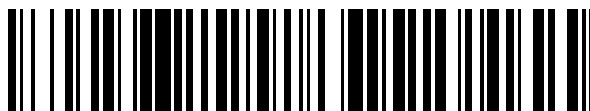


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 630**

51 Int. Cl.:

C04B 26/06 (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

C09K 8/508 (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/EP2016/062285**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2016 WO16202578**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2016 E 16726556 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019 EP 3310734**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polímeros a base de acriloidimetiltaurato, monómeros neutros y monómeros con grupos carboxilatos**

30 Prioridad:

17.06.2015 EP 15001793

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

12.09.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 724 630 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 preparación de polímeros a base de acriloldimetiltaurato, monómeros neutros y monómeros con grupos carboxilatos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros solubles en agua o hinchables en agua a base de ácidos sulfónicos, fosfónicos o sus sales, monómeros neutros y monómeros con aniones carboxilato, y el uso de estos polímeros como reductores de la pérdida de agua en lodos de cemento para cementar pozos profundos y como aditivo en los fluidos de perforación en pozos profundos para reducir la pérdida de agua en la pared del pozo.

10 La perforación de pozos profundos para desarrollar depósitos de petróleo y gas requiere el uso de fluidos de perforación y lodos de cemento. Durante el proceso de perforación, se utilizan los llamados fluidos de perforación, cuya tarea es, entre otras cosas, llevar los recortes de perforación a la superficie y enfriar la cabeza de perforación. Durante el proceso de perforación, el agujero puede atravesar capas de roca porosa. Esto puede conducir a la liberación de agua del fluido de perforación a la roca porosa. Para evitar esto, se utilizan aditivos como los reductores de pérdida de agua, los llamados "aditivos de pérdida de fluido".

15 Una vez que el pozo ha alcanzado cierta profundidad, se introducen en el pozo las denominadas cubiertas. Para este propósito, las cubiertas deben ser fijas, es decir, en la cavidad entre las montañas y las cubiertas se bombea lodo de cemento que se endurece hasta formar una roca sólida. La liberación de agua del lodo de cemento a la roca porosa durante el procedimiento de bombeo debe ser baja, de modo que en la pared del pozo no haya una capa de filtro gruesa, lo que aumentaría la presión de bombeo debido al aumento del estrechamiento del anillo rompiéndose la roca porosa. Además, el lodo de cemento no se fijaría de manera óptima con una liberación de agua demasiado alta y se volvería permeable al gas y al petróleo. Por otro lado, la capa de cemento que se forma en el anillo debe alcanzar la resistencia suficiente lo más rápido posible y no se puede contraer durante el fraguado, lo que conduce a canales de flujo de gas, petróleo y agua. Un ajuste óptimo de las propiedades del lodo de cemento solo es posible a través de aditivos. Los aditivos más importantes son retardantes, acelerantes, dispersantes y reductores de pérdida de agua.

25 Los polímeros sintéticos a base del monómero acriloldimetiltaurato se han establecido particularmente como reductores efectivos de la pérdida de agua en los fluidos de perforación y como reductores de la pérdida de agua en los lodos de cemento y yeso.

El documento US-5472051 describe polímeros de acriloldimetiltaurato y ácido acrílico que tienen pesos moleculares menores de 5000 g/mol y su uso como reductores de pérdida de agua.

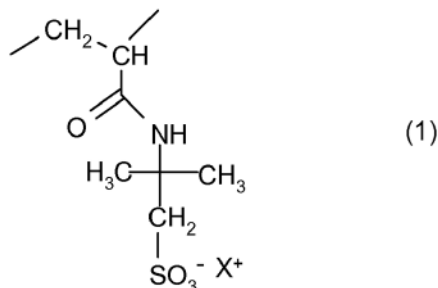
30 En el documento EP-1045869 se describen los polímeros de acriloldimetiltaurato y acrilamida y su uso como reductor de la pérdida de agua. Estos polímeros se preparan por medio de una polimerización por precipitación como la sal de acriloldimetiltaurato de amonio en terc-butanol. La preparación de una sal de sodio no se describe o no es posible (Ejemplo comparativo 1).

35 El documento EP-0116671 describe la inserción de vinilamidas (por ejemplo, N-vinil-metilacetamida) de 5-60% en peso en polímeros que contienen acriloldimetiltaurato. Esto ha permitido que el intervalo de alta temperatura de la aplicación se amplíe significativamente.

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

40 Los documentos EP-0217608, US-4555269 y EP-0157055 describen un copolímero de acriloldimetiltaurato y dimetilacrilamida en una relación molar de 1:4 a 4:1 como un aditivo de pérdida de fluido para solución salina (aproximadamente 10% en peso) del lodo de cemento y el uso de acriloldimetiltaurato y ácido acrílico en la proporción molar de 1:4 a 4:1 para el mismo propósito.

El documento EP-0816403 muestra polímeros solubles en agua o hinchables en agua que poseen una distribución estadística de 90 a 99,99% en peso de radicales de fórmula general (1)

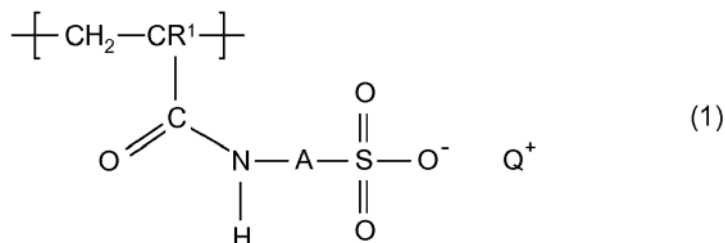


45 y de 0,01 a 10% en peso de estructuras de reticulación derivadas de monómeros que tienen al menos dos dobles

enlaces olefínicos, en donde X⁺ representa un catión o una mezcla de cationes y X⁺ no es más del 10% en moles de protones (H⁺), y en el que el número de radicales de fórmula general (1) en el polímero debe ser tan grande que el volumen hidrodinámico de los polímeros en disolución acuosa tenga un radio de 10 a 500 nm y una distribución homogénea, unimodal, y su uso para espesar líquidos.

5 El documento WO-2010/108634 muestra un polímero soluble en agua o hinchable en agua que contiene

a) de 20,0 a 98,99% en moles de una o más unidades estructurales recurrentes independientes de fórmula (1)



donde

R¹ representa hidrógeno, metilo o etilo,

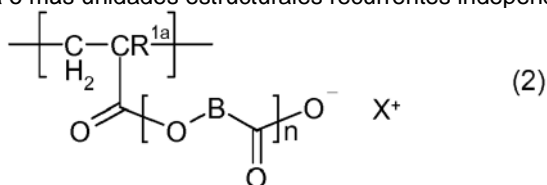
10 A representa alquileo C₁-C₁₂ lineal o ramificada, preferiblemente alquileo C₁-C₈, y

Q⁺ representa H⁺, NH₄⁺, iones orgánicos de amonio [HNR⁵R⁶R⁷]⁺, donde R⁵, R⁶ y R⁷ son independientemente hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 22 átomos de carbono, un grupo alquenilo mono o poliinsaturado lineal o ramificado que tiene de 2 a 22 átomos de carbono, un grupo alquilamidopropilo C₆-C₂₂, un grupo mono-hidroxiálquilo lineal que tiene de 2 a 10 átomos de carbono o un grupo di-hidroxiálquilo lineal o ramificado que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, y en el que al menos uno de los radicales R⁵, R⁶ y R⁷ no es hidrógeno, Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Zn⁺⁺ o Al⁺⁺⁺ o mezclas de estos iones,

15

y

b) de 1,0 a 79,99% en moles de una o más unidades estructurales recurrentes independientes de la fórmula (2)



20 donde

R¹ representa hidrógeno, metilo o etilo,

X⁺ representa H⁺, NH₄⁺, iones orgánicos de amonio [HNR⁵R⁶R⁷]⁺ donde R⁵, R⁶ y R⁷ son independientemente hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 22 átomos de carbono, un grupo alquenilo mono o poliinsaturado lineal o ramificado que tiene de 2 a 22 átomos de carbono, un grupo alquilamidopropilo C₆-C₂₂, un grupo mono-hidroxiálquilo lineal que tiene de 2 a 10 átomos de carbono o un grupo di-hidroxiálquilo lineal o ramificado que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, y en el que al menos uno de los radicales R⁵, R⁶ y R⁷ no hidrógeno, li⁺, Na⁺, K⁺, ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Zn⁺⁺ o Al⁺⁺⁺ o mezclas de estos iones,

25

B es un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y

n es un número entero de 1 a 10,

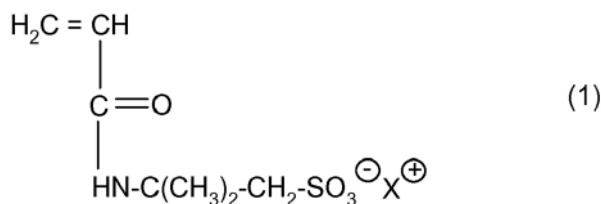
30 y

c) de 0,01 a 8,0% en moles, preferiblemente de 0,01 a 5,0% en moles, de modo particularmente preferible de 0,01 a 2,0% en moles y de modo particularmente preferible de 0,25 a 1,5% en moles de una o más unidades estructurales de reticulación recurrentes mutuamente independientes derivadas de uno o más monómeros que tienen al menos dos dobles enlaces olefínicos y su uso como espesante, regulador de consistencia, emulsionante, aditivo sensorial, solubilizante, dispersante, lubricante, estabilizante o agente limitante de flujo, preferiblemente como espesante, regulador de consistencia o limitadores de flujo, más preferiblemente como espesantes o limitadores de flujo y más preferiblemente en particular como limitadores de flujo, excepcionalmente preferidos en composiciones cosméticas, dermatológicas o farmacéuticas.

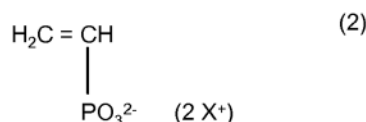
35

El documento EP-1059316 muestra polímeros mixtos que contienen

A) de 5 a 95% en peso de unidades estructurales derivadas de compuestos de fórmula (1),



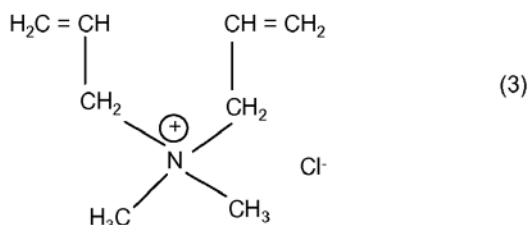
B) de 1 a 95% en peso de unidades estructurales derivadas de compuestos de fórmula (2),



5

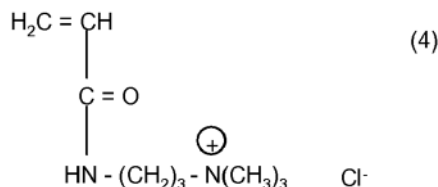
y

C1) de 1 a 95% en peso de unidades estructurales derivadas de compuestos de fórmula (3),



o alternativamente a C1)

10 C2) 1 a 95% en peso de unidades estructurales derivadas de compuestos de fórmula (4)



en donde X es un catión, y su uso para reducir la pérdida de agua de cementación de pozos, fluidos de perforación y fluidos de terminación y reacondicionamiento.

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

Los copolímeros sintéticos de poli(acriloldimetiltaurato) se pueden producir industrialmente en dos formas físicas diferentes, como polvos y en forma líquida. Por forma líquida se entienden disoluciones poliméricas, tales como emulsiones o dispersiones poliméricas, en las que el polímero se disuelve en un disolvente o se dispersa mediante el uso de un emulsionante.

20 Los copolímeros de poli(acriloldimetiltaurato) en forma de polvo se han descrito recientemente en las solicitudes de patente US-5373044, US-2798053, EP-1045869, EP-301532, EP-816403, EP-1116733 y EP-1069142. Todos estos polímeros basados en acriloldimetiltaurato se obtienen por medio de una polimerización por precipitación. Aquí, los monómeros utilizados se presentan en un disolvente orgánico tal como tolueno, acetato de etilo, hexano, ciclohexano, etanol o 2-metilpropan-2-ol. La desventaja de estos disolventes orgánicos suele ser que el acriloldimetiltaurato no se disuelve completamente y, después de la polimerización, hay un contenido de monómero residual demasiado alto de los bloques de construcción de monómero resultantes. Además, normalmente no se alcanzan masas molares altas, ya que el polímero se vuelve demasiado insoluble en el disolvente durante la polimerización.

25 Los copolímeros de poli(acriloldimetiltaurato) que se han preparado por medio de una polimerización por precipitación tienen la ventaja, en comparación con la polimerización en emulsión inversa, de que no hay residuos de aceite y emulsionantes en el producto final. Los aceites utilizados y los emulsionantes utilizados en la polimerización indicada

30

pueden causar irritación parcial de la piel. Además, los polímeros que se han preparado por medio de una polimerización en emulsión inversa suelen tener la desventaja de que el aceite contenido en el polímero del procedimiento conduce a la turbidez en disoluciones poliméricas acuosas.

5 En los documentos WO-2010/108634, WO-2012/119747, WO-2012/119746, EP-1045869, EP-0816403, EP-2227498, US-7151137 y WO-0244268 se describen, entre otros, procedimientos para la preparación de copolímeros de poli(acriloidimetiltaurato) por medio de una polimerización por precipitación en 2-metilpropan-2-ol.

10 El uso de mezclas de 2-metilpropan-2-ol o 2-metilpropan-2-ol/agua hace necesario neutralizar el acriloidimetiltaurato con amoniaco gaseoso o una sal que contiene amonio, ya que las únicas sales de acriloidimetiltaurato son suficientemente solubles en 2-metilpropan-2-ol para dar polímeros del peso molecular deseado. La baja solubilidad de estas sales alcalinas o alcalinotérricas de copolímeros de poli(acriloidimetiltaurato) afecta negativamente al peso molecular de los polímeros obtenidos y su rendimiento.

En el documento EP-1033378 se describe un procedimiento para la preparación del copolímero de poli(acriloidimetiltaurato) de amonio en 2-metilpropan-2-ol. Los polímeros obtenidos se usaron en rendijas en fluidos de perforación de agua de mar cargados con KCl al 3% y un peso específico de 2,1 kg/l (Ejemplos comparativos 2 y 3).

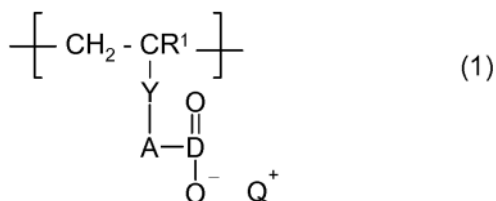
15 El uso de sales de amonio de los copolímeros de poli(acriloidimetiltaurato) en lodos de cemento o fluidos de perforación alcalinos tiene la desventaja significativa de que la liberación de amoniaco gaseoso se debe a los altos valores de pH predominantes (pH > 10). Como resultado, se percibe un olor desagradable e irritante causado por la liberación del amoniaco tóxico en el ambiente. Requiere equipo técnico especial, por ejemplo, para excluir un riesgo personal o la liberación de este gas al medio ambiente. De manera similar, la liberación no deseada de amoniaco gaseoso obstruye el uso de sensores de gas en plataformas de perforación de petróleo y gas.

20 El objeto de la presente invención era, por lo tanto, proporcionar un procedimiento para la preparación de polímeros y copolímeros del acriloidimetiltaurato, con la ayuda de los cuales se pueden preparar directamente sales de metales, preferiblemente sales de metales alcalinos y metales alcalinotérricos de estos polímeros y copolímeros. Se dice que estos polímeros y copolímeros demuestran un rendimiento mejorado en el uso como reductores de pérdida de agua en lodos de cemento o como aditivos en fluidos de perforación. En su aplicación, no libera amoniaco, como era común en los reductores de pérdida de agua de la técnica anterior.

30 Sorprendentemente, ahora se ha encontrado que los polímeros o copolímeros lineales o ramificados de acriloidimetiltaurato, que están libres de sales de amonio como sales metálicas, preferiblemente sales de metales alcalinos o alcalinotérricos, pueden prepararse mediante un procedimiento que comprende el acriloidimetiltaurato como sal de metal neutralizada, preferiblemente metales alcalinos. La sal de metal alcalino o la sal de metal alcalinotérrico en particular, se polimeriza preferiblemente como sal de sodio.

La presente invención es un procedimiento para la preparación de polímeros solubles en agua o hinchables en agua que contienen

35 a) de 5 a 79,99% en moles, preferiblemente de 12,5 a 69,75% en moles, de una o más unidades estructurales recurrentes de fórmula (1)



donde

R¹, R², R³ representa hidrógeno, metilo o etilo,

Y representa un enlace químico, O, CH₂, C(CH₃)H, C(O)O, C(O), C(O)NR²

40 A representa un enlace químico, O, arileno, fenileno, alquileno C₁-C₁₂ lineal o ramificado, un grupo monohidroxialquileno lineal que tiene 2 a 6 átomos de carbono o un grupo dihidroxialquileno lineal o ramificado que tiene 3 a 6 átomos de carbono,

D representa S (O), POH, POR³ o PO-Q⁺

Q⁺ representa H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, ½Ca⁺⁺, ½Mg⁺⁺, ½Zn⁺⁺, ¼Al⁺⁺⁺, ¼Zr⁺⁺⁺⁺ o mezclas de estos iones,

45 b) de 20 a 75% en moles, preferiblemente de 30 a 72,5% en moles de una o más unidades estructurales neutras recurrentes independientes, y

c) de 0,01 a 20% en moles, preferiblemente de 0,25 a 15% en moles, de una o más unidades estructurales aniónicas adicionales recurrentes derivadas de uno o más monómeros que tienen al menos un grupo carboxilato y

5 caracterizado por que los monómeros a partir de los cuales se derivan las unidades estructurales a) a c) se polimerizan radicalmente en la precipitación en un disolvente polar o mezcla de disolventes, con la condición de que cuando el disolvente polar o la mezcla de disolventes es 2-metil-2-propanol, o contiene una cetona, se debe incluir un segundo disolvente orgánico polar. Los monómeros que producen las unidades estructurales a) se describen en una realización como sales de Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Zn⁺⁺, Al⁺⁺⁺, Zr⁺⁺⁺⁺ utilizadas. En otra realización, se preparan antes de la polimerización o el polímero después de la polimerización con una base que contiene Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Zn⁺⁺, Al⁺⁺⁺ o Zr⁺⁺⁺⁺, preferiblemente con los correspondientes hidróxidos, bicarbonatos y carbonatos, neutralizados. Los polímeros producidos por el procedimiento según la invención se denominan a continuación "polímero C", o "polímeros C". Los pesos moleculares promedios en peso de los polímeros C son preferiblemente de 300000 a 5000000, preferiblemente de 500000 a 4000000, en particular de 600000 a 2500000 g/mol. Los pesos moleculares promedios ponderados pueden determinarse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). El procedimiento para la determinación del peso molecular promedio en peso con la ayuda del GPC está en descrito en detalle en el capítulo 3 de "Makromolekulare Chemie: Eine Einführung" von Bernd Tieke, Wiley-VCH, 2 Edición (9. Septiembre 2005) ISBN-10: 3527313796 completamente revisada y ampliada. Los polímeros C se miden frente a un estándar de sulfonato de poliestireno.

La viscosidad relativa o el valor k sirven como un indicador del peso molecular. Para determinar el valor k, el polímero C se disuelve en agua destilada a una concentración de (0,5% en peso) y se determina por medio de los viscosímetros Ubbelohde a un tiempo de flujo a 20 °C. Este valor proporciona la viscosidad absoluta de la solución (η_c). La viscosidad absoluta del disolvente es (η_0). La relación de ambas viscosidades absolutas da la viscosidad relativa :

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

A partir de la viscosidad relativa Z y la concentración C, el valor k se puede determinar mediante la siguiente ecuación:

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

25 El valor k de los polímeros C es preferiblemente de 100 a 300, más preferiblemente de 150 a 270, y en particular preferiblemente de 180 a 250.

En los polímeros C, en cada caso pueden contener diferentes unidades estructurales de la fórmula (1) o el componente b). Por ejemplo, un polímero C puede contener una pluralidad de unidades estructurales derivadas de ácidos sulfónicos polimerizables o ácidos fosfónicos de fórmula (1). Otro polímero C puede, por ejemplo, contener también una pluralidad de unidades estructurales neutras del componente b), que pueden diferir, por ejemplo, por diferentes radicales R¹.

Otro polímero C también puede contener, por ejemplo, varias unidades estructurales aniónicas adicionales del componente c), que difiere en un número diferente de aniones carboxilato. En lo siguiente, las referencias a las unidades estructurales a) o b) siempre deben entenderse como que describen tanto el caso de una unidad estructural de este tipo como el caso de dos o más unidades estructurales de este tipo.

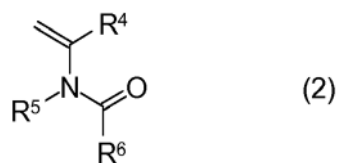
35 Las unidades estructurales de la fórmula (1) de los polímeros C se derivan preferiblemente de monómeros del grupo que consiste en acriloldimetiltaurato, acriloil-1,1-dimetil-2-metiltaurato, acriloiltaurato, acriloil-N-metiltaurato, ácido 3-aliloxi-2-hidroxi-1-propanosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanfosfónico, de modo especialmente preferible acriloldimetiltaurato, ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico y ácido estirenosulfónico.

40 Preferiblemente, el grado de neutralización de las unidades estructurales de la fórmula (1) de los polímeros C es de 50,0 a 100% en moles, más preferiblemente de 80,0 a 100% en moles, en particular preferiblemente de 90,0 a 100% en moles, y lo más preferible de 95,0 a 100% en moles.

En las unidades estructurales de la fórmula (1) de los polímeros C, el contraion Q⁺ diferente de H⁺ es preferiblemente un ion de metal alcalino, entre los cuales se prefiere Na⁺, un ion de metal alcalinotérreo y mezclas de estos iones. Más preferiblemente el contraion distinto de H⁺ es Q⁺, Na⁺.

Las unidades estructurales neutras independientes de los tipos recurrentes, b) se derivan preferiblemente de ésteres de ácido acrílico o metacrílico funcionalizados, amidas de ácido acrílico o metacrílico, ésteres de ácido poliglicolacrílico o de ácido metacrílico, poliglicoldacrilamidas o metacrilamidas, ésteres de pipropilenglicolacril o metacrílicos, ácido dipropilenglicolacrílico o metacrílico, acrilatos o metacrilatos de alcohol graso etoxilado, acrilatos o metacrilatos de alcohol graso propoxilado o N-vinilamidas lineales o cíclicas o N-metvinilamida.

Las unidades estructurales del componente b) se derivan preferiblemente de monómeros de fórmula general (2),

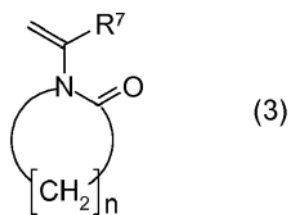


donde

R⁴, R⁵, R⁶ representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

5 Las unidades estructurales particularmente preferidas de fórmula (2) se derivan de monómeros seleccionados del grupo que consiste en N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-metil-N-vinilformamida, N-metil-N-vinilacetamida.

Más preferiblemente, las unidades estructurales del componente b) se derivan de monómeros de fórmula general (3),



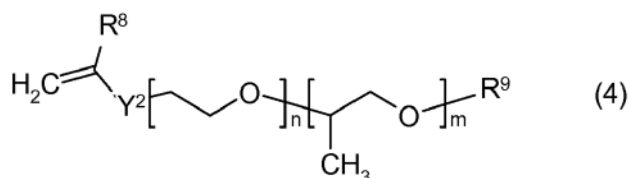
donde

R⁷ representa hidrógeno, metilo o etilo, y

10 n es un número entero de 3 a 5.

Las unidades estructurales particularmente preferidas de la fórmula (3) se derivan de monómeros del grupo que consiste en N-vinil-2-pirrolidona (NVP) y N-vinilcaprolactama.

En una realización preferida adicional de los polímeros C, las unidades estructurales del componente b) se derivan de monómeros de la fórmula general (4),



15

donde

R⁸ representa hidrógeno, metilo o etilo,

20 R⁹ representa H, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 50 átomos de carbono, un grupo monohidroxialquilo lineal o ramificado que tiene 2 a 6 átomos de carbono, un grupo dihidroxialquilo lineal o ramificado que tiene 2 a 6 átomos de carbono, $-(CO-O-R^{12})_oR^{13}$ o $-(CO NO^{11}-R^{12})_pR^{13}$

m, n, o y p cada uno independientemente del otro representa un número entero de 0 a 300,

Y² representa un enlace químico, O, CH₂, C(O)O, OC(O), C(O)NR¹⁰ o NO¹⁰C(O)

R¹⁰, R¹¹, R¹² cada uno independientemente del otro representa hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 50 átomos de carbono,

25 R¹³ representa un radical alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 50 átomos de carbono.

En los compuestos de fórmula (4) R⁸ es preferiblemente hidrógeno o metilo.

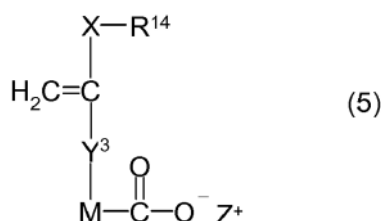
En los compuestos de fórmula (4) R⁹ es preferiblemente H, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 50 átomos de carbono, un grupo monohidroxialquilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono o un grupo dihidroxialquilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono.

30 En los compuestos de fórmula (4), Y² representa preferiblemente un enlace químico, OC(O), C(O)NR¹⁰ o NO¹⁰C(O).

Las unidades estructurales particularmente preferidas de la fórmula (4) se derivan de monómeros del grupo que consiste en acetato de vinilo, metil vinil éter, etil vinil éter, metil alil éter, etil metil éter, etil alil éter, terc-butil acrilamida, N,N-dietilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, N,N-dipropilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-propilacrilamida, acrilamida, metacrilamida, metilacrilato, metilmetacrilato, terc-butil acrilato, terc-butilmetacrilato, 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, 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.

En cada caso, las diferentes unidades estructurales del componente b) que se derivan de una o más de las unidades estructurales de las fórmulas (2) a (4) pueden estar contenidas en los polímeros C. Un polímero C puede, por ejemplo, contener una pluralidad de unidades estructurales de la fórmula (2) que difieren entre sí por diferentes radicales R⁵ y R⁶. Por ejemplo, en un polímero C, pueden estar presentes tanto N-vinilformamida como N-metil-N-vinilacetamida. Otro polímero C puede, por ejemplo, también contener varias unidades estructurales de la fórmula (2) y fórmula (4), que difieren por su estructura química. Por ejemplo, en un polímero C, pueden estar presentes tanto N-vinilformamida como acrilamida. Otro polímero C puede, por ejemplo, contener también varias unidades estructurales neutras de las fórmulas (2) a (4). Por ejemplo, en un polímero C, pueden estar presentes tanto N-metil-N-vinilacetamida, acrilamida como N-vinil-2-pirrolidona.

Las unidades estructurales aniónicas c) de los polímeros C se derivan preferiblemente de monómeros de fórmula general (5),



en donde

R¹⁴, R¹⁵ representa hidrógeno, metilo o etilo, C (O) O⁻ Z⁺

X, Y³ representa un enlace químico, O, CH₂, C(O)O, OC(O), C (O) NR¹⁵ o NO¹⁵C (O) significa

M representa un enlace químico, -[C(O)O-CH₂-CH₂]_q-, un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquenoileno mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, un grupo mono-hidroxiálquileo lineal que tiene de 2 a 6 átomos de carbono o un grupo di-hidroxiálquileo lineal o ramificado que tiene 3 a 6 átomos de carbono,

q representa un número entero de 1 a 5 y

Z⁺ representa H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Zr⁺, ½Ca⁺⁺, ½Mg⁺⁺, ½Zn⁺⁺, ⅓Al⁺⁺⁺, ¼Zr⁺⁺⁺⁺ o mezclas de estos iones.

En la fórmula (5), X es preferiblemente un enlace químico o CH₂.

En la fórmula (5), Y³ representa preferiblemente un enlace químico, CH₂, C(O)O, o C(O)NR¹⁵.

En la fórmula (5), M representa preferiblemente un enlace químico, $-\text{[C(O)O-CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_q$ o un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

Las unidades estructurales particularmente preferidas de fórmula (5) se derivan de monómeros seleccionados del grupo que consiste en ácido acrílico, acrilato de amonio, acrilato de sodio, acrilato de potasio, acrilato de litio, acrilato de zinc, acrilato de calcio, acrilato de magnesio, acrilato de circonio, ácido metacrílico, metacrilato de amonio, metacrilato de sodio, metacrilato de potasio, metacrilato de litio, metacrilato de calcio, metacrilato de magnesio, metacrilato de circonio, metacrilato de zinc, 2-carboxietilacrilato, 2-carboxietilacrilato de amonio, 2-carboxietilacrilato de sodio, 2-carboxietilacrilato de potasio, 2-carboxietilacrilato de litio, 2-carboxietilacrilato de zinc, 2-carboxietilacrilato de calcio, 2-carboxietilacrilato de magnesio, 2-carboxietilacrilato de circonio, oligómeros de 2-carboxietilacrilato, oligómeros de 2-carboxietilacrilato de amonio, oligómeros de 2-carboxietilacrilato de sodio, oligómeros de 2-carboxietilacrilato de potasio, oligómeros de 2-carboxietilacrilato de litio, oligómeros de 2-carboxietilacrilato de zinc, oligómeros de 2-carboxietilacrilato de calcio, oligómeros de 2-carboxietilacrilato de magnesio, oligómeros de 2-carboxietilacrilato de circonio, ácido itacónico, itaconato de sodio, itaconato de litio, itaconato de calcio, itaconato de potasio, itaconato de litio, itaconato de calcio, itaconato de magnesio, itaconato de circonio, itaconato de zinc, ácido 2-etilacrilico, 2-etilacrilato de amonio, 2-etilacrilato de sodio, 2-etilacrilato de potasio, 2-etilacrilato de litio, 2-etilacrilato de calcio, 2-etilacrilato de magnesio, 2-etilacrilato de circonio, 2-etilacrilato de zinc, ácido 2-propilacrilico, 2-propilacrilato de amonio, 2-propilacrilato de sodio, 2-propilacrilato de potasio, 2-propilacrilato de litio, 2-propilacrilato de calcio, 2-propilacrilato de magnesio, 2-propilacrilato de circonio, 2-propilacrilato de zinc.

Los polímeros preferidos C contienen de 18 a 59,5% en moles, en particular de 22,5 a 54,25% en moles de unidades estructurales de fórmula (1), preferiblemente derivadas de la sal de acriloldimetiltaurato de sodio, del ácido vinilsulfónico o del ácido vinilfosfónico, de 40 a 70% en moles, en particular de 45 a 67,5% en moles de unidades estructurales b), preferiblemente acrilamida, N-metil-N-vinilacetamida, N-vinilformamida o N-vinil-2-pirrolidona y de 0,5 a 12% en moles, en particular de 0,75 a 10% en moles de unidades estructurales c), que se derivan preferiblemente de ácido acrílico, carboxietilacrilato, ácido metacrílico o las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de los compuestos mencionados.

Los polímeros C particularmente preferidos contienen de 27 a 49% en moles de unidades estructurales de la fórmula (1), preferiblemente derivadas de la sal de acriloldimetiltaurato de sodio, ácido vinilsulfónico o ácido vinilfosfónico, de 50 a 65% en moles de unidades estructurales b), preferiblemente acrilamida, N-metil N-vinilacetamida, N-vinilformamida o N-vinil-2-pirrolidona y de 1 a 8% en moles de unidades estructurales c), que se derivan preferiblemente de la sal de sodio del anión carboxilato.

La distribución de las diversas unidades estructurales en los polímeros C puede ser aleatoria, en bloques, alterna o similar a un gradiente.

La preparación de los polímeros C tiene lugar mediante polimerización por precipitación de radicales en un disolvente polar o mezcla de disolventes. En este caso, los monómeros correspondientes de las unidades estructurales de los componentes a) a c) los cuales se derivan o disuelven en un disolvente polar o mezcla de disolventes y la polimerización de una manera convencional, por ejemplo por la adición de un compuesto formador de radicales iniciado. En este caso, por ejemplo, los monómeros presentados pueden polimerizarse "directamente". Sin embargo, también pueden neutralizarse antes de la polimerización mediante, por ejemplo, de grupos ácidos de monómeros utilizados reaccionando con bases antes de la polimerización, en donde se forman los contraiones Q^+ y Z^+ de las unidades estructurales de fórmula (1) y fórmula (5). Sin embargo, en lugar de neutralizar los monómeros antes de la polimerización, los polímeros también pueden neutralizarse después de la polimerización con las bases.

En una realización preferida adicional del procedimiento según la invención para la preparación de los polímeros C, los monómeros a partir de los cuales se derivan las unidades estructurales de los componentes a) a c) se polimerizan radicalmente en un disolvente polar o mezclas de disolventes, y opcionalmente los monómeros se neutralizan antes de la polimerización o el polímero C después de la polimerización con una base que contiene Li^+ , Na^+ , K^+ , Zr^{+} , Ca^{++} , Mg^{++} , o Zn^{++} , preferiblemente con los correspondientes hidróxidos, bicarbonatos y carbonatos, y más preferiblemente con bicarbonatos y carbonatos, neutralizados.

Las bases preferidas para neutralizar las unidades estructurales de los componentes a) y c) son bicarbonato de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de sodio, bicarbonato de potasio, carbonato de potasio, hidróxido de potasio, bicarbonato de litio, carbonato de litio, hidróxido de litio, bicarbonato de calcio, carbonato de calcio, hidróxido de calcio, preferiblemente bicarbonato de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de sodio, bicarbonato de potasio, carbonato de potasio, hidróxido de potasio más preferiblemente bicarbonato de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de sodio, y particularmente preferidos son bicarbonato de sodio y carbonato de sodio.

En una realización preferida adicional del procedimiento según la invención para la preparación de los polímeros C, la polimerización por precipitación de radicales se lleva a cabo en un disolvente polar o mezcla de disolventes, que se caracteriza por que el disolvente o mezcla de disolventes tiene un punto de ebullición de 60 a 110 °C, preferiblemente de 60 a 95 °C, particularmente preferible de 65 a 90 °C.

En una realización preferida adicional del procedimiento según la invención para la preparación de los polímeros C, el disolvente polar contiene una mezcla de:

d) agua y

e) uno o más disolventes polares.

- 5 En una realización preferida adicional del procedimiento según la invención, el componente e) consiste en una mezcla de disolventes que contiene uno o más disolventes orgánicos polares.

En una realización particularmente preferida del procedimiento según la invención, el componente e) consiste en una mezcla de disolventes que comprende uno o más alcoholes y una o más cetonas.

- 10 En una realización preferida adicional del procedimiento según la invención, el componente e) contiene uno o más disolventes polares seleccionados del grupo que consiste en metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 2-metil-2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, dimetil cetona, dietilcetona, tetrahidropirano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,3-dioxano, 1,4-dioxano, preferiblemente, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 2-metilpropan-2-ol, 1-butanol, 2-butanol, dimetil cetona, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,3-dioxano, particularmente preferible 2-propanol, 2-metilpropan-2-ol, dimetilcetona, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,3-dioxano, más particularmente preferible
15 2-metilpropan- 2-ol y dimetilcetona.

- En el procedimiento según la invención, diferentes disolventes polares pueden estar presentes dentro del componente e). Un disolvente polar del componente e) según la invención puede contener, por ejemplo, dimetilcetona. Otro disolvente polar del componente e) según la invención puede contener, por ejemplo, una mezcla de 2-metilpropan-2-ol y dimetil cetona. Otro disolvente inventivo del componente e) puede, por ejemplo, incluir una mezcla de dimetil
20 cetona, 2-metilpropan-2-ol y tetrahidrofurano.

Una realización particular del procedimiento según la invención se caracteriza por que la mezcla de disolventes polares contiene 0,5 a 10% en peso, preferiblemente 1 a 8% en peso de agua y más preferiblemente 2 a 5% en peso de agua.

- 25 Una realización particular adicional del procedimiento según la invención se caracteriza por que la mezcla de disolventes polares contiene de 1 a 99,5% en peso, preferiblemente de 5 a 95% en peso y más preferiblemente de 10 a 90% en peso de 2-metilpropan-2-ol.,

- Una realización particular adicional del procedimiento según la invención se caracteriza por que la mezcla de disolventes polares contiene 0,5 a 10% en peso de agua, 1 a 98,5% en peso de 2-metilpropan-2-ol y 1 a 98,5% en peso de dimetil cetona, preferiblemente de 0,5 a 7,5% en peso de agua, de 5 a 94,5% en peso de 2-metilpropan-2-ol y de 5 a 94,5% en peso de dimetil cetona, en particular preferiblemente de 1 a 5% en peso de agua, 7,5 a 91,5% en peso de 2-metilpropan-2-ol y 7,5 a 91,5% en peso de dimetilcetona.
30

- Una realización particularmente preferida del procedimiento según la invención se lleva a cabo preferiblemente en una mezcla de 2-metilpropan-2-ol, dimetilcetona y agua. El contenido de agua de esta mezcla no debe exceder el 10% en peso, ya que de lo contrario puede producirse un agrupamiento durante la polimerización. Específicamente, la elección del tipo y la cantidad de la mezcla de disolventes debe ser tal que la sal de la unidad estructural repetitiva de la fórmula (1), en particular el acriloidimetiltaurato sea sustancialmente soluble o dispersable en ella. En gran parte soluble o dispersable debe entenderse que, incluso después de detener el agitador, no se deposita material sólido de la solución o dispersión. Por el contrario, el polímero C formado en el curso de la reacción debe ser en gran parte insoluble en la mezcla de disolventes elegida. En gran parte insoluble, debe entenderse que en el curso de la polimerización, se forma una pasta de polímero fácilmente agitable, en la que no se pueden formar grumos o adhesiones. El filtrado que se puede obtener por succión de la pasta puede tener un contenido de sólidos de como máximo el 5% en peso. Si el polímero C es soluble en mayor grado en el disolvente o mezcla de disolventes elegidos, se puede acumular durante el secado de la pasta polimérica.
35
40

- La reacción de polimerización en sí misma se lleva a cabo de una manera conocida por mediante compuestos formadores de radicales, tales como iniciadores azoicos (por ejemplo, azo-bis-isobutironitrilo, 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetil valeronitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetil valeronitrilo), dimetil 2,2'-azobis(2-metilpropionato), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo) o 2,2'-azobis[N- (2-propenil) -2-metil-propionamida], peróxidos (por ejemplo, peróxido de dilaurilo, hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de trifenilmetilo, peróxido de benzoilo), o persulfatos en un intervalo de temperatura adecuado de 20 a 120 °C, preferiblemente entre 30 y 80 °C y preferiblemente entre 40 y 70 °C, y se dispara durante un período de 30 min durante
45
50 varias horas.

- Los polímeros C se obtienen como un precipitado voluminoso blanco en la mezcla de disolventes polares. Para el aislamiento, se pueden utilizar todos los procedimientos convencionales de evaporación, secado y aislamiento. En particular, la mezcla de disolventes polares se pueden separar del producto mediante filtración a presión o destilación. Un ligero residuo de la mezcla de disolventes polares no es cuestionable ni por razones de seguridad ni por razones de aplicación.
55

Los polímeros C obtenidos por el procedimiento de la invención son ventajosamente adecuados para uso como reductores de pérdida de agua en fluidos de perforación y lodos de cemento. Estos se utilizan en pozos profundos para reducir la pérdida de agua en la pared del pozo y como un medio para reducir la pérdida de agua en lodos de cemento. Dichos aditivos se denominan tanto pérdida de fluido como aditivos de control de pérdida de fluido.

5 Otro objeto de la presente invención es el uso de los polímeros C en fluidos de perforación a base de agua. Estos fluidos de perforación pueden contener otros aditivos además de los polímeros C. Dichos aditivos son, por ejemplo, bentonitas, estabilizantes de arcilla, lignina/sulfonatos de lignina, estabilizantes de pH (por ejemplo, hidróxidos), estabilizantes de temperatura (por ejemplo, monoetanolamina o polímeros sintéticos sulfonados) y agentes de ponderación (por ejemplo, barita, magnetita, carbonato de calcio, ilmenita) para establecer la densidad deseada.

10 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para cementar pozos profundos en los cuales se coloca un lodo de cemento en el pozo que contiene los polímeros C en una concentración de 0,01-5% en peso de cemento preferiblemente 0,05 a 2,5% en peso de cemento. Otros componentes del lodo de cemento son el agua en diferentes salinidades y cemento. Además, se pueden usar como agentes auxiliares, retardantes, acelerantes, extensores, antiespumantes o derivados de silicato.

15 **Ejemplos:**

A) Procedimiento:

En los ejemplos de procedimiento especificados 1 a 20, se varió el disolvente polar usado, con la ayuda de los cuales se pueden preparar los polímeros C. Además del disolvente polar usados, en los ejemplos de procedimiento de 1 a 20 se prepararon otros polímeros C según la invención mediante la variación de los monómeros. Estos polímeros C y el ejemplo del procedimiento utilizado para la síntesis se resumen en la Tabla 1a) a 1c).

Ejemplo de procedimiento 1

En un matraz Quickfit de 2L con agitador de anclaje, condensador de reflujo con purga de gases de combustión, conjunto de termómetro / medidor de pH y un tubo de entrada de gas, se mezclan 234 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro y 158 g de dimetil cetona con 8 g de agua destilada.

25 El recipiente de reacción se encuentra en un baño de calentamiento con termostato. Este recipiente de reacción se llena con nitrógeno gaseoso y se añaden 65 g de acrilóildimetiltaurato, 3 g de ácido acrílico y 30 g de bicarbonato de sodio en una suave contracorriente de nitrógeno.. La sal sódica de acrilóildimetiltaurato no se disuelve completamente en la mezcla de 2-metilpropan-2-ol/dimetil cetona/agua y está parcialmente presente como una dispersión sólida. El recipiente de reacción se llena con nitrógeno y se añaden 17 g de acrilamida y 15 g de N-vinil-2-pirrolidona. Después de la introducción de la acrilamida y la N-vinil-2-pirrolidona, el pH se verifica nuevamente y, si corresponde, se corrige al intervalo de pH 7 a 8 mediante la adición de bicarbonato de sodio . Se pasa una corriente constante de nitrógeno a través de la disolución durante al menos 1 hora. Después de este tiempo de inertización, el oxígeno residual se mide por un electrodo de oxígeno. Si el valor medido del oxígeno residual en la fase líquida excede de 5 ppm, debe volver a inertizarse hasta que se alcance este valor. Posteriormente, el recipiente de reacción se calienta a entre 40 y 60 °C y se añaden 1,0 g de azobis(isobutironitrilo) en una suave corriente de nitrógeno. El inicio de la polimerización se puede reconocer por un aumento en la temperatura interna. Después del inicio, se detiene la introducción de nitrógeno gaseoso. Aproximadamente 5 a 10 minutos después del inicio de la reacción de polimerización, se excede la temperatura máxima y la temperatura en el recipiente de reacción se eleva por el baño de calentamiento hasta el punto de ebullición de la mezcla 2-metilpropan-2-ol:dimetil cetona:agua. Bajo reflujo suave, la masa ahora viscosa se agita durante dos horas. El producto de reacción que está presente como una suspensión viscosa de polímero en la mezcla 2-metilpropan-2-ol:dimetil cetona:agua se aísla por filtración y se seca posteriormente en un horno de vacío.

Ejemplo de procedimiento 2:

45 En un matraz Quickfit de 2L con agitador de anclaje, condensador de reflujo con purga de gases de combustión, conjunto de termómetro / medidor de pH y un tubo de entrada de gas, se mezclan 234 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro y 154 g de dimetil cetona con 12 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un baño de calentamiento con termostato. Las etapas adicionales del proceso de polimerización 2 se llevan a cabo de manera análoga al proceso de polimerización 1. Los cambios de las composiciones de monómeros se detallan en la Tabla 1.

Ejemplo de procedimiento 3:

50 En un matraz Quickfit de 2L con agitador de anclaje, condensador de reflujo con purga de gases de combustión, conjunto de termómetro / medidor de pH y un tubo de entrada de gas, se mezclan 234 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro y 154 g de dimetilcetona con 16 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un baño de calentamiento con termostato. Las etapas adicionales del proceso de polimerización 3 se llevan a cabo de manera análoga al proceso de polimerización 1. Los cambios de las composiciones de monómeros se detallan en la Tabla 1.

Ejemplo de procedimiento 4:

5 En un matraz Quickfit de 2L con agitador de anclaje, condensador de reflujo con purga de gases de combustión, conjunto de termómetro/pH y un tubo de entrada de gas, se mezclan 296 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro y 94 g de dimetil cetona con 10 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un baño de calentamiento con termostato. Las etapas adicionales del proceso de polimerización 4 se llevan a cabo de manera análoga al proceso de polimerización 1. Los cambios de las composiciones de monómeros se detallan en la Tabla 1.

Ejemplo de procedimiento 5:

10 En un matraz Quickfit de 2L con agitador de anclaje, condensador de reflujo con purga de gases de combustión, conjunto de termómetro/pH y un tubo de entrada de gas, se mezclan 296 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro y 86 g de dimetil cetona con 14 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un baño de calentamiento con termostato. Las etapas adicionales del proceso de polimerización 5 se llevan a cabo de manera análoga al proceso de polimerización 1. Los cambios de las composiciones de monómeros se detallan en la Tabla 1.

Ejemplo de procedimiento 6:

15 En un matraz Quickfit de 2L con agitador de anclaje, condensador de reflujo con purga de gases de combustión, conjunto de termómetro/medidor de pH y un tubo de entrada de gas, se mezclan 296 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro y 90 g de dimetil cetona con 18 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un baño de calentamiento con termostato. Las etapas adicionales del proceso de polimerización 6 se llevan a cabo de manera análoga al proceso de polimerización 1. Los cambios de las composiciones de monómeros se detallan en la Tabla 1.

Ejemplo de procedimiento 7:

20 En un matraz Quickfit de 2L con agitador de anclaje, condensador de reflujo con purga de gases de combustión, conjunto de termómetro/medidor de pH y un tubo de entrada de gas, se mezclan 197 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro y 197 g de dimetil cetona con 6 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un baño de calentamiento con termostato. Las etapas adicionales del proceso de polimerización 7 se llevan a cabo de manera análoga al proceso de polimerización 1. Los cambios de las composiciones de monómeros se detallan en la Tabla 1.

Ejemplo de procedimiento 8:

25 En un matraz Quickfit de 2L con agitador de anclaje, condensador de reflujo con purga de gases de combustión, conjunto de termómetro / medidor de pH y un tubo de entrada de gas, se mezclan 195 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro y 197 g de dimetil cetona con 10 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un baño de calentamiento con termostato. Las etapas adicionales del proceso de polimerización 8 se llevan a cabo de manera análoga al proceso de polimerización 1. Los cambios de las composiciones de monómeros se detallan en la Tabla 1.

30 Ejemplo de procedimiento 9:

35 En un matraz Quickfit de 2L con agitador de anclaje, condensador de reflujo con purga de gases de combustión, conjunto de termómetro/pH y un tubo de entrada de gas, se mezclan 193 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro y 193 g de dimetil cetona con 14 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un baño de calentamiento con termostato. Las etapas adicionales del proceso de polimerización 9 se llevan a cabo de manera análoga al proceso de polimerización 1. Los cambios de las composiciones de monómeros se detallan en la Tabla 1.

Ejemplo de procedimiento 10

40 En un matraz Quickfit de 2L con agitador de anclaje, condensador de reflujo con purga de gases de combustión, conjunto de termómetro/pH y un tubo de entrada de gas, se mezclan 191 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro y 191 g de dimetil cetona con 18 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un baño de calentamiento con termostato. Las etapas adicionales del proceso de polimerización 10 se llevan a cabo de manera análoga al proceso de polimerización 1. Los cambios de las composiciones de monómeros se detallan en la Tabla 1.

Ejemplo de procedimiento 11:

45 En un matraz Quickfit de 2L con agitador de anclaje, condensador de reflujo con purga de gases de combustión, conjunto de termómetro / medidor de pH y un tubo de entrada de gas, se mezclan 90 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro y 298 g de dimetil cetona con 12 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un baño de calentamiento con termostato. Las etapas adicionales del proceso de polimerización 11 se llevan a cabo de manera análoga al proceso de polimerización 1. Los cambios de las composiciones de monómeros se detallan en la Tabla 1.

Ejemplo de procedimiento 12:

50 En un matraz Quickfit de 2L con agitador de anclaje, condensador de reflujo con purga de gases de combustión, conjunto de termómetro/pH y un tubo de entrada de gas. El recipiente de reacción se encuentra en un baño de calentamiento con termostato, se mezclan 90 ml de 2-metilpropan-2-ol anhidro y 294 g de dimetil cetona con 16 g de

agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un baño de calentamiento con termostato. Las etapas adicionales del proceso de polimerización 12 se llevan a cabo de manera análoga al proceso de polimerización 1. Los cambios de las composiciones de monómeros se detallan en la Tabla 1.

Ejemplo de procedimiento 13

- 5 En un matraz Quickfit de 2L con agitador de anclaje, condensador de reflujo con purga de gases de combustión, conjunto de termómetro / medidor de pH y un tubo de entrada de gas, se mezclan 90 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro y 290 g de dimetil cetona con 20 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un baño de calentamiento con termostato. Las etapas adicionales del proceso de polimerización 13 se llevan a cabo de manera análoga al proceso de polimerización 1. Los cambios de las composiciones de monómeros se detallan en la Tabla 1.

10 Ejemplo de procedimiento 14:

En un matraz Quickfit de 2L con agitador de anclaje, condensador de reflujo con purga de gases de combustión, conjunto de termómetro/pH y un tubo de entrada de gas, se mezclan 60 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro y 320 g de dimetil cetona con 20 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un baño de calentamiento con termostato. Las etapas adicionales del proceso de polimerización 14 se llevan a cabo de manera análoga al proceso de polimerización 1. Los cambios de las composiciones de monómeros se detallan en la Tabla 1.

- 15

Ejemplo de procedimiento 15:

En un matraz Quickfit de 2L con agitador de anclaje, condensador de reflujo con purga de gases de combustión, conjunto termómetro/medidor de pH y un tubo de entrada de gas, se mezclan 60 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro y 316 g de dimetil cetona con 24 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un baño de calentamiento con termostato. Las etapas adicionales del proceso de polimerización 15 se llevan a cabo de manera análoga al proceso de polimerización 1. Los cambios de las composiciones de monómeros se detallan en la Tabla 1.

- 20

Ejemplo de procedimiento 16:

En un matraz Quickfit de 2L con agitador de anclaje, condensador de reflujo con purga, conjunto de termómetro / medidor de pH y un tubo de entrada de gas, se mezclan 384 g de tetrahidrofurano con 16 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un baño de calentamiento con termostato. Las etapas adicionales del proceso de polimerización 16 se llevan a cabo de manera análoga al proceso de polimerización 1. Los cambios de las composiciones de monómeros se detallan en la Tabla 1.

- 25

Ejemplo de procedimiento 17:

En un matraz Quickfit de 2L con agitador de anclaje, condensador de reflujo con purga de gases de combustión, conjunto de termómetro / medidor de pH y un tubo de entrada de gas, se mezclan 394 g de tetrahidrofurano con 6 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un baño de calentamiento con termostato. Las etapas adicionales del proceso de polimerización 17 se llevan a cabo de manera análoga al proceso de polimerización 1. Los cambios de las composiciones de monómeros se detallan en la Tabla 1.

- 30

35 Ejemplo de procedimiento 18:

En un matraz Quickfit de 2L con agitador de anclaje, condensador de reflujo con purga, conjunto de termómetro / medidor de pH y un tubo de entrada de gas, se mezclan 390 g de 2-metiltetrahidrofurano anhidro con 10 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un baño de calentamiento con termostato. Las etapas adicionales del proceso de polimerización 18 se llevan a cabo de manera análoga al proceso de polimerización 1. Los cambios de las composiciones de monómeros se detallan en la Tabla 1.

- 40

Ejemplo de procedimiento 19:

En un matraz Quickfit de 2L con agitador de anclaje, condensador de reflujo con purga de gases de combustión, conjunto termómetro/medidor de pH y un tubo de entrada de gas, se mezclan 300 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro y 86 g de 2-metiltetrahidrofurano con 14 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un baño de calentamiento con termostato. Las etapas adicionales del proceso de polimerización 19 se llevan a cabo de manera análoga al proceso de polimerización 1. Los cambios de las composiciones de monómeros se detallan en la Tabla 1.

- 45

Ejemplo de procedimiento 20:

En un matraz Quickfit de 2L con agitador de anclaje, condensador de reflujo con purga de gases de combustión, conjunto de termómetro / medidor de pH y un tubo de entrada de gas, se mezclan 90 g de 2-metilpropan-2-ol anhidro y 300 g de 2-metiltetrahidrofurano con 5 g de agua destilada. El recipiente de reacción se encuentra en un baño de calentamiento con termostato. Las etapas adicionales del proceso de polimerización 20 se llevan a cabo de manera análoga al proceso de polimerización 1. Los cambios de las composiciones de monómeros se detallan en la Tabla 1.

- 50

ES 2 724 630 T3

Los polímeros C que se prepararon según los ejemplos de procedimiento 1 a 20 según la invención se enumeran en la Tabla 1 a continuación. Los cambios implementados, como el uso y la cantidad de otra base utilizada para neutralizar el acrilodimetiltaurato o el uso y la cantidad de otro iniciador, se exponen en la Tabla 1.

Tabla 1: Ejemplos de polímeros C preparados por los procedimientos de polimerización 1 a 20 según la invención

Nombre del polímero	Ej. de procedimiento	ACDMT % mol	Comonomero 1		Comonomero 2		Comonomero 3		Comonomero 4		neutralizador		iniciador		Valor de k
			nombre	%mol	nombre	%mol	nombre	%mol	nombre	%mol	nombre	/g	nombre	/g	
C-1	1	43,7	AS	4,21	AM	33,3	NVP	18,80	-	-	NaHCO ₃	30	AIBN	1,0	210
C-2	2	45,0	AS	4,03	AM	32,5	NVP	18,48	-	-	NaHCO ₃	30	AIBN	1,0	215
C-3	3	45,0	AS	4,03	AM	32,5	NVP	18,48	-	-	NaHCO ₃	30	AIBN	1,0	223
C-4	5	45,0	AS	4,03	AM	32,5	NVP	18,48	-	-	NaHCO ₃	30	AIBN	1,0	204
C-5	8	45,0	AS	4,03	AM	32,5	NVP	18,48	-	-	NaHCO ₃	30	AIBN	1,0	188
C-6	9	45,0	AS	4,03	AM	32,5	NVP	18,48	-	-	NaHCO ₃	30	AIBN	1,0	199
C-7	11	45,0	AS	4,03	AM	32,5	NVP	18,48	-	-	NaHCO ₃	30	AIBN	1,0	190
C-8	12	45,0	AS	4,03	AM	32,5	NVP	18,48	-	-	NaHCO ₃	30	AIBN	1,0	251
C-9	14	45,0	AS	4,03	AM	32,5	NVP	18,48	-	-	NaHCO ₃	30	AIBN	1,0	249
C-10	19	45,0	AS	4,03	AM	32,5	NVP	18,48	-	-	NaHCO ₃	30	AIBN	1,0	208
C-21	1	30,9	AS	6,0	AM	63,1	-	-	-	-	NaHCO ₃	54,7	AIBN	2,5	183
C-22	3	30,9	AS	6,0	AM	63,1	-	-	-	-	NaHCO ₃	54,7	AIBN	2,5	227
C-23	4	30,9	AS	6,0	AM	63,1	-	-	-	-	NaHCO ₃	54,7	AIBN	2,5	197
C-24	5	30,9	AS	6,0	AM	63,1	-	-	-	-	NaHCO ₃	54,7	AIBN	2,5	217
C-25	9	30,9	AS	6,0	AM	63,1	-	-	-	-	NaHCO ₃	54,7	AIBN	2,5	219

ES 2 724 630 T3

Nombre del polímero	Ej. de procedimiento	ACDMT % mol	Comonomero 1		Comonomero 2		Comonomero 3		Comonomero 4		neutralizador		iniciador		Valor de k	
			nombre	%mol	nombre	%mol	nombre	%mol	nombre	%mol	nombre	%mol	nombre	/g		nombre
C-26	11	30,9	AS	6,0	AM	63,1	-	-	-	-	-	NaHCO ₃	54,7	AIBN	2,5	222
C-27	12	30,9	AS	6,0	AM	63,1	-	-	-	-	-	NaHCO ₃	54,7	AIBN	2,5	228
C-28	16	30,9	AS	6,0	AM	63,1	-	-	-	-	-	NaHCO ₃	54,7	AIBN	2,5	140
C-29	17	30,9	AS	6,0	AM	63,1	-	-	-	-	-	NaHCO ₃	54,7	AIBN	2,5	134
C-30	19	30,9	AS	6,0	AM	63,1	-	-	-	-	-	NaHCO ₃	54,7	AIBN	2,5	173
C-31	2	40,1	AS	1,00	VIMA	29,0	AM	29,9	-	-	-	NaHCO ₃	40,2	AIBN	1,40	196
C-32	5	40,1	AS	1,00	VIMA	29,0	AM	29,9	-	-	-	NaHCO ₃	40,2	AIBN	1,10	237
C-33	8	40,1	AS	1,00	VIMA	29,0	AM	29,9	-	-	-	NaHCO ₃	40,2	AIBN	1,10	206
C-33	8	40,1	AS	1,00	VIMA	29,0	AM	29,9	-	-	-	NaHCO ₃	40,2	AIBN	1,10	211
C-35	18	40,1	AS	1,00	VIMA	29,0	AM	29,9	-	-	-	NaHCO ₃	40,2	AIBN	1,10	138
C-36	3	41,1	AS	2,5	AM	56,4	-	-	-	-	-	NaHCO ₃	27,4	AIBN	1,30	221
C-37	3	40,1	AS	5,0	AM	54,9	-	-	-	-	-	NaHCO ₃	29,1	AIBN	1,30	229
C-38	3	39,0	AS	7,5	AM	53,5	-	-	-	-	-	NaHCO ₃	30,8	AIBN	1,30	217
C-39	3	38,0	AS	9,9	AM	52,1	-	-	-	-	-	NaHCO ₃	32,6	AIBN	1,30	226
C-40	3	35,8	AS	15,0	AM	49,1	-	-	-	-	-	NaHCO ₃	36,7	AIBN	1,40	227
C-46	9	-	AS	3,99	AM	32,2	NVP	18,30	ACNMT	45,5	NaHCO ₃	30,2	AIBN	1,20	225	

ES 2 724 630 T3

Nombre del polímero	Ej. de procedimiento	ACDMT % mol	Comonomero 1		Comonomero 2		Comonomero 3		Comonomero 4		neutralizador		iniciador		Valor de k
			nombre	%mol	nombre	%mol	nombre	%mol	nombre	%mol	nombre	/g	nombre	/g	
C-47	9	-	AS	4,3	AM	39,1	VIMA	20,72	ACNMT	34,2	NaHCO ₃	29,1	AIBN	1,50	228
C-49	9	-	VSP	8,5	AM	33,7	MAS	8,13	ACNMT	49,1	NaHCO ₃	34,9	AIBN	1,00	217
C-50	9	-	VSP	10,1	AM	49,6	MAS	3,78	ACNMT	36,2	NaHCO ₃	36,0	AIBN	1,40	223
C-61	2	29,9	AS	35,01	AM	35,1	-	-	-	-	NaHCO ₃	26,4	AIBN	1,00	207
C-62	5	29,9	AS	35,01	AM	35,1	-	-	-	-	NaHCO ₃	26,4	AIBN	1,00	196
C-63	8	29,9	AS	35,01	AM	35,1	-	-	-	-	NaHCO ₃	26,4	AIBN	1,00	204
C-64	8	29,9	AS	35,01	AM	35,1	-	-	-	-	NaHCO ₃	26,4	DLP	1,00	205
C-65	18	29,9	AS	35,01	AM	35,1	-	-	-	-	NaHCO ₃	26,4	AIBN	1,00	189
C-66	2	45,0	AS	4,03	AM	32,5	NVP	18,48	-	-	KHCO ₃	29,6	AIBN	1,00	207
C-67	8	45,0	AS	4,03	AM	32,5	NVP	18,48	-	-	LiHCO ₃	23,9	AIBN	1,00	202
C-68	9	45,0	AS	4,03	AM	32,5	NVP	18,48	-	-	K ₂ CO ₃	37,3	AIBN	1,00	211
C-69	11	45,0	AS	4,03	AM	32,5	NVP	18,48	-	-	K ₂ CO ₃	37,3	AIBN	1,00	233
C-70	12	45,0	AS	4,03	AM	32,5	NVP	18,48	-	-	Li ₂ CO ₃	26,0	AIBN	1,00	227
C-74	3	30,9	AS	6,0	AM	63,1	-	-	-	-	Li ₂ CO ₃	48,1	AIBN	1,00	225
C-75	5	30,9	AS	6,0	AM	63,1	-	-	-	-	KOH	36,5	AIBN	1,00	217
C-76	11	30,9	AS	6,0	AM	63,1	-	-	-	-	KHCO ₃	54,7	AIBN	1,00	213

Nombre del polímero	Ej. de procedimiento	ACDMT % mol	Comonomero 1		Comonomero 2		Comonomero 3		Comonomero 4		neutralizador		iniciador		Valor de k
			nombre	%mol	nombre	%mol	nombre	%mol	nombre	%mol	nombre	/g	nombre	/g	
C-81	2	29,9	AS	35,01	AM	35,1	-	-	-	-	KOH	17,6	AIBN	1,00	209
C-82	5	29,9	AS	35,01	AM	35,1	-	-	-	-	K ₂ CO ₃	33,3	AIBN	1,00	213
C-83	8	29,9	AS	35,01	AM	35,1	-	-	-	-	NaOH	12,6	AIBN	1,00	217
C-84	2	40,1	VIMA	29,0	AM	29,9	AS	1,00	-	-	K ₂ CO ₃	50,7	AIBN	1,10	209
C-85	5	40,1	VIMA	29,0	AM	29,9	AS	1,00	-	-	KOH	26,8	AIBN	1,10	211
C-86	8	40,1	VIMA	29,0	AM	29,9	AS	1,00	-	-	LiHCO ₃	32,5	AIBN	1,10	214

ACDMT = ácido acriloldimetiltaurato, VPS, ácido vinilfosfónico, VSS = ácido vinilfosfónico, AMPP = ácido 2-acrilamido-2-metilpropanfosónico, SSS = ácido estireno, NaSS = ácido acetilsulfónico, ACT = acrilolitaurato, ACNMTT = acrilol-N-metiltaurato, NVP = N-vinil-2-oirrolidina, Am = acrilamida, DMAAm = dimetilacrilamida, NVF = N-vinilformida, VIMA = N-vinil-N-metilacetamida, AS = ácido acílico, MAS = ácido metacrílico, AIMN = azobis(isobutironitrilo)

Ejemplo comparativo 1 (no según la invención, el copolímero según el documento EP-1045869 preparado en polimerización por medio de una precipitación de 44,5% en moles de acrilildimetiltaurato y 55,5% en moles de acrilamida con amoniaco gaseoso como reactivo neutralizante)

5 En un matraz Quickfit de 3 litros con agitador de anclaje, condensador de reflujo con purga de gases de combustión, conjunto de termómetro / medidor de pH y un tubo de entrada 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 baño de calentamiento con termostato.

Este recipiente de reacción se llena con nitrógeno gaseoso y se añaden 245 g de acrilildimetiltaurato en una suave contracorriente de nitrógeno. El acrilildimetiltaurato no se disuelve completamente en la mezcla 2-metilpropan-2-ol/agua y está parcialmente presente como una dispersión sólida. El pH de esta mezcla es inferior a pH 1. El amoniaco gaseoso se introduce a través del tubo de entrada de gas por encima de la fase líquida hasta que el pH de la dispersión está entre 7 y 8. Después de alcanzar el intervalo de pH deseado, la mezcla se agita durante 1 hora más y el pH se registra continuamente. El recipiente de reacción se llena con nitrógeno y se introducen 105 g de acrilamida. Después de la adición de la acrilamida, el pH se verifica nuevamente y, si corresponde, se corrige al intervalo de pH entre 7 y 8. Se pasa una corriente constante de nitrógeno a través de la disolución durante al menos 1 hora. Después de este tiempo de inertización, el oxígeno residual se mide con un electrodo de oxígeno. Si el valor medido de oxígeno residual en la fase líquida excede de 1 ppm, debe volver a inertizarse hasta que se alcance este valor. Luego se añaden 2 g de AIBN en una suave corriente de nitrógeno y el recipiente de reacción se calienta a 60 °C. Poco después de alcanzar una temperatura interna de 60 °C, se detiene la adición de nitrógeno gaseoso y se observa un inicio de la reacción de polimerización, que se puede determinar por un aumento de temperatura de 10 - 15 °C. De 5 a 15 minutos después del inicio de la reacción de polimerización aproximadamente, se supera la temperatura máxima y el baño de calentamiento eleva la temperatura en el recipiente de reacción hasta el punto de ebullición de la mezcla de 2-metil-2-propanol/agua. Bajo reflujo suave, la masa ahora viscosa se agita durante dos horas. El producto de reacción, que está presente como una suspensión viscosa de polímero en la mezcla de 2-metilpropan-2-ol/agua, se separa por filtración y se seca posteriormente en un horno de vacío. Rendimiento:365 g. Contenido seco (secador IR 15 minutos a 120 °C):96% Valor K (0,5% de solución en agua destilada):212

Ejemplo comparativo 2 según el documento EP-1033378 no según la invención

En un matraz de polimerización de 2 L equipado con un agitador, un condensador de reflujo, un embudo de goteo, un tubo de entrada de gas y un baño de agua calentado eléctricamente, se añaden 600 ml de 2-metilpropan-2-ol y se suspenden 77,5 g de acrilildimetil-taurato en él, después se introducen 8,5 L de gas y se añaden 7,5 g de acrilamida, 7,5 g de N-vinilformamida y 7,5 g de N-vinil-pirrolidona. Con la adición de nitrógeno, la mezcla de reacción se calienta a 50 °C con el baño de agua eléctrico y se añaden 1,0 g de azoisobutironitrilo. Después de un tiempo de inducción de aproximadamente 2 horas, comienza la polimerización, la temperatura de reacción sube a 70 °C y el polímero precipita. Se recalienta durante 2 horas a 80 °C, creando una suspensión viscosa. El polímero se puede aislar por succión y secar al vacío a 50 °C. Sin embargo, también es posible destilar el disolvente directamente a presión reducida de la mezcla de reacción. El polímero se obtiene en forma de un polvo blanco que se disuelve bien en agua. Valor de K según Fikentscher 170.

Ejemplos comparativos 3-1 a 3-5 según el documento US-2012/0095120 no según la invención

En un reactor de vidrio de 2 L a una temperatura interna de 20 °C, se añaden 344 g de dimetil cetona, 9,6 g de agua desionizada y los monómeros enumerados en la Tabla 2 y el reactivo neutralizante. Los contenidos del reactor se agitan y se inertizan con la adición de una fuerte corriente de nitrógeno durante 1 h. El medio de reacción se calienta a 55 °C y luego se añaden 0,7 g de DLP (peróxido de dilaurilo) para comenzar la polimerización. La mezcla de reacción se calienta a reflujo y se mantiene durante 2 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, el medio de reacción se filtra y el residuo de polímero se seca al vacío.

Tabla 2: Ejemplos comparativos 3-1 a 3-8 según el documento US-2012/0095120 no según la invenciónNombre	ACDMT % mol	Comonomero 1		Comonomero 2		Comonomero 3		neutralizador		iniciador	
		nombre	% mol	nombre	% mol	nombre	% mol	nombre	/g	nombre	/g
VGP-3-1	45,0	AS	4,03	AM	32,5	NVP	18,48	NaHCO ₃	30	DLP	0,7
VGP-3-2	55,1	VPS	2,44	AM	40,0	NVF	2,5	NaHCO ₃	27,5	DLP	0,7
VGP-3-3	30,9	AS	6,0	AM	63,1	-	-	NaHCO ₃	54,7	DLP	0,7
VGP-3-4	75,4	VPS	2,17	AM	20,2	NVF	2,3	NaHCO ₃	44,6	DLP	0,7
VGP-3-5	21,7	VPS	1,13	AM	73,7	NVF	3,4	NaHCO ₃	15,8	DLP	0,7

ACDMT = acrilidimetilaurato, VPS, ácido vinilfosfónico, NVP = N-vinil-2-pirrolidona, Am = acrilamida, NVF = N-vinylformald, DLP = peróxido de dilaurilo

B) Pruebas de aplicación de lodos de cemento

5 El ensayo se lleva a cabo según las especificaciones de la API 10. En el consistómetro atmosférico, el lodo de cemento se agita/acondiciona a la temperatura de prueba y después a la misma temperatura, la reología se acondiciona con el viscosímetro FANN Modelo 35SA (se acondiciona a alta temperatura a 93 °C y se mide la viscosidad). A temperaturas > 93 °C, la pérdida de agua se mide con un aparato de pérdida de fluido por agitación (de sus siglas en inglés, SFLA).

10 La Tabla 3 muestra las propiedades reductoras con la pérdida de agua de los ejemplos seleccionados anteriores según las especificaciones API 10 a 121,1 °C (250 °F) en la prueba de filtración con agitación en la prensa de filtro HTHP de FANN (Aparato de pérdida de fluido por agitación, SFLA). El ensayo esta basado en dos preguntas de evaluación: ¿se produjo amoniaco gaseoso durante la formulación y podrían mejorarse las propiedades de reducción con la pérdida de agua de los polímeros C? Se hace evidente que con los polímeros C no se produce más emisión de amoniaco gaseoso. La comparación directa de los polímeros C sobre la técnica anterior también muestra una mejora de las propiedades de pérdida de fluido. Los polímeros del documento EP-1045869 mostraron una pérdida de fluido promedio de 60 ml (media de tres mediciones) en la prueba realizada. Los valores de pérdida de fluidos de algunos de los polímeros C fueron significativamente más bajos . Aquí se lograron valores de 40 a 45 ml.

15 Formulación del lodo de cemento para usar a 250 °F, aproximadamente 121 °C:

600 g de cemento G de cristal Dyckerhoff

210 g de harina de sílice

328,8 g de agua destilada

Polímero en la concentración especificada en la Tabla 1

20 1,8 g de dispersante (polinaftalensulfonato, PNS)

1,8 g de retardante (lignosulfonato)

Tabla 3: (prueba de aplicación a 250 °F (121 °C))

Polímero de la Tabla 1	Liberación de amoniaco en formulación	Conc. / % en peso	Reología después de mezclar a 80 °F (27 °C), escalar divisiones a X revoluciones por minuto					Pérdida de fluido API a 250 °F (121 °C) /ml
			300	200	100	6	3	
Polímero comparativo según el documento EP1045869	sí	0,5	168	117	64	7,5	5,0	60
Polímero comparativo según el documento EP1045869	sí	0,5	165	118	66	7	5,5	58
Polímero comparativo según el documento EP1045869	sí	0,5	167	117	64	7,5	5,5	62
VGP-3-1 según el documento US-2012/0095120	no	0,5	172	114	69	8	5	138
VGP-3-2 según el documento US-2012/0095120	no	0,5	217	145	71	9	4	124
VGP-3-3 según el documento US-2012/0095120	no	0,5	187	126	61	8	6	98

Polímero de la Tabla 1	Liberación de amoníaco en formulación	Conc. / % en peso	Reología después de mezclar a 80 °F (27 °C), escalar divisiones a X revoluciones por minuto					Pérdida de fluido API a 250 °F (121 °C) /ml
			300	200	100	6	3	
VGP-3-4 según el documento US-2012/0095120	no	0,5	179	120	65	7	4	114
VGP-3-5 según el documento US-2012 /0095120	no	0,5	256	163	88	6	3	132
Polimero C-2	no	0,5	172	115	67	6,5	4	44
Polimero C-4	no	0,5	167	114	63	6,5	4	40
Polimero C-6	no	0,5	166	113	62	7	4,5	44
Polimero C-7	no	0,5	162	120	63	6,5	3,5	48
Polimero C-9	no	0,5	167	121	58	7,5	3,5	54
Polimero C-24	no	0,5	158	107	59	8	5	48
Polimero C-25	no	0,5	168	114	63	6,5	4	40
Polimero C-26	no	0,5	164	113	62	7	4,5	44
Polimero C-61	no	0,5	172	117	65	7	4,5	42
Polimero C-62	no	0,5	169	117	63	7	4,5	48
Polimero C-66	no	0,5	174	125	70	8	5	40
Polimero C-68	no	0,5	176	124	68	7	4	44
Polimero C-69	no	0,5	168	122	63	6,5	3,5	48
Polimero C-76	no	0,5	153	116	58	7,5	4	46

5 Como muestra la comparación de los ejemplos inventivos en la Tabla 3 con los ejemplos comparativos VGP -2, VGP-3-1 a VGP-3-5, el procedimiento según la invención que utiliza una mezcla de disolventes, se obtiene un producto que es diferente de los productos que se obtuvieron según la técnica anterior con un solo disolvente. Los productos obtenidos por el procedimiento según la invención muestran una menor pérdida de agua cuando se utilizan como aditivos en lodos de cemento y fluido de perforación.

C) Pruebas de aplicación de fluidos de perforación.

10 En los siguientes ejemplos, los polímeros C se comparan con el polímero comparativo 2 del documento EP-10033378 conocido en la técnica anterior en un fluido de perforación de agua de mar apenas cargado con KCl al 3% y una gravedad específica de 2,1 kg/L. Antes de usar un fluido de perforación se ajusta a un pH de 9-11 con hidróxido de sodio. La cantidad utilizada fue en cada caso el 2,5% en peso.

La calidad del enjuague y, por lo tanto, la efectividad de los aditivos se evalúa según los siguientes criterios:

15 a) Pérdida de fluido después de 30 minutos en una prensa de filtro HTHP a 150 °C y una presión de 500 psi (35 bar) después de 16 horas o 66 horas de envejecimiento dinámico del enjuague en el horno de rodillos a 130, 150, 170, 185 y 200 °C

b) Reología (viscosidad plástica [PV], punto de rendimiento [YP], fuerzas del gel [gest.] después de 10 segundos [10"] y 10 minutos [10']) medidos en el viscosímetro rotacional Fann-35 después, de 16 h .o 66 h respectivamente, así como

ES 2 724 630 T3

el envejecimiento dinámico en un horno de rodillos a 130, 150, 170, 185 y 200 °C.

Los siguientes aditivos fueron utilizados para los ensayos:

- a) Polímero comparativo 2
- b) VGP-3-1 (de la Tabla 2)
- 5 c) VGP-3-2 (de la Tabla 2)
- d) VGP-3-3 (de la Tabla 2)
- e) Polímero C-31 (de la Tabla 1)
- g) Polímero C-62 (de la Tabla 1)
- h) Polímero C-5 (de la Tabla 1)
- 10 j) Polímero C-21 (de la Tabla 1)

Tabla 4

Polímero	Envejecimiento/ h	antes	16	16	16	66	16
	Temperatura/ °C		130	150	170	170	200
Polímero comparativo 2 según el documento EP1045869	Pérdida de fluido/ ml		44	46	22	19	27
	PV (cp)	76	85	74	83	74	56
	YP/ kg/100m ² (lb/100ft ²)	131,83 (27)	151,35 (31)	166 (34)	107,41 (22)	39,05 (8)	29,29 (6)
	Fuerzas de gel a 10"	5	8	9	7	3,5	5
	Fuerzas de gel a 10'	12	14	12	10	6	5
	VGP-3-1 según el documento US-2012/0095120	Pérdida de fluido/ ml		77	80	75	103
PV (cp)		97	109	102	89	74	71
YP/ kg/100m ² (lb/100ft ²)		102,53 (21)	68,35 (14)	73,24 (15)	48,82 (10)	24,41 (5)	39,05 (8)
Fuerzas de gel a 10"		11	18	18	13	9	7
Fuerzas de gel a 10'		18	25	27	24	19	17
VGP-3-2 según el documento US-2012/0095120		Pérdida de fluido/ ml		58	34	38	43
	PV (cp)	63	71	90	82	69	49
	YP/ kg/100m ² (lb/100ft ²)	102,53 (21)	136,71 (28)	205,10 (42)	141,59 (29)	43,94 (9)	39,06 (8)
	Fuerzas de gel a 10"	12	11	13	11	5	4
	Fuerzas de gel a 10'	14	15	17	17	6	6
	VGP-3-3 según el documento US-2012/0095120	Pérdida de fluido/ ml		66	69	64	92
PV (cp)		103	93	89	78	64	71
YP/ kg/100m ² (lb/100ft ²)		97,65 (20)	73,24 (15)	68,35 (14)	43,94 (9)	29,29 (6)	39,06 (8)

ES 2 724 630 T3

Polímero	Envejecimiento/ h	antes	16	16	16	66	16
	Temperatura/ °C		130	150	170	170	200
	Fuerzas de gel a 10"	10	15	15	11	7	5
	Fuerzas de gel a 10'	15	22	20	14	9	5
Polimero C-5	Pérdida de fluido/ ml		42	43	20	21	24
	PV (cp)	83	87	79	80	76	58
	YP/ kg/100m ² (lb/100ft ²)	122,06 (25)	161,12 (33)	151,35 (31)	126,94 (26)	43,94 (9)	31,73 (6,5)
	Fuerzas de gel a 10"	7	8	9	8	3,5	6
	Fuerzas de gel a 10'	12	13	13	11	6	5,5
Polimero C-21	Pérdida de fluido/ ml		41	48	29	31	34
	PV (cp)	75	84	79	84	73	61
	YP/ kg/100m ² (lb/100ft ²)	131,83 (27)	141,59 (29)	151,35 (31)	126,94 (26)	43,94 (9)	31,73 (6,5)
	Fuerzas de gel a 10"	8	7	9	7	4,5	6
	Fuerzas de gel a 10'	14	16	15	13	7	6
Polimero C-31	Pérdida de fluido/ ml		20	16	17	18	19
	PV (cp)	68	75	73	77	63	51
	YP/ kg/100m ² (lb/100ft ²)	112,30 (23)	126,94 (26)	107,41 (22)	92,77 (19)	87,88 (18)	78,12 (16)
	Fuerzas de gel a 10"	7	8	8	8	5	5
	Fuerzas de gel a 10'	12	15	15	13	7	6
Polimero C-62	Pérdida de fluido/ ml		27	19	23	23	25
	PV (cp)	65	64	71	64	59	48
	YP kg/100m ² (lb/100ft ²)	131,83 (27)	156,24 (32)	131,83 (27)	117,18 (24)	68,35 (14)	78,12 (16)
	Fuerzas de gel a 10"	9	8	9	13	5	5
	Fuerzas de gel a 10'	12	11	13	17	6,5	6

Los resultados de la prueba muestran valores comparables al Ejemplo comparativo 2, en términos de las propiedades reológicas uniformes del fluido de perforación después de mezclar y después de envejecer en el intervalo de temperatura de 130 a 200 °C. Los polímeros C tienen un amplio intervalo de temperatura en términos de su efecto como un aditivo de pérdida de fluido.

5

Como muestra la Tabla 4 la comparación de los ejemplos inventivos con los ejemplos comparativos VGP -2, VGP-3-1 a VGP-3-4, el procedimiento inventivo que utiliza una mezcla de disolventes proporciona un producto que es diferente de los productos que se obtuvieron según la técnica anterior con un solo disolvente. Los productos obtenidos por el procedimiento según la invención muestran una menor pérdida de agua cuando se utilizan como aditivos en lodos de cemento y fluido de perforación.

10

D) Comparación con el documento WO-2010 /108634

Se realizó una comparación de los copolímeros de la invención con los de los Ejemplos 4 y 6 del documento WO-2010/108634.

5 Regla general de polimerización para la preparación de los polímeros por el procedimiento de precipitación en terc-butanol según el documento WO-2010/108634.

10 En un matraz Quickfit de 1 litro con condensador de reflujo, entrada de gas, termómetro interno y agitador, se añaden inicialmente 400 g de terc-butanol y se mezclan con la cantidad calculada de ácido 2 acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPS®, Lubrizol). Posteriormente, la adición de la cantidad equimolar de hidróxido de sodio o carbonato de sodio se neutraliza (pH 6-7) con la cantidad calculada de acrilato de 2-carboxietilo o mezcla de
15 oligómeros de acrilato de 2-carboxietilo (Bimax Chemicals Ltd.) y la cantidad calculada de reticulante agregada a la mezcla de reacción. Si el pH de la mezcla de reacción se encuentra en el intervalo ácido después de haber agregado el comonomero, se neutraliza nuevamente mediante la adición de hidróxido de sodio o carbonato de sodio (pH 6 a 7). Después de inertizar la mezcla con N₂ o argón se agrega dimetil 2,2'-azobisisobutirato (V-601) como iniciador a una temperatura interna de 60 °C y se inicia la reacción de polimerización. Después de unos minutos, se produce la precipitación del polímero acabado. La mezcla se calienta a reflujo durante dos horas y luego el polímero se separa del disolvente con un filtro de succión y se seca al vacío. Este procedimiento es generalmente aplicable a todas las reacciones de polimerización descritas en la Tabla 1 a continuación. Los ejemplos 1 a 6 del documento WO-2010/108634 se presentaron por esta regla. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Tabla 5: Ejemplos comparativos 4 a 6 según el documento WO-2010 /108634

Nombre	ACDMT	Comonomero 1		Comonomero 2		Comonomero 3		neutralizador		iniciador		Valor de k
		mol%	nombre	mol%	nombre	mol%	nombre	mol%	nombre	nombre	/g	
Comparación D2 -1	85,5	CEA-oligo	10	DMAAM	4	PEAS	0,5	NaOH	19,4	V601	1,1	106
Comparación D2 -2	85,5	CEA-oligo	10	DMAAM	4	PEAS	0,5	K ₂ CO ₃	25,7	V601	1,1	118
Comparación D2 -3	44,5	CEA	15	DMAAM	40	TMPTA	0,5	NaOH	18,4	DLP	1,7	134
Comparación D2 -4	44,5	CEA	15	DMAAM	40	TMPTA	0,5	K ₂ CO ₃	24,4	DLP	1,7	137
Comparación D2 -5	79,5	CEA-oligo	10	DMAAM	10	PEAS	0,5	NaOH	12,7	V601	1,3	116
Comparación D2 -6	79,5	CEA-oligo	10	DMAAM	10	PEAS	0,5	K ₂ CO ₃	28,8	V601	1,3	125

ACDMT = acrilato de dimetiltaurato, CEA-oligo = mezcla de oligómeros de acrilato de carboxietilo, CEA = acrilato de carboxietilo, DMAAM = dimetilacrilamida, TMPTA = trimetilolpropano triacrilato PEAS = diacrilato de pentaeritrol, V601 = dimetil 2,2'-azobisisobutirato, DLP = peróxido de dilaurilo

Pruebas de aplicación de lodos de cemento

5 La prueba se lleva a cabo según las especificaciones de la API 10. En el consistómetro atmosférico, la suspensión de cemento se agita/acondiciona a la temperatura de prueba y luego a la misma temperatura, la reología se acondiciona con el viscosímetro FANN Modelo 35SA (, se acondiciona a alta temperatura a 93 °C y se mide la viscosidad). A temperaturas > 93 °C, la pérdida de agua se mide con un aparato de pérdida de fluido en agitación (SFLA).

10 La Tabla 6 muestra las propiedades reductoras de la pérdida de agua de los ejemplos seleccionados anteriores según las especificaciones API 10 a 121,1 °C (250 °F) en la prueba de filtración con agitación en la prensa de filtro HTHP de Fann (Aparato de pérdida de fluido en agitación, SFLA). Formulación del lodo de cemento para usar a 250 °F, aproximadamente 121 °C:

100 G de cemento G de cristal Dyckerhoff

35 g de harina de sílice

54,8 g de agua destilada

El polímero de la Tabla 5a) a 5c) en la concentración especificada

15 0,3 g de dispersante (polinaftalensulfonato, PNS)

0,5 g de retardante (lignosulfonato)

Tabla 6:(Prueba de aplicación a 250 °F (121 °C))

Polímero de la Tabla 5a) a 5c)	Concentración /% en peso	Reología después de mezclar a 80 °F (27 °C), escalar divisiones a X revoluciones por minuto /rpm					Pérdida de fluido API a 121 °C (250 °F) /ml
		300	200	100	6	3	
Comparación D2 -1	0,5	171	128	62	7	4,5	93
Comparación D2 -2	0,5	195	133	64	7,5	3,5	87
Comparación D2 -3	0,5	183	116	57	6,5	3,5	> 100
Comparación D2 -4	0,5	201	139	69	7	4	> 100
Comparación D2 -5	0,5	177	118	63	7	4	> 100
Comparación D2 -6	0,5	182	124	58	6,5	3,5	> 100

Después se preparó un polímero de la misma composición según el ejemplo de procedimiento de la invención 2.

Tabla 7: Ejemplos comparativos 4 a 6 según el documento WO-2010/108634 sintetizados según el ejemplo del procedimiento de la invención 2

Nombre	ACDMT / Mol%	Comonomero -1		Comonomero -2		Comonomero -3		Neutralizador		Iniciador		k
		nombre	/ mol%	nombre	/ mol%	nombre	/ mol%	nombre	/ g	nombre	/ g	
Polimero C-77	85,5	CEA-oligo	10	DMAAM	4	PEAS	0,5	NaHCO ₃	41	V601	1,1	216
Polimero C - 78	44,5	CEA	15	DMAAM	40	TMPTA	0,5	NaHCO ₃	39	DLP	1,7	240
Polimero C - 79	79,5	CEA-oligo	10	DMAAM	10	PEAS	0,5	NaHCO ₃	41	V601	1,3	238

ACDMT = acrilato de dimetilaurato, CEA-oligo = mezcla de oligómeros de acrilato de carboxietilo, CEA = acrilato de carboxietilo, DMAAm = dimetilacrilamida, TMPTA = trimetilpropano triacrilato PEAS = diacrilato de pentaeritrol, V601 = dimetil 2,2'-azobisisobutirato, DLP = peróxido de dilaurilo

Tabla 8:(Prueba de aplicación a 250 °F (121 °C))

Polímero de la Tabla 5a) a 5c)	Concentración	Reología después de mezclar a 80 °F (27 °C), escalar divisiones a X revoluciones por minuto revoluciones por minuto/rpm					Pérdida de fluido API a 250 °F
		300	200	100	6	3	
	/% en peso						
Polimero C-77	0,5	159	115	69	7	4,	64
Polimero C - 78	0,5	172	122	84	8	5	70
Polimero C - 79	0,5	153	111	53	6,5	4,5	88

5 Los ejemplos comparativos D2-1 a D2-6 también mostraron un valor K significativamente más bajo que los polímeros que tienen la misma composición según el ejemplo 2 del procedimiento de la invención (polímero C-77 a C-79). Esto sugiere una polimerización incompleta, ya que la sal de sodio en la mezcla de disolventes descrita en el procedimiento del documento WO2010/108634 solo se disolvió moderadamente o no se disolvió y, por lo tanto, no estaba disponible para la polimerización. Para probar los polímeros obtenidos, estos se utilizaron como reductores de la pérdida de agua en lodos de cemento. Aunque la liberación de amoníaco no pudo detectarse mediante el uso de hidróxido de sodio y carbonato de sodio, los ejemplos comparativos D2-1 a D2-6, en contraste con los polímeros del procedimiento según la invención (polímeros C-77 a C-79), mostraron un rendimiento notablemente más bajo de la pérdida de fluido API a 10 250 °F (121,1 °C). Esto demuestra claramente que aunque las sales poliméricas de acriloidimetiltaurato de sodio están disponibles según el procedimiento descrito en el documento WO2010/108634, los ejemplos comparativos D2-1 a D2-6 demostraron que estos polímeros no son adecuados para los reductores de pérdida de agua.

Pruebas de aplicación

15 E) Comparación con el documento EP-1059316

Se realizó una comparación de los copolímeros de la invención con los de los ejemplos de polímeros 4 a 6 del documento EP-1059316.

Ejemplo comparativo D1-1:

20 Regla general de polimerización para la preparación de los polímeros 4 a 5 después del proceso de polimerización en disolución acuosa según el documento EP-1059316

Se introducen 121,4 ml de agua desionizada y 1,6 g de ácido vinilfosfónico al 65% en un matraz de polimerización de 2 L equipado con agitador, condensador de reflujo, embudo de goteo, tubo de entrada de gas y baño de agua calentado eléctricamente, purgado con nitrógeno y disolución de amoníaco acuoso al 22% hasta alcanzar un pH de 7-7,5. Esta solución se calienta entonces a 60 °C.

25 Se prepara una solución de monómero/iniciador que consiste en 290 g de agua desionizada, 72,6 g ACDMT, 29,1 g de acrilamida al 50%, 10,4 g de N-vinilforamida, 5,2 DADMAC 60%, 2,1 g Ácido acrílico, 0,5 ml de isopropanol, 0,51 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis (2-metilpropionamida) y la cantidad de amoníaco acuoso necesaria para ajustar el pH de 7,0 a 7,5 a 22%. Se añade 10% (aproximadamente 45 ml) de la disolución de monómero/iniciador al matraz de polimerización. La mezcla se agita a 60 °C hasta que comienza la polimerización (aproximadamente 30 min). 30 Posteriormente, la solución de monómero/iniciador restante se añade a una velocidad de dosificación constante durante un período de 2,5 horas. Se recalienta durante 2 horas a 80 °C. Esto proporciona una disolución clara y altamente viscosa, que se puede suministrar directamente al uso como aditivo de Borh o como aditivo para lodos de cemento.

35 Este procedimiento es generalmente aplicable a todas las reacciones de polimerización descritas en la Tabla 9 a continuación. Los ejemplos 4 a 6 del documento EP-1059316 se representan por esta regla. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Tabla 9: Ejemplos comparativos 4 a 6 según el documento EP-1059316

Polímero comparativo	ACDMT	VPS	AM	AS	NVF	Comonomero		iniciador	
	/ mol%	/ mol%	/ mol%	/ mol%	/ mol%	nombre	/ mol%	nombre	/ g
D1-1	41,3	1,1	24,1	12,4	17,2	DADMAC	3,9	AAPH	0,51
D1-2	42,4	1,2	24,2	12,8	17,7	AMPT	1,7	AAPH	0,51
D1-3	53,2	1,3	7,8	15,9	19,3	DADMAC	2,5	AAPH	0,51

ACDMT = acrilaldimetiltaurato, VPS, ácido vinilfosfónico, Am = acrilamida, NVF = N-vinilformida, AS = ácido acílico, DADMAC = cloruro de dialildimetilamonio, AMPT = cloruro de 3 acrilamido propil trimetilamonio, AAPH = dihidrocloruro de 2,2' - azobis(2-metilpropioamidina)

Nota para el procedimiento continuo de polimerización acuosa descrito en el documento EP 1059316:

5 El proceso de polimerización acuosa continua descrito en el documento EP 1059316 introduce un monómero (ácido vinilfosfónico) en un matraz de polimerización y después se dosifica en una disolución de monómero/iniciador. Partiendo de los parámetros de copolimerización del ácido vinilfosfónico con los monómeros individuales en la disolución de monómero/iniciador, está claro para los expertos en la técnica que se formarán polímeros que tienen un mayor contenido de ácido vinilfosfónico al comienzo de la polimerización que al final de la polimerización. Incluso se puede suponer que los polímeros sintetizados al final de la polimerización no contienen virtualmente más ácido vinilfosfónico.
 10 Más bien, se obtiene una mezcla de copolímeros que tienen composiciones diferentes de modo que las relaciones molares dadas en la Tabla 7 se relacionan solo con las relaciones monoméricas utilizadas. Estos polímeros no son comparables a los polímeros del procedimiento según la invención.

Pruebas de aplicación de lodos de cemento.

15 La prueba se lleva a cabo según las especificaciones de la API 10. En el consistómetro atmosférico, el lodo de cemento se agita/acondiciona a la temperatura de prueba y luego a la misma temperatura, la reología se acondiciona con el viscosímetro FANN Modelo 35SA (se acondiciona (a alta temperatura a 93 °C y se mide la viscosidad). A temperaturas > 93 °C, la pérdida de agua se mide con un aparato de pérdida de fluido en agitación (SFLA).

20 La Tabla 10 muestra las propiedades reductoras de la pérdida de agua de los ejemplos seleccionados anteriores según las especificaciones API 10 a 121,1 °C (250 °F) en la prueba de filtración con agitación en la prensa de filtro HTHP de Fann (Aparato de pérdida de fluido por agitación, SFLA). Formulación del lodo de cemento para usar a 250 °F, aproximadamente 121 °C:

100 g de cemento G de cristal Dyckerhoff

35 g de harina de sílice

54,8 g de agua destilada

25 Polímeros D1-1 a D1-3 en la concentración especificada

0,3 g de dispersante (polinaftalensulfonato, PNS)

0,5 g de retardante (lignosulfonato)

Tabla 10: (Prueba de aplicación a 250 °F (121 °C))

Polímero de la Tabla 9	Liberación de amoniaco en la formulación	Concentración	Reología después de mezclar a 80 °F (27 °C), escalar divisiones a X revoluciones por minuto/ rpm					Pérdida de fluido API a 250 °F
			/ % En peso	300	200	100	6	
D1-1	sí	0,5	104	68	31	4-5	3	> 100
D1-2	sí	0,5	112	74	29	4-5	3	> 100
D1-3	sí	0,5	98	75	34	4-5	3,5	> 100

30 Después se sintetizaron polímeros de la misma composición según el ejemplo de proceso de la invención 7.

Tabla 11: Ejemplos comparativos 4 a 6 según el documento WO-2010/108634 sintetizados según el ejemplo del procedimiento de la invención 7

Nombre	ACDMT / mol%	VPS / mol%	AM / mol%	AS / mol%	NVF / mol%	Comonomero		Neutralizador		Iniciador		Valor de k
						nombre	/ mol%	nombre	/ g	nombre	/ g	
Polimero C - 80	41,3	1,1	24,1	12,4	17,2	DADMAC	3,9	NaHCO ₃	39,1	AIBN	1,1	211
Polimero C-81	42,4	1,2	24,2	12,8	17,7	AMPT	1,7	NaHCO ₃	39,2	AIBN	1,0	219
Polimero C - 82	53,2	1,3	7,8	15,9	19,3	DADMAC	2,5	NaHCO ₃	39,1	AIBN	1,0	204

Tabla 12:(prueba de aplicación a 250 °F (121 °C))

Polímero de la Tabla 11	Concentración /% En peso	Reología después de mezclar a 80 °F (27 °C), escalar divisiones a X revoluciones por minuto revoluciones por minuto/rpm					Pérdida de fluido API a 250 °F / ml
		300	200	100	6	3	
Polimero C - 80	0,5	184	125	81	8	4,5	74
Polimero C-81	0,5	169	119	63	7	4	88
Polimero C - 82	0,5	175	132	74	8	4,5	76

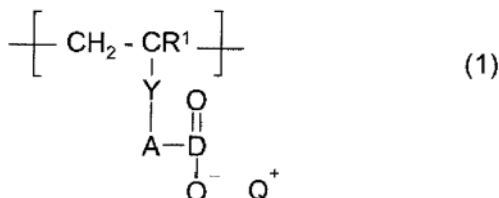
5 Debido al uso de amoníaco acuoso durante la síntesis de los Ejemplos comparativos D1-1 a D1-3, se libera amoniaco gaseoso debido a la composición alcalina de la formulación de cemento durante la adición de las disoluciones de polímero. La comparación directa de los Ejemplos comparativos D1-1 a D1-3 con los polímeros de composición idéntica según el ejemplo de procedimiento de la invención 7 (polímero C-80 a C-82) muestra una "pérdida de fluido API a 250 °F (121 °C) significativamente peor de los polímeros comparativos. Las comparaciones muestran muy claramente que los polímeros según el proceso de polimerización acuosa continua descrito en el documento EP 1059316 tiene la misma composición que en el procedimiento de la invención, pero los polímeros del procedimiento según la invención tienen un rendimiento significativamente mejor.

10

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar polímeros solubles en agua o hinchables en agua que contienen

a) de 5 a 79,99% en moles, preferiblemente de 12,5 a 69,75% en moles, de una o más unidades estructurales recurrentes de la fórmula (1)



5 en la que

R¹, R², R³ es hidrógeno, metilo o etilo,

Y es un enlace químico, O, CH₂, C(CH₃)H, C(O)O, C(O), C(O)NR²,

10 A es un enlace químico, O, arileno, fenileno, alquileo C₁₋₁₂ lineal o ramificado, un grupo monohidroxialquileo lineal que tiene de 2 a 6 átomos de carbono o un grupo dihidroxialquileo lineal o ramificado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono,

D es S(O), POH, POR³ o PO·Q⁺,

Q⁺ es H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, ½ Ca⁺⁺, ½Mg⁺⁺, ½Zn⁺⁺, ⅓Al⁺⁺⁺, ¼Zr⁺⁺⁺⁺ o es mezcla de estos iones,

15 b) de 20 a 75% en moles, preferiblemente de 30 a 72,5% en moles, de una o más unidades estructurales recurrentes sin carga mutuamente independientes, y

c) de 0,01 a 20% en moles, preferiblemente de 0,25 a 15% en moles, de una o más unidades estructurales recurrentes aniónicas adicionales que se originaron de uno o más monómeros que tienen al menos un grupo carboxilato,

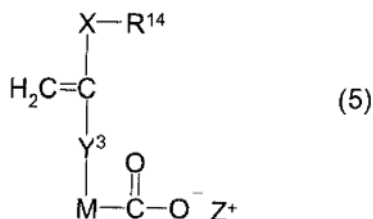
20 que comprende someter los monómeros cuyas unidades estructurales a) a c) derivan a una polimerización por precipitación de radicales libres en un disolvente polar o mezcla de disolventes, con la condición de que, cuando el disolvente polar o la mezcla de disolventes contenga 2-metil-2-propanol, o una cetona, debe estar presente un segundo disolvente orgánico polar.

25 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde las unidades estructurales de la fórmula (1) se derivan de monómeros del grupo que consiste en acriloldimetiltaurato, acriloil-1,1-dimetil-2-metiltaurato, acriloiltaurato, acriloil-N-metiltaurato, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido 3-aliloxi-2-hidroxi-1-propanosulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanfosfónico.

3. El procedimiento según la reivindicación 1 y/o 2, en donde el nivel de neutralización de las unidades estructurales de la fórmula (1) es de 50,0 a 100% en moles.

30 4. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en donde las unidades estructurales b) se seleccionan de monómeros del grupo que consiste en N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-metil-N-vinilformamida, N-metil-N-vinilacetamida, N-vinil-2-pirrolidona, N-vinilcaprolactam, acetato de vinilo, N, N-dimetilacrilamida, N-isopropilacrilamida, acrilamida, acrilato de metilo.

5. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en donde las unidades estructurales c) se derivan de monómeros de la fórmula (5)



35 donde

R¹⁴, R¹⁵ es hidrógeno, metilo o etilo, C(O)O·Z⁺,

X, Y³ es un enlace químico, O, CH₂, C(O)O, OC(O), C(O)NR¹⁵ o NR¹⁵C(O),

M es un enlace químico, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2]_q-$, un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquilenilo lineal o ramificado mono- o poliinsaturado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, un grupo monohidroxialquileo lineal que tiene de 2 a 6 átomos de carbono o un grupo dihidroxialquileo lineal o ramificado teniendo de 3 a 6 átomos de carbono,

5 q es un número entero de 1-5 y

Z^+ es H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Zr^+ , $\frac{1}{2}\text{Ca}^{++}$, $\frac{1}{2}\text{Mg}^{++}$, $\frac{1}{2}\text{Zn}^{++}$, $\frac{1}{3}\text{Al}^{+++}$, $\frac{1}{4}\text{Zr}^{++++}$ o es una mezcla de estos iones.

6. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 5, en donde las unidades estructurales c) se derivan de monómeros del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, acrilato de carboxietilo, oligómeros de acrilato de carboxietilo, ácido 2-propilacrílico y ácido 2-etilacrílico y sus respectivas sales de metales alcalinos o alcalinotérreos.

7. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 6, en donde los monómeros a partir de los cuales se derivan las unidades estructurales de los componentes a) y c) se neutralizan antes de la polimerización, o el polímero se neutraliza después de la polimerización, con una base 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.

8. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el disolvente polar tiene un punto de ebullición de 60 a 110 °C.

9. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el disolvente polar es una mezcla de disolventes compuesta por:

20 d) agua y

e) uno o más disolventes polares adicionales.

10. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el disolvente polar es una mezcla de disolventes que comprende dos o más disolventes orgánicos polares.

11. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el disolvente o la mezcla de disolventes comprende uno o más disolventes orgánicos polares seleccionados del grupo de metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 2-metil-2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, dimetil cetona, dietil cetona, tetrahidropirano, tetrahydrofurano, 2-metiltetrahydrofurano, 1,3-dioxano o 1,4-dioxano.

12. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el disolvente polar comprende del 0,5% al 10% en peso de agua, del 1% al 98,5% en peso de 2-metilpropan-2-ol y del 1% al 98,5% en peso de dimetil cetona.

13. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el disolvente polar comprende de 1% a 5% en peso de agua, de 7,5% a 91,5% en peso de 2-metilpropan-2-ol y de 7,5% a 91,5% en peso de dimetil cetona.

14. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el disolvente polar se separa del producto después del proceso de polimerización por filtración, preferiblemente filtración a presión o destilación.

15. Un polímero soluble en agua o hinchable en agua obtenido mediante un procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1-14, que tiene un valor de k de 100 a 300.

16. Un fluido de perforación que comprende uno o más polímeros solubles en agua o hinchables en agua según la reivindicación 15.

17. Un lodo de cemento para cementar pozos profundos, que comprende uno o más polímeros solubles en agua o hinchables en agua según la reivindicación 15.