10	7	7	7
	10' Gest.	12	15	17	23	18	21	21
	Fluid Loss /ml		16	18	19	19	24	24
	PV (cp)	72	75	61	49	27	13	13
	YP /lb/100ft	43	19	19	20	17	8	8
Polímero D-5	10" Gest.	18	14	12	11	8	7	7
	10' Gest.	21	17	16	17	12	13	13
	Fluid Loss /ml		17	19	21	24	27	27
	PV (cp)	69	73	58	46	25	14	14
Polímero D-8	YP /lb/100ft	43	19	19	20	17	8	8

Polímero	Curado / h	antes	16	16	16	16	66	16	16
	Temp. / °C		130	150	170	170	170	200	
	10" Gest.	16	13	11	10	10	9	3	
	10' Gest.	20	17	15	15	14	14	5	
	Fluid Loss /ml		23	24	22	18	18	26	
Polímero D-47	PV (cp)	86	82	82	69	54	54	45	
	YP /lb/100ft	42	17	19	20	17	17	10	
	10" Gest.	12	9	11	10	9	9	3	
	10' Gest.	15	13	15	15	14	14	9	
	Fluid Loss /ml		24	21	23	25	25	25	
Polímero D-52	PV (cp)	89	91	78	65	45	45	30	
	YP /lb/100ft	43	19	19	20	17	17	8	
	10" Gest.	16	13	11	10	9	9	3	
	10' Gest.	20	17	15	15	14	14	5	
	Fluid Loss /ml		16	17	17	20	20	19	
Polímero D-34	PV (cp)	55	44	42	39	45	45	53	
	YP /lb/100ft	38	37	38	30	27	27	16	
	10" Gest.	5	11	12	13	11	11	9	
	10' Gest.	10	15	13	16	12	12	11	

Los resultados de la prueba muestran valores comparables con el ejemplo comparativo 2, en lo referente a las propiedades reológicas uniformes del lodo bentonítico tras el mezclado y tras el curado por encima del rango de temperatura de 130 a 200 °C. Los polímeros D tienen un amplio rango de temperatura en lo referente a su efecto como Fluid Loss Additive.

- 5 Como muestra la comparación de los ejemplos de conformidad con la invención de la tabla 4 con los ejemplos comparativos VGP-1, VGP-2-1 a VGP-2-4, con el procedimiento de conformidad con la invención, el cual utiliza una mezcla de disolvente, se obtiene un producto que se diferencia de productos que se obtuvieron según el estado de la técnica con sólo un disolvente. Los productos obtenidos según el procedimiento de conformidad con la invención muestran una baja pérdida de agua, cuando estos se emplean como aditivos en pastas de cemento y lodos bentoníticos.

10

Ejemplos comparativos con respecto a la publicación internacional WO-99/26991

El procedimiento de la publicación internacional WO-99/26991 se lleva a cabo en una mezcla de 2-metil-2-propanol/agua y, según la descripción del procedimiento general en la página 10, renglón 4 a la página 11, renglón 22, por medio de la adición de carbonato de sodio se obtiene una sal de sodio correspondiente.

- 15 La misión del procedimiento de conformidad con la invención era la fabricación de sales AMPS-Na poliméricas, las cuales son apropiadas de manera especial como reductores de pérdida de agua en lodos bentoníticos y como aditivos para la cementación de perforaciones profundas y, además, mejores propiedades como reductores de pérdida de agua que los polímeros del estado de la técnica descritos. Estas sales AMPS-Na poliméricas del procedimiento de conformidad con la invención tienen que estar libres de iones de amonio que liberan gas amoníaco tóxico en el entorno alcalino. En los ejemplos comparativos 1 y 2 se pudo demostrar ya de forma clara que las sales AMPS-Na poliméricas, fabricadas por medio de una polimerización de relleno, en una mezcla de 2-metil-2-propanol / agua presentan peores propiedades reductoras de la pérdida de agua en lodos bentoníticos que los polímeros del procedimiento de conformidad con la invención. A partir de estos resultados de los ejemplos comparativos 1 y 2 en la presente solicitud se puede deducir que el ejemplo 2 de la publicación internacional WO-99/26991 producirá un empeoramiento similar de las propiedades reductoras de pérdida de agua.

20

25

Para probar esta tesis, a continuación el ejemplo 2 de la publicación internacional WO-99/26991 se repitió dos veces según el procedimiento descrito y se comparó con los polímeros del procedimiento de conformidad con la invención.

Ejemplos comparativos según el ejemplo 2 de la publicación internacional WO-99/26991:

- 30 En un matraz Quickfit de 3 L con agitador de ancla, condensador de reflujo y depuradora de gases de escape, termómetro/ph-metro combinado y un tubo de suministro de gas se ponen 1700 g de butanol terciario y se mezclan con 50 ml de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un termostato de baño de calor.

35

40

45

Este recipiente de reacción se reviste con nitrógeno y, en la leve corriente contraria de nitrógeno, se introducen 245 g de ácido fosfórico acrilamido-2-metilpropanoico. El ácido fosfórico acrilamido-2-metilpropanoico no se disuelve por completo y existe parcialmente como dispersión de sustancia sólida. El valor pH de esta mezcla se sitúa por debajo de 1. Se dosifican 140,5 g de carbonato de sodio. El recipiente de reacción se reviste otra vez con nitrógeno y se introducen 105 g de acrilamida. Durante al menos 1 hora se conduce una corriente de nitrógeno constante a través de la solución. Después, en la corriente de nitrógeno leve se añade 1,5 g de AIBN y el tanque de reacción se calienta a 60 °C. Poco después de alcanzarse una temperatura interior de 60 °C, se termina el vertido de gas nitrógeno y la reacción de polimerización comienza típicamente tras pocos minutos, lo cual se puede determinar por medio de un aumento de la temperatura interior de 10 - 15 °C. Más o menos 5 - 10 minutos después del comienzo de la reacción de polimerización, la temperatura máxima está sobrepasada y la temperatura en el recipiente de reacción se aumenta por medio del baño de calor hasta el punto de ebullición de la mezcla de butanol terciario/agua. Bajo un leve reflujo, la masa ahora viscosa se remueve dos horas. El producto de reacción, el cual existe como suspensión viscosa de polímero en el butanol terciario, se separa del butanol terciario por medio del filtrado y se seca en el armario secador al vacío.

Rendimiento: aprox. 383 g de polímero D3-1

Contenido de materia seca 97 % p/p

Valor k de una solución de 0,5 % p/p: 148

Rendimiento: aprox. 377 g de polímero D3-2

50

Contenido de materia seca 95,8 % p/p

Valor k de una solución de 0,5 % p/p: 164

Comentario sobre el procedimiento de polimerización descrito según el ejemplo 2 de la publicación internacional WO-99/26991:

5 En la publicación internacional WO-99/25991 se describió en la página 11, renglones 17-20, que tras la añadidura de carbonato de sodio el valor pH de la dispersión se sitúa en el rango entre 7 y 8. Esto no se pudo observar durante el reajuste. Tampoco se pudieron observar ninguna formación de gas de CO₂, tal como se realiza en el procedimiento de conformidad con la invención, por medio de la reacción de neutralización entre el carbonato de sodio y el ácido sulfónico tras la añadidura. Además, tras la hora requerida del tiempo de inertización, tampoco pudo observarse ningún cambio en el pH. La relación molar doble de carbonato de sodio descrita en la publicación internacional WO-99/26991 (la relación del ácido sulfónico con iones de Na corresponde de 1 mol a 22 mol) no se modificó al respecto. El análisis de los polímeros D3 -1 y el polímero D3 -2 mostró que todavía una gran parte del carbonato de sodio no descargado se ha quedado en el polímero.

10 El rendimiento indicado en el Ejemplo 2 de la publicación internacional WO-99/26991 con 380 g de polímero (WO-99/26991, página 11, renglón 19) documenta una conversión incompleta, ya que en el caso de una conversión del 100 % de los monómeros, después de la reacción pueden estar presente en el polímero 1,3 mol (270,5 g) de ácido sulfónico de sodio-acrilamido-2-metilpropano y 105 g de acrilamida. Además, vienen 0,65 mol (68,9 g) de carbonato de sodio no descargado, el cual no se puede disolver en butilo terciario. En el caso de una conversión completa de los monómeros al polímero con un contenido de materia seca de 94 % p/p debería resultar por lo tanto un rendimiento total teórico de 472,77 g = ((270,5 + 105 g + 68,9) / 0,94)) en el procedimiento según la publicación internacional WO-99/26991.

20 Los ejemplos comparativos D3 -1 y D3 -2 destacaron por un valor K considerablemente más bajo que los polímeros tras el procedimiento de conformidad con la invención. Esto se puede vincular con el rendimiento reducido mencionado arriba en una polimerización incompleta, ya que la sal de sodio en la mezcla de disolvente del procedimiento descrito de la publicación internacional WO-99/26991 sólo se diluyó de relativamente a en absoluto y, por lo tanto, estaba disponible para la polimerización.

25 La acrilamida y la polimetilamida se pueden, sin embargo, diluir muy bien en butanol terciario. Esto también apunta a una copolimerización incompleta, ya que, tanto la acrilamida como también la poli(acrilamida), se han separado debido al proceso de filtrado y, así, explicarían las pérdidas de masa del rendimiento.

Pruebas de aplicación de pastas de cemento con el polímero D3 -1 y D3 -2.

30 La prueba se realiza según API spec. 10. En el consistómetro atmosférico, la pasta de cemento se agita/condiciona a temperatura de examen y, entonces, a la misma temperatura, la reología con el viscosímetro FANN modelo 35SA (con alta temperatura, se condiciona a 93 °C y se mide la viscosidad). En el caso de temperaturas > 93 °C, la pérdida de agua se mide con un Stiring Fluid Loss Apparatus (SFLA).

La tabla 5 muestra las propiedades reductoras de pérdida de agua de ejemplos seleccionados arriba mencionados según API spec. 10 a 121,1 °C (250 °F) en la prueba de filtrado agitada en la prensa de filtrado FANN HTHP (Stiring Fluid Loss Apparatus, SFLA). Formulación de las pastas de cemento para una aplicación a 250 °F, aprox. 121 °C.

100 g Dyckerhoff Glass G Cement

35 35 g de harina de sílice

54,8 g de agua destilada

Polímero en la concentración indicada en la tabla 1a) a 1c)

0,3 g de dispersante (polinaftalinsulfonato, PNS)

0,5 g de retardador (sulfonato de lignina)

Tabla 5: (Prueba de aplicación a 250 °F (121 °C))

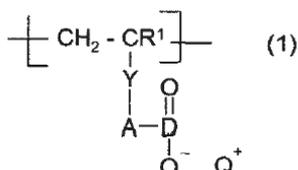
Polímero de tabla 1a) a 1c)	Conc. / % p/p	Reología tras el mezclado a 80 °F (27 °C), grados de escala a X revoluciones por minuto / revoluciones por minuto /rpm						API Fluid Loss a 250 °F /ml
		300	200	100	6	3		
Comparación D 3 -1	0,5	151	118	42	5	3,5	>100	
Comparación D 3 -2	0,5	162	137	56	6	4	>100	
Polímeros COMPARABLES según el procedimiento de conformidad con la invención								
Polímero - D 46	0,5	76	54	32	5	5	48	
Polímero - D 48	0,5	68	50	25	4	2	56	
Polímero - D 49	0,5	70	49	27	3	2	54	
Polímero - D 51	0,5	75	55	31	4	7	46	
Polímero - D 59	0,5	81	59	35	5	8	44	
Polímero - D 68	0,5	73	51	34	6	4	54	

5 Para la prueba de los polímeros contenidos, estos se utilizaron como reductores de pérdida de agua en pastas de cemento. Por medio de la utilización del carbonato de sodio no se pudo detectar precisamente ninguna liberación de amoníaco; sin embargo, al contrario de los polímeros del procedimiento de conformidad con la invención, los ejemplos comparativos D3 -1 y D3 -2 mostraron una «API Fluid Loss a 250 °F» considerablemente más baja de >100 ml. Esto muestra claramente que el procedimiento de conformidad con la invención está tecnológicamente pensado a partir del procedimiento descrito en la publicación internacional WO-99/26991, y que los polímeros que se obtenidos del procedimiento de conformidad con la invención, a pesar de la misma composición, destacan considerablemente por sus propiedades físicas mejoradas como reductores de pérdida de agua.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de polímeros solubles en agua o absorbentes de agua, que contiene:

- a) 5 a 98 %/mol, preferiblemente de 20 a 80 %/mol de una o varias unidades estructurales recurrentes de la fórmula (1)



5

en donde

- | | |
|--|---|
| R ¹ , R ² , R ³ | significa hidrógeno, metilo o etilo, |
| Y | significa un enlace químico, O, CH ₂ , C(CH ₃)H, C(O)NR ² , |
| A | significa un enlace químico, O, arileno, fenileno, C ₁ -C ₁₂ -alquilo lineales o ramificados, un grupo monohidroxialquilo lineal con 2 a 6 átomos de carbono o un grupo dihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 6 átomos de carbono, |
| D | significa S(O), POH, POR ³ o PO ⁻ Q ⁺ , |
| Q ⁺ | representa H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , ½ Ca ⁺⁺ , ½ Mg ⁺⁺ , ½ Zn ⁺⁺ , ⅓ Al ⁺⁺⁺ , ¼ Zr ⁺⁺⁺⁺ - o mezclas a partir de estos iones, |

- b) de 2 a 95 %/mol, preferiblemente de 20 a 80 %/mol de una o varias unidades estructurales recurrentes independientes la una de la otra,

en donde los monómeros, de los cuales se derivan las unidades estructurales a) y b), en un disolvente polar o mezcla de disolvente, se polimerizan radicalmente en precipitación, con la condición de que el disolvente polar o mezcla de disolvente contenga 2-metil-2-propanol y una cetona C₃-C₅.

2. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado por que las unidades estructurales de la fórmula (1) están derivadas de monómeros a partir del grupo que consiste en acriloidimetiltaurato, acriloil-1,1-dimetil-2metiltaurato, acriloiltaurato, acriloil-N-metiltaurato, ácido vinilsulfónico, ácido estiroilsulfónico, ácido vinilfosfórico, ácido fosfórico 2-acrilamido-2-metilpropanoico.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 y/o 2 caracterizado por que el grado de neutralización de las unidades estructurales según la fórmula (1) es de 50,0 a 100 %/mol.

4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado por que las unidades estructurales b) están derivadas de monómeros a partir del grupo que consiste en N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-metil-N-vinilformamida, N-metil-N-vinilacetamida, N-vinil-2-pirrolidona, N-vinilcaprolactama, vinilacetato, N,N-dimetilacrilamida, N-isopropilacrilamida, acrilamida, metilacrilato.

5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado por que los monómeros, de los cuales se derivan las unidades estructurales a) antes de la polimerización o el polímero tras la polimerización, se neutralizan con una base a partir del grupo que consiste en hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de sodio, hidrogenocarbonato de potasio, carbonato de potasio, hidróxido de potasio, hidrogenocarbonato de litio, carbonato de litio, hidróxido de litio, hidrogenocarbonato de calcio, carbonato de calcio.

6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado por que el disolvente polar presenta un punto de ebullición de 60 a 110 °C.

7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado por que el disolvente polar es una mezcla de disolvente, la cual contiene dos o más disolventes orgánicos polares.

8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado por que el disolvente polar contiene 0,5 a 10 % p/p de agua, 1 a 98,5 % p/p de 2-metilpropano-2-ol y 1 a 98,5 % p/p de dimetilcetona.

9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado por que** el disolvente polar contiene 1 a 5 % p/p de agua, 7,5 a 91,5 % p/p de 2-metilpropano-2-ol y 7,5 a 91,5 % p/p de dimetilcetona.

10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9 caracterizado por que, tras el proceso de

polimerización, el disolvente polar se separa del producto por medio de un filtrado, preferiblemente filtrado de compresión o destilación.