

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 97 893

REQUERENTE: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, alemã, industrial e comercial, com sede em Henkelstrasse 67, 4000 Dusseldorf, Alemanha

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES ESCOAVEIS PARA O TRATAMENTO DE FURAS DE SONDAGENS A BASE DE ESTERES DE ACIDOS POLICARBOXILICOS"

INVENTORES: HEINZ MULLER, Dr. CLAUS-PETER HEROLD, Dr. STEPHAN VON TAPAVICZA e Dr. JOHANN F. FUES

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

na Alemanha em 16 de Junho de 1990, sob o Nº P 40 19 266.0

Wifanna

R E S U M O

A presente invenção refere-se ao processo para a preparação de composições escoáveis para o tratamento de furos de sondagens contendo ésteres oleofilicos derivados de ácidos policarboxilicos ecologicamente aceitaveis e de álcoois monofuncionais e/ou polifuncionais ecologicamente aceitáveis que também podem ser solúveis em água como fase oleosa ou componente da base de óleo ou de água e outras suspensões escoáveis para o tratamento de furos de sondagens. Os ésteres de ácidos policarboxilicos oleofilicos são especialmente apropriados como componentes da fase oleosa contínua de composições inversas do tipo água-em-óleo. Neste caso-empregando correspondentes compostos com propriedades reológicas adequadas - eles podem constituir pelo menos metade da fase oleosa contínua, mas é também possível a co-utilização de ésteres complexos derivados de ácido policarboxilicos oleofilicos e não são escoáveis ou apenas limitadamente escoáveis no intervalo de temperatura de 0 a 20°C como aditivo em óleos escoáveis da classe dos óleos não poluentes. As fases de mistura de óleos apropriados são especialmente álcoois, éteres e correspondentes ésteres derivados de ácidos monocarboxilicos oleofilicos assim como óleos escoáveis à base de diésteres de ácido carbónico oleofilico.

Wifama

A invenção refere-se a novas composições escoáveis em condições normais, para o tratamento de furos de sondagens que são compostas com a utilização simultânea de uma fase oleosa. Como exemplo característico de composições de tratamento do tipo referido, descreve-se, em seguida, a invenção com base nos líquidos para lavagem de furos de sondagens e nas lamas de lavagem dos furos de sondagens que se formam a partir dos citados líquidos de lavagem. O sector de aplicação da transformação dos líquidos auxiliares de acordo com a invenção, do tipo aqui descrito, não se limita, todavia, ao referido emprego. Interessam especialmente também os sectores de fluídos de marcação, espeçadores, líquidos auxiliares para prospecção, estimulação e fracturação.

Nestes casos, através da invenção, encontram-se líquidos auxiliares, tanto do tipo já mencionado, que são baseados em óleos, ou seja, que actuam com uma fase oleosa fechada, como também agentes auxiliares, nos quais a fase oleosa é emulsionada numa fase aquosa especialmente fechada. Os líquidos para lavagem dos furos de sondagens ou as lamas de lavagem dos furos derivadas dos referidos líquidos são, neste caso, exemplos característicos das diferentes possibilidades.

Conhecem-se, por um lado, os líquidos de lavagem dos furos à base de água, com um teor compreendido entre 1 e 50% de fase oleosa emulsionada - além das outras usuais substâncias auxiliares de um líquido para furo de sondagem desse tipo - que são designados por líquidos de limpeza dos furos ou emulsões de limpeza. Por outro lado, existem na aplicação prática em larga escala, sistemas de limpeza à base de óleos, nos quais o óleo forma a fase escoável ou então pelo menos constitui a proporção predominante da fase escoável. Têm especial importância, neste caso, as assim chamadas composições invertidas de limpeza dos furos de sondagens, que, à base de emulsões do tipo água-em-óleo, contêm uma fase aquosa dispersa na fase oleosa fechada. O teor da fase aquosa dispersa fica geralmente compreendido no intervalo entre cerca de 5 e 50% em peso.

Wifama

A invenção refere-se igualmente aos dois sectores, aqui ilustrados, dos sistemas de limpeza à base de óleos, como os sistemas de limpeza baseados em água, à base de uma emulsão.

A aplicação das novas composições escoáveis para tratamento dos furos de sondagens tem especial importância na exploração de petróleo e de gás natural, em especial na zona marítima; no entanto, não se limita a esses sectores. Os novos sistemas também podem ter aplicação geral nas perfurações efectuadas no solo terrestre, na perfuração geológica e nas escavações na actividade mineira.

ESTADO DA TÉCNICA

Os sistemas de líquidos de limpeza para a realização de perfurações em rochas mediante a aplicação de resíduos de perfurações dissolvidos são, como se sabe, limitados aos sistemas fluidos espessados, que podem ser enquadrados numa das três classes seguintes:

Líquidos para limpeza de furos de sondagens puramente aquoso, sistemas de limpeza das perfurações à base de óleos, que são geralmente empregados como as assim chamadas lamas invertidas de emulsão, assim como as emulsões do tipo de óleo-em-água, baseadas em água, nas quais a fase aquosa está distribuída de uma maneira heterogénea e finamente dispersa, na fase de óleo fechada.

As composições de limpeza à base de óleo fechada são geralmente constituídas por um sistema de três fases: óleo, água e sólidos em partículas finas. Neste caso, a fase aquosa está distribuída de uma maneira heterogénea e finamente dispersa na fase de óleo fechada. É prevista uma pluralidade de substâncias aditivas, em especial emulsionantes, cargas, aditivos de reposição de fluido, reservas de compostos alcali-

Wifama

nos, agentes reguladores da viscosidade e semelhantes. Para mais pormenores indica-se, por exemplo, a publicação de P.A. Boyd et al., "New Base Oil Used in Low-Toxicity Oil Muds", in Journal of Petroleum Technology, 1985, 137 a 142, assim como R.B.Bennett, "New Drilling Fluid Technology - Mineral Oil Mud", in Journal of Petroleum Technology, 1984, 975 a 981, assim como a literatura ali mencionada.

Os líquidos de limpeza de furos de sondagem à base de sistemas do tipo óleo-em-água, baseados em água, tomam quanto às suas propriedades de aplicação, uma posição intermedia entre os sistemas puramente aquosos e as composições de lavagem invertidas baseadas em óleo. Informações técnicas especializada e pormenorizadas encontram-se, a este respeito, na literatura especializada mencionada; indica-se, por exemplo, a obra especializada, de George R. Gray e H.C.H. Darley, "Composition in Properties of Oil Well Drilling Fluids", 4ª edição, 1980/81, Guef Publishing Company, Houston, e a numerosa literatura técnica especializada e literatura de patentes citada na referida obra, assim como o manual "Applied Drilling Engineering", Adam T. Borgoyne, Jr. et al., First Printing Society of Petroleum Engineers, Richardson, Texas (E.U.A).

As fases de óleo das composições de limpeza dos furos de sondagem do tipo aqui descrito e outras composições de tratamento dos furos de sondagem, formadas de maneira semelhante são formada na prática, quase exclusivamente por fracções de óleo mineral.

Portanto elas estão relacionadas com uma poluição do meio ambiente que não é de desprezar, quando por exemplo as lamas da perfuração atingem directamente o meio ambiente ou através da rocha perfurada. Os óleos minerais são pesados e praticamente não degradáveis em condições anaeróbicas e,



portanto, devem ser considerados como uma poluição de longa duração.

Recentemente surgiram algumas propostas para a redução da citada problemática. Assim as patentes norte-americanas 4.374.737 e 4.481.121 descrevem líquidos de limpeza de furros, invertidos, à base de óleo, nos quais devem ser utilizados os assim chamados óleos não poluentes. Como óleos não poluentes mencionam-se, em série e com o mesmo valor, as fracções de óleos minerais isentos de compostos aromáticos, e ainda os óleos de ésteres de origem animal ou vegetal. Quanto a estes óleos de ésteres trata-se de triglicéridos de ácidos gordos naturais, que possuem uma elevada compatibilidade com o meio ambiente, como se sabe, e possuem uma nítida superioridade em relação às fracções de hidrocarbonetos por motivos ecológicos.

Uma série de anteriores pedidos de patente da depositante descreve o emprego, por troca das fracções de óleos minerais, de fases oleosas facilmente degradáveis e ecologicamente aceitáveis. Neste caso, ilustram-se quatro tipos diferentes de óleos para troca, que também podem ser utilizados em misturas duns com os outros. Trata-se, nestes casos, de ésteres de ácido monocarboxílico oleofílicos seleccionados, de álcoois escoáveis, pelo menos amplamente insolúveis em água, nas condições operacionais, dos respectivos éteres e de ésteres de ácido carboxílico seleccionados. Resumidamente indicam-se os anteriores pedidos de patente:

P 38 42 659.5 (D 8523); P 38 42 703.6 (D 8524)
P 39 07 391.2 (D 8506); P 39 07 392.0 (D 8507)
P 39 03 785.1 (D 8543); P 39 03 784.3 (D 8549)
P 39 11 238.1 (D 8511); P 39 11 299.3 (D 8539)
P (D 9167).

Wifama

Todos os anteriores pedidos de patentes acima mencionados referem-se ao sector dos sistemas de composições de limpeza de furos de sondagem à base de óleos, em especial do tipo invertidos e de água-em-óleo. As composições de limpeza em emulsões à base de água com utilização de fases oleosas de elevada capacidade de degradação encontram-se descritas nos anteriores pedidos de patente P 39 15 876.4 (D 8704), P 39 15 875.6 (D 8705), P 39 16 550.7 (D 8714) e o já mencionado pedido P (D 9167).

O OBJECTIVO DA INVENÇÃO E A SUA SOLUÇÃO
TÉCNICA

A invenção baseia-se no objectivo de empregar, nas composições de tratamento dos furos de sondagens do tipo aqui referido, como fase oleosa e/ou como aditivo na fase oleosa, pelo menos parcialmente, uma classe de substâncias, cuja aplicação não foi até agora descrita para o mencionado sector de utilização. A invenção pretende, por conseguinte, simultaneamente no sentido das propostas de objectivo dos vários pedidos de patente anteriores já mencionados, pôr à disposição uma fase oleosa, que se distinga por uma excelente compatibilidade ecológica, ao mesmo tempo com boas propriedades de uso - eventualmente até mesmo melhores propriedades em comparação com as actuais fases oleosas - no respectivo caso de utilização.

O ensinamento da presente invenção parte do conhecimento de que os ésteres seleccionados de ácidos policarboxílicos são óleos de troca e/ou aditivos no sentido do objectivo consoante a invenção. Os mencionados ésteres dos ácidos policarboxílicos podem, neste caso, formar globalmente a correspondente fase oleosa, no entanto eles também podem ser utilizados em mistura com outros óleos, em especial da classe dos assim chamados "óleos não poluidores. Como componentes da



mistura são particularmente adequados os óleos de ésteres de ácidos monocarboxílicos, os diésteres de ácidos carboxílicos, álcoois oleofílicos e/ou ésteres, mencionados nos pedidos de patente anteriores da depositante.

Consequentemente, o objecto da invenção é, numa primeira forma de realização, a utilização de ésteres oleofílicos de ácidos policarboxílicos ecologicamente aceitáveis com álcoois monofuncionais e/ou álcoois polifuncionais solúveis em óleo e ecologicamente aceitáveis, em que os mencionados álcoois também podem ser solúveis em água, como fase oleosa ou componente da fase oleosa de composições de limpeza dos furos de sondagens à base de óleo ou à base de água, e outras composições para tratamento dos furos referidos, capazes de escoamento.

Uma forma de realização possível deste aspecto da invenção consiste na utilização dos referidos ésteres oleofílicos de ácidos policarboxílicos, na fase oleosa de composições de limpeza em óleo, que são empregues especialmente como composições de limpeza invertida do tipo de água-em-óleo, de forma que os ésteres de ácidos policarboxílicos, ou como substância aditivas de concentração mais reduzida na fase de óleo fechada, ou, de preferência neste caso, perfazem pelo menos a parte predominante da fase oleosa.

Numa outra forma de realização importante utilizam-se os ésteres oleofílicos de ácidos policarboxílicos em composições de limpeza na forma de emulsões à base de água, do tipo óleo-em-água. Também neste caso, os citados ésteres existem na forma de fase oleosa dispersa pelo menos numa concentração reduzida, todavia representam, numa forma de realização particularmente preferida, pelo menos a proporção predominante da fase oleosa referida.

Wifama

A invenção refere-se, numa outra forma de realização, às composições para tratamento dos furos de sondagens que são escoáveis e bombeáveis numa temperatura compreendida no intervalo entre 5° e 20°C, em especial composições de limpeza dos furos de sondagens à base de:

a) ou uma fase oleosa fechada, se se desejar em misturar com uma quantidade limitada de uma fase aquosa dispersa (do tipo de água-em-óleo);

b) ou uma fase oleosa dispersa numa fase aquosa fechada (tipo de emulsão óleo-em-água).

Em que a característica desta configuração da invenção consiste em que as mencionadas composições para tratamento dos furos de sondagens contêm, na sua fase oleosa, ésteres oleofílicos de ácidos policarboxílicos à base de ácidos policarboxílicos ecologicamente aceitáveis e álcoois monofuncionais solúveis em óleo e ecologicamente aceitáveis e/ou álcoois polifuncionais solúveis em água e/ou solúveis em óleo.

Em todas as formas de realização da invenção oferece-se a possibilidade adicional de modificar os ésteres oleofílicos de ácidos policarboxílicos durante a utilização simultânea de álcoois polifuncionais na molécula de éster, através da utilização simultânea e proporcional de ácidos monocarboxílicos - em especial com formação dos assim chamados ésteres complexos.

A estas formas de realização da matéria inventiva ilustradas na presente memória aplica-se, além disso, a característica de que, nas composições para tratamento dos furos de sondagens, podem estar presentes as substâncias auxiliares convencionais, solúveis e/ou dispersáveis, tais como os



agentes reguladores da viscosidade, os emulsionantes, os aditivos de reposição do fluido, os agentes de molhamento, as cargas em partículas finas, os sais, as reservas de compostos alcalinos e/ou os biocidas. De acordo com a invenção aplica-se neste caso, a medida adicional preferida que consiste em co-empregar, de forma predominante, aquelas substâncias auxiliares e aditivas inorgânicas, que são pelo menos largamente aceitáveis do ponto de vista ecológico e toxicológico.

CONFIGURAÇÃO DA INVENÇÃO NAS SUAS
PARTICULARIDADES E FORMAS DE REALIZAÇÃO
PREFERIDAS:

Os ésteres oleofílicos de ácidos carboxílicos de ácidos carboxílicos polifuncionais - que no âmbito da invenção também são chamados ésteres oleofílicos de ácidos policarboxílicos - e a sua preparação já são familiares aos técnicos especializados neste sector, de tal maneira que são dispensáveis indicações mais pormenorizadas a respeito de passagens da literatura técnica referida. No entanto a sua especial aplicabilidade na utilização consoante o sentido da presente invenção não foi até agora reconhecida. Neste aspecto se insere o tratamento de acordo com a presente invenção.

Portanto, primeiramente a invenção refere-se à utilização de:

a) ésteres de ácidos policarboxílicos escoáveis e bombeáveis, pelo menos largamente insolúveis em água, numa temperatura compreendida no intervalo de temperaturas entre 0° e 5°C, álcoois monofuncionais e/ou polifuncionais de origem natural e/ou sintética;

b) soluções escoáveis e bombeáveis numa temperatura incluída no intervalo de temperaturas mencionado, de ésteres

Wifama

- de ácidos policarboxílicos pelo menos largamente insolúveis em água, álcoois monofuncionais e/ou polifuncionais de origem natural e/ou sintética em óleos insolúveis em água e ecologicamente aceitáveis, - como fase oleosa, dispersa ou fechada, de composições para limpeza de furos de sondagens à base de óleo ou à base de água, ou outros agentes de tratamento dos furos de sondagens que sejam escoáveis.

Da presente exposição do ensinamento da invenção deduz-se que os ésteres oleofílicos de ácidos policarboxílicos podem abranger uma vasta área técnica quanto à sua natureza física.

Numa primeira forma especial de realização, a invenção pretende utilizar os ésteres oleofílicos de ácidos policarboxílicos como fase oleosa também escoável e bombeável a temperaturas mais baixas, de forma que a fase oleosa - por exemplo de composições de limpeza à base de óleo - pode ser formada exclusivamente, ou pelo menos predominantemente, pelos mencionados oleofílicos de ácidos policarboxílicos. Devido à conservação das características estruturais, que serão em seguida descritas ainda mais pormenorizadamente, para a natureza dos ácidos policarboxílicos e dos componentes de álcool, a citada condição prévia pode ser estabelecida sem problemas, de uma maneira em si conhecida.

No entanto, a invenção não se limita ao referido tipo de ésteres oleofílicos de ácidos policarboxílicos. Também os materiais, altamente viscosos a sólidos, deste tipo podem constituir valiosas substâncias activas no sentido do ensinamento da presente invenção. Este aspecto será melhor compreendido com os dois exemplos seguintes:

- Para as composições em emulsão do tipo óleo-em-água

Wifanus

baseadas em água não é necessária uma elevada mobilidade da fase oleosa dispersa, eventualmente não é mesmo desejável. Neste caso podem ser vantajosas fases oleosas ajustadas para ficarem relativamente viscosas, por exemplo para garantia de boas propriedades de lubrificação. A segunda possibilidade do emprego de ésteres de ácidos policarboxílicos altamente viscosos ou sólidos de acordo com o ensinamento da presente invenção é proporcionada quando a respectiva fase oleosa é formada, apenas parcialmente, pelos ésteres de ácidos policarboxílicos e, no restante, pelos óleos coempregues que estão na forma de líquidos relativamente finos, no sentido dos assim chamados "óleos não poluidores". Um exemplo desta forma de realização de acordo com a invenção é a utilização simultânea de ésteres complexos altamente viscosos obtidos de ácidos carboxílicos polifuncionais e álcoois polifuncionais e/ou ácidos carboxílicos monofuncionais, em que, neste caso, os componentes que vão formar os ésteres de ácidos carboxílicos - com a conservação da aceitabilidade ecológica - são escolhidos de tal forma que estão presentes ésteres complexos, de forma conhecida, que possuem uma elevada capacidade para aplicação no sector dos lubrificantes.

O âmbito relativamente grande da natureza física específica, respectivamente, dos ésteres de ácidos policarboxílicos está, portanto, condicionado pela diferente capacidade de formulação das composições para tratamento dos furos de sondagens, do tipo relevado pela invenção, que representam, por um lado, materiais à base de óleo, escoáveis e bombeáveis, cuja neologia é então largamente determinada pela natureza da fase oleosa fechada; por outro lado, todavia, no caso das emulsões à base de água e do tipo óleo-em-água, a sua fluidez e capacidade para serem bombeadas são asseguradas pela respectiva fase aquosa fechada. Um alargamento adicional deriva da possibilidade, que será descrita em seguida com mais porme-

Wifama

nores, de utilizar misturas de ésteres oleofílicos de ácidos policarboxílicos com outras fases de óleo ecologicamente aceitáveis.

ÉSTERES OLEOFÍLICOS DE ÁCIDOS
POLICARBOXÍLICOS DE ACORDO COM A INVENÇÃO

Um elemento concordante para a estruturação dos ésteres oleofílicos de ácidos policarboxílicos a serem utilizados de acordo com a presente invenção é a exigência sobre a aceitação ecológica e a inexistência toxicológica. Esta exigência é satisfeita, em último caso, pelos componentes empregues na esterificação, ou seja, tanto através dos ácidos carboxílicos polifuncionais e, eventualmente, ácidos carboxílicos monofuncionais simultaneamente utilizados, como também através dos álcoois utilizados, Neste aspecto aplica-se o seguinte:

O conceito da compatibilidade ecológica compreende, por um lado, a capacidade de decomposição no ecossistema em questão, respectivamente, no caso das sondagens com furos marítimos, em especial, portanto, no ecossistema marinho. Além disso, merece uma atenção especial, o exame exaustivo da escolha de álcoois monofuncionais adequados. Neste aspecto deve-se atender ao facto de que, na aplicação prática das fases oleosas de acordo com a invenção em mistura com as fases aquosas, em especial nas temperaturas elevadas que se formam no furo da sondagem, podem ocorrer separações parciais dos ésteres com formação das correspondentes estruturas de álcoois livres.

O álcool livre existe, portanto, em mistura com os restantes componentes da fase oleosa. Neste aspecto pode ser importante que os álcoois livres sejam escolhidos de forma tal que sejam excluídas as poluições tóxicas por inalação do pessoal de serviço no local da sondagem. O conjunto de problemas



aqui referido reporta-se, principalmente, aos álcoois monofuncionais coutilizados; os álcoois polifuncionais, mesmo nos seus ramos mais inferiores, possuem índices de volatilidade tão reduzidos, que a necessária segurança é conseguida desde o início na aplicação prática.

Em conjunto com as citadas considerações são ainda válidas também os seguintes conceitos, respectivamente definições:

Geralmente aplica-se a todos os compostos ou misturas de compostos segundo a definição aqui indicada, o facto de que se trata de ésteres oleofílicos de ácidos policarboxílicos que possuem somente uma reduzida solubilidade rezidual na água. Em regra, a solubilidade dos mencionados ésteres numa temperatura compreendida no intervalo de temperaturas entre 0º e 20º, é de cerca de 1% em peso; preferivelmente, a solubilidade é nitidamente inferior por exemplo no máximo 0,5% em peso ou até mesmo no máximo 0,1% em peso. De um modo geral os ésteres de ácidos policarboxílicos a serem empregues de acordo com a invenção distinguem-se pela característica do seu índice de inflamação. O índice de inflamabilidade dos ésteres oleofílicos utilizados consoante a invenção deve ser, no mínimo, 80ºC, de preferência no mínimo 100ºC. Também pode ser desejável, por razões de segurança na prática operacional, empregar valores limiares mais elevados do índice de inflamabilidade para a fase oleosa, de forma que os índices de inflamabilidade dentro da gama de no mínimo 135ºC e em especial um mínimo de cerca de 150ºC podem ter importância prática especial.

Em pormenor, para a estruturação dos ésteres de ácidos policarboxílicos no sentido da definição de acordo com a invenção, são válidas as seguintes indicações:

Wifama

Os ácidos carboxílicos polifuncionais para a formação dos óleos de ésteres de acordo com a invenção contêm menos 2 grupos carboxilo. No entanto também podem existir, na respectiva molécula, um número maior de grupos carboxilo reactivos para a formação dos ésteres, por exemplo até o grupo carboxilo por cada composto de ácido policarboxílico utilizado. Têm especial importância os ésteres oleofílicos, que provêm de ácidos policarboxílicos ecologicamente aceitáveis, com 2 a 4 grupos carboxilo, de forma que, neste caso, são significativos, em especial, os ésteres dos correspondentes ácidos dicarboxílicos e/ou tricarboxílicos.

Neste caso, os ácidos policarboxílicos podem possuir, por exemplo, até cerca de 40 átomos de carbono na molécula de partida, em que podem ser preferidos os correspondentes compostos com 2 a 18 átomos de carbono. Se tiverem que ser preparados ésteres de ácidos policarboxílicos com uma fluidez e capacidade para bombeamento suficientes também no intervalo de temperaturas compreendido entre 0 e 5°C, então podem ter uma especial importância os ácidos policarboxílicos com 2 a 12 átomos de carbono, e em especial com 4 a 10 átomos de carbono. Para o caso aqui ilustrado por último, são especialmente apropriados os respectivos ácidos dicarboxílicos ou os ésteres dos ácidos dicarboxílicos que deles derivam.

O componente de ácido carboxílico polifuncional pode ser formado, neste caso, por um determinado ácido policarboxílico seleccionado ou por praticamente quaisquer misturas de ácidos policarboxílicos ou respectivos radicais, na medida em que sejam mantidas as condições, de acordo com a invenção, de aceitação ecologica e da necessária reologia no respectivo caso. Verifica-se que estes pressupostos básicos são determinados conjuntamente não apenas pelo(s) componente(s) polifuncionais de ácidos carboxílicos, mas também pelos demais

Wifama

— componentes a serem coempregados para a esterificação, em especial os componentes alcoólicos. Este aspecto será ainda tratado mais adiante.

Para a estrutura preferida dos ácidos carboxílicos polifuncionais convém que, numa forma de realização importante da invenção, seja dispensado o coemprego de radicais aromáticos neste componente da molécula são particularmente básicas de cadeia linear e/ou ramificada, eventualmente também estruturas básicas alifáticas, saturadas e cíclicas, em que se podem utilizar ou coempregar nos casos ilustrados na presente memória descritiva, basicamente também componentes olefinicamente insaturados. Os ácidos dicarboxílicos, em especial os ácidos dicarboxílicos em posição alfa, omega, na gama de 4 a 10 átomos de carbono são componentes de partida utilizáveis na alta técnica, que podem ser reagidos por meio duma reacção adequada com os álcoois a seguir descritos, para originarem ésteres de ácidos policarboxílicos de uma reologia livremente seleccionável, de forma que, neste caso, novamente de uma maneira já conhecida, através de uma selecção, pelo menos parcial, dos reagentes com uma estrutura ramificada podem-se ajustar bons índices reológicos, mesmo no intervalo de temperaturas mais baixas já mencionado, de cerca de 0°C. Assim sabe-se, por exemplo, que o diéster simétrico do ácido adipímico e 2 etilhexanol possuem um ponto de fusão de - 67°C e no intervalo entre 0 e 5°C apresenta uma fase líquida escoável e bombeável. O mesmo se aplica, respectivamente, aos diésteres comparáveis do ácido succínico, do ácido maleico, do ácido glutárico. Mas também se podem preparar e aplicar diésteres do ácido azelaico ou do ácido sebácico com álcoois monofuncionais ramificados como fases líquidos com mobilidade relativamente fácil no intervalo das temperaturas de aplicação prática, sendo utilizados de acordo com a invenção. Ao mesmo tempo, os ésteres do tipo aqui mencionado distinguem-se

Wifama

por um elevado ponto de inflamabilidade no sentido da definição de acordo com a invenção.

Outros ácidos carboxílicos polifuncionais utilizáveis são, por exemplo, os assim chamados ácidos dímeros que, como produto comercial, podem conter, frequentemente, quantidades consideráveis de ácidos carboxílicos superiores - em especial ácidos trímeros - e podem ser obtidos, por exemplo, por oligomerização de ácidos monocarboxílicos, em especial os de origem natural.

Para a esterificação com os ácidos carboxílicos polifuncionais são adequados não só os álcoois monofuncionais, como também os álcoois polifuncionais, respectivamente as misturas destes tipos de álcoois. Em pormenor aplica-se, neste caso, o seguinte:

Os álcoois monofuncionais adequados para a formação de ésteres do ácido policarboxílico são, em especial, os compostos deste tipo solúveis em óleo, tendo pelo menos 4, de preferência pelo menos 5 e, em especial, pelo menos 6 átomos de carbono. Um limite superior do número de átomos de carbono deriva na prática apenas das considerações acerca da acessibilidade dos correspondentes monoálcoois. Por razões práticas, o referido número é de cerca de 40 átomos de carbono. Os álcoois monofuncionais da gama de C8 - C36 e em especial C8 - C24 podem ser particularmente apropriados. Os referidos componentes álcoois estão, de preferência, isentos de componentes moleculares aromáticos e contêm, em especial, cadeias de hidrocarbonetos lineares e/ou ramificadas, de origem natural e/ou sintética. Os respectivos álcoois e, em especial, aqueles álcoois com um índice mais elevado de carbono, por exemplo 16 a 24 átomos de carbono, podem, neste caso, também ser pelo menos parcialmente uma ou também várias vezes olefi-



micamente insaturados. A construção de ligações duplas olefínicas influencia, de maneira conhecida, a reologia dos correspondentes ésteres no sentido de uma maior fluidez mesmo em temperaturas mais baixas. Relacionado com este aspecto está, em todo o caso, uma certa tendência para a oxidação na operação prática, que exige eventualmente o coemprego de antioxidantes estabilizadores e, eventualmente, substâncias auxiliares que actuam suplementarmente de modo sinérgico.

O abaixamento da reologia elevada, também no intervalo de temperaturas baixas é conseguido especialmente com o emprego de cadeias ramificadas de hidrocarbonetos. Neste caso pode-se alcançar, através de uma determinação apropriada, um nível óptimo de aceitação ecológica e dados reológicos da fase oleosa para a finalidade de aplicação respectivamente pedida. A reologia dos ésteres de ácidos policarboxílicos pode, assim, ser controlada adicionalmente com a utilização de misturas de álcoois. Deste modo é inteiramente possível aplicar então ésteres exclusivamente à base de álcoois gordos de cadeia linear e de origem natural, na gama de 6 a 18 átomos de carbono, em especial e pelo menos de forma predominante na gama de 8 a 14 átomos de carbono, quando se fazem grandes exigências ao material à base de ésteres de ácidos policarboxílicos, quanto a uma boa reologia, mesmo em baixas temperaturas.

Mediante a aplicação, pelo menos parcial, de álcoois monofuncionais de cadeia ramificada, por exemplo dos correspondentes álcoois de síntese ou obtidos a partir da oligomerização de materiais de aplicação de origem natural e tendo cadeias ramificadas, podem-se obter óleos de ésteres de alta mobilidade tendo até elevados índices de carbono dentro da gama de átomos de carbono já indicada. Tal como acontece com os ácidos policarboxílicos, também os componentes alcoólicos,

W. J. ...

— todavia, podem derivar eventualmente de radicais de hidrocarbonetos cíclicos, saturados e/ou olefinicamente insaturados.

Também os álcoois polifuncionais, eventualmente coempregues, abrangem uma larga do índice de átomos de carbono nas moléculas. São particularmente apropriados os respectivos álcoois polifuncionais com 2 a 40 átomos de carbono, de preferência com 2 a 12 átomos de carbono. Os álcoois polifuncionais coempregues para a formação dos ésteres de ácido policarboxílicos podem ser solúveis em água e/ou em óleo. Mesmo na forma de seus derivados inferiores, por exemplo no caso do etilenoglicol, os mencionados álcoois não possuem nenhuma elevada volatilidade. Em geral, eles são inofensivos do ponto de vista toxicológico e em especial toxicológicos por inalação. Preferem-se os álcoois polifuncionais com até 5 grupos hidroxilo, de preferência com 2 e/ou 3 grupos hidroxilo, como componentes formadores de ésteres, da fase oleosa à base de ésteres de ácidos policarboxílicos.

Neste caso, os álcoois polifuncionais podem ser inseridos, sob diversas formas, na estrutura especial da fase oleosa, empregue de acordo com a presente invenção, à base de ésteres de ácidos policarboxílicos. Interessam em especial três tipos de estruturas:

O álcool polifuncional pode estar ligado ao(s) grupo(s) carboxilo do(s) ácido(s) policarboxílico(s), como radical de éster ligado a um ácido carboxílico monofuncional coempregue, ou como álcool com grupos terminais de hidroxilo. O álcool polifuncional, no entanto, também pode ser um elemento de ligação, com formação de agrupamentos de éter como prolongamento da cadeia, entre o grupo carboxilo e os álcoois monofuncionais a serem esterificados. Finalmente, a utilização dos álcoois polifuncionais pode levar à formação de ésteres oli-



goméricos de ácidos policarboxílicos.

Às estruturas moleculares, preferidas de acordo com a invenção, dos mencionados álcoois polifuncionais aplicam-se convenientemente, as indicações apresentadas para os ácidos policarboxílicos e para os álcoois monofuncionais. Portanto, também são adequadas neste caso especialmente as estruturas básicas, que derivam de cadeias de hidrocarbonetos de cadeia linear e/ou ramificada eventualmente oleofinicamente insaturados, em que, no entanto, se devem considerar também neste caso especialmente as correspondentes estruturas cíclicas, não aromáticas.

O coemprego de álcoois polifuncionais para a formação dos ésteres oleofílicos de ácidos policarboxílicos pode então adquirir um significado especial quando, no âmbito da definição de acordo com a invenção, devem-se empregar também poliésteres complexos com um carácter expreso de agente de lubrificação, ou pelo menos serem coempregues. Sabe-se que, na formação dos mencionados ésteres de ácidos policarboxílicos, oligoméricos e altamente viscosos, os polióis polifuncionais, tais como neopentilglicol ou trimetilolpropano, podem desempenhar uma função importante. Mas também outros álcoois polifuncionais, tendo 2 ou 3 grupos hidroxilo e, em especial, 2 a 6 átomos de carbono, são, neste caso, componentes fundamentais de poliésteres, já conhecidos, que podem ser coempregues no âmbito da presente invenção. Na literatura técnica apontada sobre os poliésteres complexos, no sector da tecnologia dos agentes de lubrificação destaca-se a publicação de M. Wildersohn em "Tribologie und Schmierstofftechnik", volume 32 (1985), páginas 70 a 75, assim como a obra de Ullmann "Enzyklopadie der Technischen Chemie", 4ª edição (1984), volume 20 páginas 457 a 671.

Wifama

Especialmente a respeito deste assunto, pode ser interessante a modificação adicional da molécula complexa do éster mediante os ácidos monocarboxílicos. Também se aplicam a estes reagentes as indicações feitas até a respeito das estruturas preferidas: de cadeia linear ou ramificada, eventualmente cíclica - mas isenta de componentes aromáticos - com a possibilidade de 4 unidades olefinicamente insaturadas. Ácidos monocarboxílicos apropriados são tanto os compostos com um índice de carbono mais baixo - em especial 1 a 6 átomos de carbono - como em especial ácidos de cadeias mais compridas, tendo por exemplo 8 a 24 átomos de carbono, especialmente 12 a 18 átomos de carbono, em que podem ser preferidos os ácidos de origem natural.

Se no âmbito da invenção se empregarem ou coempregarem os referidos poliésteres complexos de ácidos carboxílicos então recomenda-se especialmente o já mencionado caso especial em que os ésteres de ácidos policarboxílicos oleofílicos são adicionados como aditivo às composições líquidas para tratamento dos furos de sondagens. Em regra, o teor do aditivo é de, no máximo cerca de 15% em peso, em especial está compreendido no intervalo entre 1 e 10 e, frequentemente, não mais do que cerca de 8% em peso, respectivamente em relação à fase oleosa. A viscosidade específica dos referidos aditivos à base de ésteres de ácidos policarboxílicos pode atingir a gama dos sólidos.

Preferivelmente, a sua viscosidade segundo Brookfield (RVT) determinada na temperatura de 20°C é de, no máximo, cerca de 8 mio mPa.s e, de preferência, não superior a 5 mio mPa.s Também no caso das composições de limpeza como emulsões do tipo óleo-em-água, baseadas em água, podem ter aplicação fases oleosas relativamente fortemente viscosas à base dos ésteres oleofílicos de ácidos policarboxílicos, em que, neste

Wifama

— caso, os valores limiares adequados da viscosidade segundo Brookfield (RVT) a 20°C ficam compreendidos num intervalo que vai até cerca de 3 Mio mPas., de preferência até cerca de 1 Mio.mPas. Juntamente também no caso ilustrado por último podem ter importância os ésteres oleofílicos de ácidos policarboxílicos de estrutura complexa, que foram preparados mediante o coemprego de álcoois polifuncionais.

O caso referido por último da utilização dos ésteres de ácidos policarboxílicos formados de acordo com a invenção diferencia-se, portanto, em relação às exigências de reologia, nitidamente da possibilidade anteriormente referida, de utilizar os ésteres oleofílicos dos ácidos policarboxílicos exclusivamente ou pelo menos largamente de forma predominante como fase oleosa especialmente fechada nas composições de tratamento dos furos das sondagens também em temperaturas reduzidas. Os óleos de ésteres de ácidos policarboxílicos deste tipo, numa forma de realização preferida devem possuir, no intervalo de temperaturas compreendido entre 0°C e 5°C uma viscosidade segundo Brookfield (RVT) não superior a 55 mPas, de preferência não superior a 45 mPas. Neste caso, torna-se possível então, por exemplo, no sector técnico das composições inversas para limpeza dos furos de sondagens, do tipo água-em-óleo pôr à disposição composições de limpeza do tipo à base de óleo com uma viscosidade plástica (PV) compreendida entre cerca de 10 e 60 mPas e um limite elástico (limite elástico YP) compreendido entre cerca de 24 e 196 Kg/m² (5 a 40 libras por 100 pés quadrados) - respectivamente determinados na temperatura de 50°C - exclusivamente à base dos ésteres oleofílicos de ácidos policarboxílicos.

A questão da viscosidade específica do respectivo éster de ácido policarboxílico utilizado, ou da mistura de ésteres de ácidos policarboxílicos perde então, em qualquer

Wifama

caso, a importância, quando os referidos materiais, definidos de acordo com a presente invenção, são empregues em mistura com outras fases oleosas. Isto aplica-se especialmente se os ésteres de ácidos policarboxílicos na mistura formadora da fase oleosa estão em quantidades menores e originam, neste caso, determinadas características de uma maneira precisa, por exemplo garantem uma maior capacidade de lubrificação, sem prejudicar, de uma forma decisiva, a reologia de todo o sistema.

POSSÍVEIS COMPONENTES DA MISTURA
PARA A FASE OLEOSA

Para a mistura dos componentes oleosos adequados no âmbito da presente invenção são, primeiramente, os óleos minerais utilizados na prática actual da produção de composições de limpeza dos furos de sondagens e, neste caso, preferem-se as fracções de hidrocarbonetos alifáticas ou cicloalifáticas essencialmente isentas de compostos aromáticos. Indica-se uma informação sobre estado da técnica em obras impressas aqui incluídas e os produtos comerciais existentes no mercado actualmente.

Componentes de mistura particularmente importantes são, em qualquer caso, os álcoois oleofílicos inofensivos para o meio ambiente no sentido do tratamento de acordo com a invenção os correspondentes éteres, os óleos de ácidos carboxílicos e/ou os óleos de ésteres de ácidos monocarboxílicos, conforme se encontram descritos com pormenores nos pedidos de patente anteriores da depositante mencionados no início da presente memória. O objecto dos referidos pedidos de patente anteriores torna-se portanto, expressamente por meio da presente memória descritiva, o conteúdo da revelação da presente invenção, em que se faz referência, a seguir, somente a alguns



— pontos de vista essenciais dos mencionados documentos técnicos anteriores.

Os componentes de mistura à base de álcoois, éteres, ésteres de ácidos carboxílicos e/ou ésteres de ácidos monocarboxílicos podem representar a parte predominante da fase oleosa. Coempregam-se, então, os ésteres de ácidos policarboxílicos no sentido consoante a invenção, para ajustamento de determinadas propriedades das substâncias. Neste caso, geralmente, a quantidade de éster do ácido policarboxílico é, no entanto, pelo menos de cerca de 1% em peso, em especial se um pare de alguma percentagem em peso da fase oleosa, por exemplo pelo menos de cerca de 5% em peso, preferivelmente até cerca de 35% em peso. Podem ser vantajosos, por exemplo, os álcoois oleofílicos, como componentes principais na hidrólise, da fase oleosa para numerosas finalidades de uso; frequentemente os álcoois desse tipo possuem, no entanto, uma insuficiente capacidade de lubrificação. Os ésteres de ácidos policarboxílicos da definição de acordo com a invenção são, pelo contrário, agentes lubrificantes de grande actividade. Assim, pode ser conveniente, por exemplo, empregar fases oleosas com um teor de pelo menos cerca de 10% em peso do éster de ácido policarboxílico, em especial entre cerca de 15 e 50% em peso do éster de ácido policarboxílico, especialmente em condições operacionais, que exigem um ataque hidrolítico reduzido; por exemplo, portanto, nas composições de limpeza à base de óleo e neste caso também nas composições do tipo água-em-óleo invertido, pode ser particularmente conveniente o emprego predominante ou até mesmo exclusivo, de ésteres de ácidos policarboxílicos. As proporções quantitativas compreendidas entre cerca de 50 e 95% em peso da fase oleosa são características das fases oleosas mistas do tipo descrito na presente memória.

— É importante que também todas estas substâncias aditi-

Wifama

— vas possuam pontos de inflamabilidade de pelo menos 80°C e, de preferência, pelo menos 100°C, em que podem ser especialmente convenientes valores substancialmente superiores, por exemplo os valores acima de 150°C.

Além disso, para um aproveitamento do objecto de acordo com a invenção é importante a exigência de que os mencionados álcoois, éteres e/ou óleos de ésteres possuam uma constituição aceitável do ponto de vista biológico e em especial também, tendo em conta uma hidrólise parcial, que sejam inofensivos quanto a intoxicação por inalação. Em pormenor aplicam-se, significativamente, as considerações apresentadas anteriormente a respeito dos ésteres de ácidos policarboxílicos ou dos componentes alcoólicos aplicados nestes casos.

Também em relação aos ácidos carboxílicos formados por hidrólise parcial dos óleos de ésteres de ácidos monocarboxílicos coempregues são necessárias algumas indicações. Estas indicações são também válidas para o coemprego de ácidos monocarboxílicos no âmbito dos ésteres complexos inicialmente descritos. Nestes podem-se distinguir, conforme a constituição especial dos ácidos carboxílicos utilizados, 2 tipos básicos (com uma transição fluida): - ácidos monocarboxílicos, que dão origem a sais de ácidos carboxílicos com efeito emulsificante ou a sais inertes. Neste caso é especialmente decisivo o respectivo comprimento da cadeia da molécula do ácido carboxílico que se vai libertar. Deve-se ter em atenção, além disso, o catião formador de sal e existente, geralmente, sobre a reserva de compostos alcalinos da composição de limpeza do furo de sondagem.

Os ácidos carboxílicos inferiores, por exemplo aqueles ácidos carboxílicos tendo 1 a 5 átomos de carbono, levam à formação de sais inertes, por exemplo a formação dos corres-

Wifama

— pondentes acetados ou propionatos. Ácidos gordos com um maior comprimento de cadeia e em especial aqueles com um número de átomos de carbono compreendido entre 12 e 24 átomos de C originam compostos com efeito de emulsão. Encontram-se maiores detalhes nos pedidos de patente anteriores já mencionados, para a obtenção de óleos de ésteres de ácidos carboxílicos como fase oleofílica em composições de limpeza dos furos de sondagens do tipo água-em-óleo ou do tipo óleo-em-água.

Se se empregarem simultaneamente óleos oleofílicos de ésteres de ácidos monocarboxílicos como componentes da mistura então os referidos óleos enquadram-se preferivelmente, de acordo com a invenção, pelo menos numa das seguintes subclasses:

a) ésteres de ácidos monocarboxílicos com 1 a 5 átomos de carbono e álcoois monofuncionais e/ou polifuncionais, em que os radicais de álcoois monovalentes têm pelo menos 6, de preferência pelo menos 8 átomos de carbono e os álcoois polifuncionais possuem de preferência 2 a 6 átomos de carbono nas moléculas;

b) ésteres de ácidos monocarboxílicos de origem sintética e/ou natural, com 6 a 16 átomos de carbono, em especial ésteres dos correspondentes ácidos monocarboxílicos alifaticamente saturados e álcoois monofuncionais e/ou polifuncionais do tipo mencionado em a);

c) ésteres de ácidos monocarboxílicos oleofinicamente insaturados 1 e/ou várias vezes, tendo pelo menos 16, em especial 16 a 24 átomos de carbono e especialmente álcoois monofuncionais de cadeia linear ou ramificada.

Os materiais de partida para a obtenção de numerosos ácidos monocarboxílicos que se enquadram nestas subclasses,

Wifama

em especial as que têm um maior número de átomos de carbono, são os óleos vegetais e/ou animais. Mencionam-se o óleo de côco, óleo de palma e/ou óleo de palmeira babaçu, em especial como materiais de aplicação para obtenção de ácidos monocarboxílicos tendo predominantemente 18 átomos de carbono, e de componentes essencialmente saturados. Os óleos de ésteres vegetais, especialmente para a obtenção de ácidos carboxílicos olefinicamente 1 e eventualmente várias vezes insaturados, com uma gama de 16 a 24 átomos de carbono, são por exemplo o óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de ricino, óleo de girassol e, em especial o óleo de colza. Os ácidos carboxílicos de origem animal, deste tipo, são em especial, as correspondentes misturas provenientes de sebo e/ou óleos de peixe, tais como o óleo de arenque.

ADITIVOS NA COMPOSIÇÃO DE LIMPEZA À BASE
DE ÓLEO OU À BASE DE ÁGUA

Aplicam-se neste caso as normas para a composição dos respectivos líquidos de tratamento, para os quais se apresentaram dados a título exemplificativo, em seguida, na base das correspondentes lamas de lavagem dos furos de sondagens.

As lamas inversas de limpeza dos furos de sondagem contêm geralmente, em conjunto com a fase oleosa fechada, a fase aquosa dispersa, em quantidades de cerca de 5 a 45% em peso, e de preferência em quantidades compreendidas entre cerca de 5 a 25% em peso.

Quanto à reologia das composições inversas de limpeza dos furos de sondagem no sentido da presente invenção aplicam-se os seguintes dados reológicos: - viscosidade plástica (PV) compreendida no intervalo entre cerca de 10 e 60 mPas, de preferência entre cerca de 15 e 40 mPas, o limite elástico



(limite elástico YP) situa-se no intervalo entre cerca de 24 e 196 Kg/m² (5 a 40 libras por 100 pés quadrados), de preferência entre cerca de 48 a 100 Kg/m² (10 a 25 libras por 100 pés quadrados) - respectivamente medidos a 50°C. Para a determinação destes parâmetros para os processos de medição aplicados nestes casos, assim como para a composição, aliás usual, das composições de limpeza do tipo inverso aqui descritas aplicam-se, pormenorizadamente, as indicações do estado da técnica, que já foram referidas no início e se encontram descritas com pormenores por exemplo, no manual "Manual of Drilling Fluids Technology", da firma NL - Baroid, Londres, Grã-Bretanha, em especial nos capítulos "Mud Testing - Tools and Techniques" assim como "Oil Mud Technology", que é de fácil acesso ao técnico interessado neste tema.

Nas composições em emulsão a fase oleosa dispersa existe, geralmente, em quantidades de pelo menos cerca de 1 a 2% em peso, frequentemente em quantidades de pelo menos cerca de 5% em peso, de preferência em quantidades de pelo menos cerca de 7 a 8% em peso, no âmbito de uma emulsão do tipo óleo-em-água. A proporção de óleo, neste caso, não deveria exceder, de preferência, cerca de 50% em peso, e em especial perfazer no máximo cerca de 40% em peso, sendo a percentagem em peso referida à soma das proporções líquidas de óleo/água, sem cargas.

Além do teor de água, interessam todos os aditivos previsto para os tipos de composições de limpeza semelhantes, cuja adição, feita de modo convencional, está ligada ao aspecto específico, inteiramente determinado, pretendido para a composição de limpeza dos furos de sondagens. Os aditivos podem ser solúveis em água, solúveis em óleo e/ou dispersáveis em água ou óleo.

Wifama

Os aditivos clássicos podem ser: - agentes emulsio-
nantes, aditivos de reposição dos fluidos, substâncias solú-
veis e/ou insolúveis formadoras da viscosidade estrutural, re-
servas de compostos alcalinos, agentes para inibição duma in-
desejável troca de água entre as formações perfuradas - por
exemplo argilas incháveis com água e/ou camadas salinas - e,
por exemplo, o líquido de limpeza à base de água; agentes mo-
lhantes para uma melhor distribuição da fase oleosa em emul-
são sobre as superfícies de sólidos, por exemplo, para aper-
feiçoamento da actividade lubrificante, mas também para o a-
perfeiçoamento das operações de perfuração das formações ro-
chosas livres, respectivamente das superfícies rochosas; bio-
cidas, por exemplo para uma inibição do ataque bacteriano de
emulsões do tipo óleo-em-água e semelhantes. Em pormenor, re-
porta-se aqui o estado da técnica para estes casos, conforme
se encontra descrito com pormenores por exemplo, na literatura
técnica especializada inicialmente mencionada; veja-se em es-
pecial a obra de Gray e Darley acima referida, capítulo 11
"Drilling Fluid Components". Apenas a título de excepção ci-
tam-se, a este propósito:

Aditivos finamente dispersos para aumentarem a espessura
da composição de limpeza: - está largamente difundido o
emprego do sulfato de bário (barite), mas também o carbonato
de cálcio (calcite) ou o carbonato misto de cálcio e mágnesio
(dolomite).

Agentes para a formação da viscosidade estrutural,
que também actuam, simultaneamente, como aditivos para a repo-
sição de fluidos; - deve-se mencionar, em primeiro lugar, a
bentonite ou a bentonite hidrofóbica. Quanto às composições
de água salgada têm bastante interesse, especialmente na prá-
tica, outras argilas semelhantes, em especial atapulgita e sepiolita.



=30=

A este respeito também pode ter bastante importância o coemprego de compostos de polímeros orgânicos de origem natural e/ou sintética. Neste caso devem citar-se, especialmente os amidos ou amidos quimicamente modificados, ou derivados de celulose como a carboximetilcelulose, goma de guar, goma de xantano, ou também compostos de polímeros puramente sintéticos solúveis em água e/ou dispersáveis em água, em especial do tipo de compostos de poliacrilamida de elevado peso molecular, com ou sem modificação aniônica ou catiônica.

Diluentes para a regulação da viscosidade : - os assim chamados agentes diluentes podem ser de natureza orgânica ou inorgânica. Exemplos de diluentes orgânicos são os taninos e os extractos de quebraco. Outros exemplos para este caso são a lignite e os derivados de lignite, em especial os sulfonatos de lignite. Em todo o caso, conforme já se mencionou anteriormente, numa forma de realização preferida da invenção, dispensa-se o coemprego de componentes tóxicos, justamente nestes casos, em que se devem citar, primeiramente, os respectivos sais com metais pesados e tóxicos, como o cromo e/ou o cobre. Um exemplo de diluentes inorgânicos são os compostos de polifosfato.

Emulsionantes: - Neste aspecto interessa, de modo decisivo, o tipo de composição de limpeza. Os emulsionantes utilizados na prática para a formação de emulsões do tipo água-em-óleo são, em especial, os sais de ácidos gordos oleofílicos seleccionados, por exemplo aqueles à base de compostos de amidoamina. Os exemplos deste caso estão descritos na já mencionada patente norte-americana US-PS 4.374.737 e na literatura técnica citada na referida patente.

Para a preparação das emulsões do tipo óleo-em-água são necessários outros emulsionantes, de uma maneira já con-

Wifama

hecida. Em todo o caso constatou-se que pode ser possível obter com muito mais facilidade, uma dispersão estável no sentido de uma dispersão do tipo óleo-em-água, do que a correspondente dispersão de óleos minerais puros, tal como são utilizados de acordo com o estado actual da técnica. Aqui existe uma primeira facilidade. Além disso, deve-se considerar que, com o coemprego de óleos de ésteres, mediante uma saponificação parcial, sob o efeito simultâneo das reservas de compostos alcalinos durante a utilização de ésteres de ácidos carboxílicos de cadeias longas formam-se subsequentemente emulsionantes muito activos, do tipo óleo-em-água e, portanto, contribuem para a estabilização do sistema.

Aditivos que inibem a indesejável troca de água no caso de, por exemplo, argilas: - interessam, neste caso, os aditivos já conhecidos do actual estado da técnica para a obtenção de composições de limpeza à base de óleo e à base de água. Neste caso trata-se especialmente de halogenetos e/ou carbonatos de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, em que podem ter interesse especial os correspondentes sais de potássio, eventualmente em combinação com o calcário.

Indica-se, por exemplo, as correspondentes publicações em "Petroleum Engineer International" Setembro de 1987, 32-40 e "World Oil", Novembro de 1983 93-97.

Reservas de compostos alcalinos: - Neste caso interessa a acção global da composição de limpeza determinada pelas bases orgânicas e/ou inorgânicas, especialmente os respectivos sais básicos ou hidóxidos de metais alcalinos e/ou metais alcalino-terrosos, assim como as bases orgânicas. O tipo e a quantidade dos referidos componentes básicos são, neste caso, escolhidos de maneira conhecida, sendo condicionados uns aos outros, de tal forma que os agentes para tratamento de furos

Wifama

de sondagens são ajustados para um valor de pH no intervalo entre neutro e moderadamente básico, em especial no intervalo entre 7,5 e 11.

No sector das bases orgânicas é significativa a distinção entre bases orgânicas solúveis em água - por exemplo compostos do tipo da dietanolamina - e bases praticamente insolúveis em água com um carácter acentuadamente oleofílico, conforme estão ilustrados no pedido de patente da depositante já mencionado inicialmente P39 83785.1 (D8543), como aditivos nas lamas do tipo inverso para limpeza dos furos de sondagens à base de óleos de ésteres. Justamente o coemprego também de tais bases solúveis em óleo no âmbito da presente invenção diminui na nova invenção. As bases oleofílicas deste tipo, que se caracterizam especialmente por pelo menos um radical de hidrocarboneto de cadeia mais longa, tendo por exemplo 8 a 36 átomos de carbono, não são então, em qualquer caso, dissolvidas na fase aquosa, mas sim na fase oleosa.

Os referidos componentes básicos têm um múltiplo significado. Por um lado, eles podem actuar directamente como reservas de compostos alcalinos. Por outro lado, eles comunicam à gotícula de óleo dispersa um certo estado de carga positiva e provocam, por consequência, uma maior interacção com as cargas superficiais negativas, como se encontram especialmente nas argilas hidrofílicas e com capacidade para troca de iões. De acordo com a invenção, portanto, pode-se influenciar a separação hidrolítica e a perfuração oleofílica das camadas de rochas reactivas à água.

A quantidade das respectivas substâncias auxiliares e aditivos varia basicamente dentro do intervalo usual e pode, por conseguinte, ser deduzida da literatura técnica já referida.

Wifama

EXEMPLOS:

Nos seguintes Exemplos 1 a 4 estão reunidos, mantendo-se uma formulação - padrão para os sistemas de composições de limpeza dos furos de sondagens baseadas em óleo, do tipo água-em-óleo, os correspondentes sistemas de limpeza dos furos de sondagem, em que a fase oleosa fechada é formada, respectivamente, por ésteres oleofílicos de ácidos policarboxílicos no sentido da definição de acordo com a invenção.

No material envelhecido e não envelhecido determinam-se os índices específicos de viscosidade da seguinte maneira:

Medição da viscosidade a 50°C num viscosímetro Fann 35 da firma Barold Drilling Fluids Inc.. De modo convencional determina-se a viscosidade plástica (PV), o limite elástico (YP), assim como a espessura do gel (Kg /m² ou libras/pés quadrados) depois de 10 segundos e de 10 minutos. Além disso determina-se o valor da perda de fluido (HTHP).

O envelhecimento da respectiva composição de limpeza dos furos de sondagem realiza-se por tratamento durante um período de 16 horas na temperatura de 125°C em autoclaves - no assim chamado forno de cilindro.

Os sistemas de limpeza dos furos de sondagem são compostos de forma conhecida segundo a seguinte fórmula básica:

230 ml de óleo de éster dum ácido policarboxílico;
26 ml de água;
6g de bentonite organófila (GELTONE, da firma Barold Drilling Fluids Inc.);
12g de lignite organófila (DURATONE, da firma Barold

Wifama

Drilling Fluids Inc.);
2g de calcário;
6g de emulsionante do tipo água-em-óleo (EZ-mul da
firma Barold Drilling Fluids Inc.);
6g de um emulsionante do tipo água-em-óleo (INVERMUL
NT, da firma Barold Drilling Fluids Inc.);
346g de barite;
9,2g de CaCl₂ X 2H₂O

EXEMPLO 1

A fase oleosa é formada por di-2-etil-hexil-sebacato (produto comercial EDENOR-DEMS da depositante), Os valores característicos relativos ao material envelhecido e não envelhecido - conforme já foi indicado antes - estão apresentados no seguinte resumo em tabela.

	Material não Envelhecido	Material Envelhecido
Viscosidade Plástica (PV)	56	54
Limite Elástico (YP)	25	17
Espessura do Gel (IB/100 ft ²)		
10 segundos	10	6
10 minutos	20	12
HTHP 5 ml		

EXEMPLO 2

Como fase oleosa fechada emprega-se um éster de ácido policarboxílico à base de di-2-etil-adipato.

Determinam-se os seguintes valores no material envelhecido e não envelhecido:

	Material não Envelhecido	Material Envelhecido
Viscosidade Plástica (PV)	25	26



Limite elástico (YP)	21	15
Espessura do Gel (ib/100 ft ²)		
10 segundos	8	14
10 minutos	29	26
HTHP 3 ml		

EXEMPLO 3

Como fase oleosa fechada emprega-se, neste caso, o di-n-butil-adipato (produto comercial EDENOR-DBA, da depositante). A quantidade de um componente emulsionante (EZ-mul) é reduzida para 4,2g.

Os valores característicos determinados no material não envelhecido e no material envelhecido são os seguintes:

	Material não Envelhecido	Material Envelhecido
Viscosidade plástica (PV)	28	34
Limite plástico (YP)	27	26
Espessura do Gel (Ib/100 ft ²)		
10 segundos	20	14
10 minutos	29	26
HTHP 27 ml		

EXEMPLO 4

Repete-se o Exemplo 3, no entanto trabalha-se com a quantidade total da fórmula do respectivo emulsionante (EZ-mul) determinam-se os seguintes valores da maneira indicada:

	Material não Envelhecido	Material Envelhecido
--	-----------------------------	-------------------------

Viscosidade plástica (PV)	27	28
Limite elástico (YP)	28	14
Espessura do Gel (Ib/100 ft ²)		
10 segundos	15	7
10 minutos	23	13
HTHP 44 ml		

EXEMPLO COMPARATIVO A

Para comparação emprega-se, na formulação indicada no início, um óleo de éster de ácido carboxílico como fase oleosa fechada, que representa uma mistura de ésteres obtida a partir de ácidos gordos essencialmente saturados à base de óleo de palma e 2-etil-hexanol. Ela contém numa proporção largamente predominante ácidos gordos com 12 a 14 átomos de carbono e corresponde à seguinte especificação:

C8 : 3,5 a 4,5% em peso
 C10: 3,5 a 4,5% em peso
 C12: 65 a 70% em peso
 C14: 20 a 24% em peso
 C16: Cerca de 2% em peso
 C18: 0,3 a 1% em peso

A mistura de ésteres ocorre como um líquido amarelo claro, com um ponto de inflamação de 165°C e uma viscosidade (segundo Brookfield, na temperatura de 20°C) compreendida no intervalo entre 7 e 9 cp.

Os dados característicos determinados na composição de lavagem envelhecida e não envelhecida são os seguintes:

Material não	Material
Envelhecido	Envelhecido



Viscosidade plástica (PV)	34	34
Limite elástico (YP)	10	8
Espessura do gel (Ib/100 ft ²)		
10 segundos	6	5
10 minutos	10	10
HTHP 4 ml		

Se se, prepararem, como fase oleosa, misturas de substâncias obtidas dos óleos de ésteres descritos na presente memória - os ésteres de ácidos policarboxílicos de acordo com os Exemplos 1 a 4 e os ésteres de ácidos monocarboxílicos de acordo com o Exemplo Comparativo A - e se aplicarem no âmbito das indicações apresentadas no início e se se avaliarem, determinam-se, nas proporções de mistura praticamente opcionais, os valores de medição comparáveis no material não envelhecido e envelhecido.

EXEMPLO 5

No seguinte Exemplo 5 prepara-se uma composição de limpeza na forma duma emulsão à base de água, com aplicação de um éster complexo oleofílico do ácido policarboxílico com carácter de agente de lubrificação, como fase oleosa dispersa de acordo com a seguinte indicação operacional:

Inicialmente prepara-se uma pasta líquida de bentonite homogeneizada a 6% em peso, mediante o emprego de bentonite usual no comércio (não hidrofobizada) com água corrente, e ajustamento do valor do pH de 9,2 até 9,3 por meio de uma lixívia de soda cáustica.

Partindo desta fase de bentonite aquosa previamente inchada, são introduzidos e elaborados, em fases processuais sequenciais - respectivamente sob intensa actividade de mis-



turação - os componentes individuais da emulsão de óleo de ésteres à base de água de acordo com a seguinte fórmula:

350g de uma solução de bentonite a 6% em peso;
1,5g de carboximetilcelulose técnica de reduzida viscosidade (Relatin U300 S.9);
35g de cloreto de sódio;
70g de éster complexo;
1,7g de emulsionante (óleo de ricino sulf. "Óleo vermelho turco");
219g de barite.

Como fase de óleo de éster oleofílica, o produto reacional de trimetilol propano (14% em peso) é introduzido numa mistura de ácido gordo dimérico existente no comércio (24% em peso) e, no restante, ácido oleico. A mistura de ácido gordo dimérico contém 77% em peso de ácidos diméricos e, no restante, ácidos policarboxílicos triméricos ou mais - neste caso a percentagem em peso é referida à mistura de ácidos gordos diméricos.

Na composição de limpeza com a forma duma emulsão do tipo óleo-em-água assim preparada, realizam-se avaliações sobre a viscosidade, da seguinte forma:

Primeiramente determina-se na composição de limpeza sob a forma de emulsão, na temperatura ambiente, no material não envelhecido, a viscosidade plástica (PV), o limite de elasticidade (YP), assim como a espessura do gel, depois de 10 segundos e depois de 10 minutos.

Em seguida, a composição de limpeza em emulsão é envelhecida durante 16 horas, na temperatura de 90°C, sob condições estáticas, a fim de se ensaiar a influência da temperatu-

Wifama

ra sobre a estabilidade da emulsão. Depois determinam-se novamente os valores da viscosidade na temperatura ambiente.

Em pormenor verifica-se o seguinte:

EXEMPLO 5

Determinam-se os seguintes valores no material não envelhecido e envelhecido:

	Material não Envelhecido	Material Envelhecido
Viscosidade plástica (PV)	16	14
Límite plástico (YP)	105	114
Espessura do Gel (Ib/100 ft ²)		
10 segundos	51	54
10 minutos	52	54

*Wifaria*⁴⁰

REIVINDICAÇÕES

1^a - Processo para a preparação de composições escoáveis para o tratamento de furos de sondagens, à base de ésteres de ácidos policarboxílicos, caracterizado pelo facto de na sua formulação se empregarem

a) ésteres derivados de ácidos policarboxílicos e de álcoois monofuncionais e/ou polifuncionais de origem natural e/ou sintética, pelo menos, consideravelmente insolúveis em água e escoáveis e bombeáveis no intervalo de temperatura compreendido entre 0 e 5^oC ou

b) soluções de ésteres derivados de ácidos policarboxílicos e de álcoois monofuncionais e/ou polifuncionais de origem natural e/ou sintética, pelo menos, consideravelmente insolúveis em água, em óleos insolúveis em água ecologicamente aceitáveis, escoáveis e bombeáveis no intervalo de temperatura indicado, como fase oleosa continua ou dispersa de líquidos de limpeza de furos de sondagens baseados em óleo ou em água ou outras composições para o tratamento de furos de sondagens escoáveis que, no caso das composições à base de óleo, também podem existir como emulsão água-em-óleo com uma fase aquosa dispersa e possui, caso assim se pretenda, outros aditivos correntes e são apropriadas para a exploração, por exemplo, de jazigos de petróleo ou de gás natural em condições que não poluem o meio ambiente.

41
Wifama

2^a - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se utilizarem ésteres de ácidos policarboxílicos cujas componentes de ácido policarboxílico e de álcool são escolhidos de tal forma que também, na utilização prática, sob saponificação parcial do éster, não se provoque o aparecimento de perigos toxicológicos, especialmente, perigos toxicológicos por inalação.

3^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo facto de se empregarem ésteres oleofílicos de ácidos policarboxílicos com 2 a 4 grupos carboxilo ecologicamente aceitáveis, especialmente, ésteres derivados de correspondentes ácidos dicarboxílicos e/ou tricarboxílicos e de álcoois monofuncionais e/ou de álcoois polifuncionais, iguais ou diferentes, solúveis em óleo e ecologicamente aceitáveis, podendo também os álcoois polifuncionais ser pelo menos parcialmente solúveis em água e podendo especialmente os ésteres de álcoois polifuncionais ser também modificados por meio de ácidos monocarboxílicos simultaneamente utilizados.

4^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de os ésteres de ácidos carboxílicos constituírem pelo menos uma proporção substancial da fase oleosa contínua ou dispersa constituindo nesse caso mais do que cerca de 35% em peso ou também serem adicionados como aditivos à fase aquosa em quantidades compreendidas entre cerca de 1 e cerca de 35% em peso, em especial, entre cerca de 5 e 15% em peso.

Wifaria 42

5^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de se empregarem ésteres oleofílicos derivados de ácidos policarboxílicos com até o máximo de 40 átomos de C, de preferência, com 2 a 18 átomos de C, podendo ser utilizados como ésteres de ácidos policarboxílicos com uma suficiente escoabilidade e possibilidade de serem bombeados também no interior de temperatura de 0 a 5°C, tendo um especial interesse os correspondentes ésteres de ácidos dicarboxílicos.

6^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo facto de se empregarem ésteres derivados de ácidos policarboxílicos simétricos ou mistos e/ou misturas de diversos ésteres de ácidos policarboxílicos que derivam pelo menos parcialmente de álcoois monofuncionais ecologicamente aceitáveis com pelo menos 5 átomos de C, de preferência, com pelo menos 8 átomos de C e eventualmente também contém condensados radicais de álcoois polifuncionais solúveis em água e/ou em óleo com, preferivelmente, 2 a 5 grupos hidroxilo e, em especial, com 2 e/ou 3 grupos hidroxilo.

7^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de os radicais dos álcoois derivarem de compostos toxicologicamente aceitáveis e especialmente, toxicologicamente inofensivos por inalação, sendo preferidos radicais de álcoois monofuncionais com 8 a 40 átomos de C, de preferência, com 8 a 24 átomos de C e radicais dos álcoois polifuncionais com 2 a 40 átomos de C, especialmente, com 2 a 12 átomos de C, eventualmente existentes.

*Wifama*⁴³

8^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo facto de, no caso de se empregarem álcoois polifuncionais nos ésteres de ácidos policarboxilicos, os radicais dos álcoois polifuncionais poderem formar, grupos de éster terminados por hidroxilo ou grupos de éster completados com ésteres de ácidos monocarboxilicos, radicais de álcoois monofuncionais com a cadeia prolongada com formação de grupos éter e/ou ésteres de ácidos oligocarboxilicos mediante ligação de, pelo menos, 2 grupos hidroxilo sob a forma de éster a diferentes radicais de ácidos carboxilicos.

9^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo facto de se empregarem ésteres de ácidos policarboxilicos cujos radicais de ácidos e alcoolicos são isentos de componentes moleculares aromáticos e que derivam em especial de cadeias de hidrocarbonetos lineares e/ou ramificados, eventualmente não saturados, de origem natural e/ou sintética; bem assim como de cadeias de hidrocarbonetos ciclicos saturados e/ou olefinicamente não saturados.

10^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo facto de os ésteres de ácido policarboxilico oleofilicos possuirem pontos de inflamação pelo menos iguais a 80°C, de preferencia, pelo menos iguais a cerca de 135°C.

11^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo facto de se empregarem ésteres de ácidos policarboxilicos em conjunto com outros óleos insolúveis em água compatíveis, sendo preferidos nesse caso álcoois, éteres e óleos de ésteres de ácidos monocarboxilicos e/ou óleos de



steres de ácido carbónico oleofilicos correspondentes, cujos componentes alcoólicos que formam os ésteres derivam de álcoois monofuncionais e/ou polifuncionais e sendo os álcoois também de preferencia escolhidos de tal maneira que, na utilização prática, em virtude da saponificação parcial dos ésteres, ão originem quaisquer perigos toxicológicos, em especial, perigos toxicológicos por inalação.

12^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo facto de, como óleos de ésteres co-utilizados derivados de ácidos monocarboxilicos e/ou de ésteres de ácido carbonico, se empregarem correspondentes ésteres derivados de álcoois monofuncionais naturais e/ou de origem sintética e de carácter acentuadamente oleofilico com, de preferencia, pelo menos 6 e, em especial, 8 átomos de C.

13^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo facto de, quando se utilizam misturas de ésteres derivados de ácidos policarboxilicos oleofilicos com outras fases oleosas soluvei, se empregarem componentes das misturas de tal forma que o ponto de inflamação das fases oleosas misturadas é pelo menos igual a cerca de 100°C e, de preferencia, maior do que cerca de 135°C.

14^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo facto de se empregarem ésteres derivados de ácidos policarboxilicos ou as suas misturas com óleos ecologicamente aceitáveis e homogeneamente misiveis que, ao serem usados como fase oleosa continua, possuem valores das propriedades de solidificação (ponto de escoamento e de solidificação) inferiores a 0°C, de preferencia, inferiores

Wifama 45

a -5°C e, nestas condições possuem uma viscosidade de Brookfield (RVT) não maior do que 55 mPas, de preferencia, não maior do que 45 mPas, enquanto no caso das composições com a forma de emulsões do tipo óleo-em-água, a fase oleosa tem a 20°C uma viscosidade de Brookfield (RTV) inferior a cerca de 3 milhões de mPas, de preferencia, inferior a cerca de 1 milhão de mPas.

15^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo facto de a fase oleosa conter ésteres de ácidos policarboxilicos em mistura com óleos de ésteres derivados de ácidos monocarboxilicos de pelo menos uma das seguintes subclasses;

a) ésteres derivados de ácidos monocarboxilicos em $\text{C}_1\text{-C}_5$ e de álcoois monofuncionais e/ou polifuncionais em que os radicais dos álcoois monofuncionais possuem pelo menos 6 átomos de carbono, de preferencia, pelo menos, 8 átomos de carbono e os dos álcoois polifuncionais possuem de preferencia 2 a 6 átomos de carbono na molécula;

b) ésteres derivados de ácidos monocarboxilicos de origem sintética e/ou natural com 6 a 16 átomos de C, em especial, ésteres de correspondentes ácidos monocarboxilicos alifáticos saturados e de álcoois monofuncionais e/ou polifuncionais do tipo mencionado em a) e

c) ésteres derivados de ácidos monocarboxilicos olefinicamente mono-insaturados e/ou poli-insaturados, com pelo menos 16 de átomos de C em especial, com 16 a 24 átomos de C e especialmente de álcoois monofuncionais de cadeia linear e/ou ramificada.

16^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo facto de se co-utilizarem ésteres

*Wifama*⁴⁶

complexos muito viscosos dissolvidos na fase oleosa continua ou dispersa com carácter acentuadamente lubrificante à base de ácidos carboxílicos polifuncionais e de álcoois polifuncionais assim como eventualmente álcoois e/ou ácidos monofuncionais condensados.

17_a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo facto de nos líquidos de perfuração se empregarem ésteres de ácidos policarboxílicos que existem sob a forma de emulsão inversa do tipo de água-em-óleo e conterem uma fase aquosa finamente dispersa em quantidades compreendidas entre cerca de 5 e 45% em peso, de preferencia, entre cerca de 5 e 25% em peso ou terem a forma de emulsão do tipo de óleo-em-água e, neste caso, fase oleosa dispersa perfazer cerca de 1 a 50% em peso.

18_a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 17, caracterizado pelo facto de co-utilizarem substancias auxiliares e aditivos na formulação das composições para o tratamento dos furos de sondagens, à base de óleo ou de água que, por outro lado, são ecologica e toxicologicamente pelo menos preponderantemente inofensivos, por exemplo, isentos de compostos de metais pesados sólúveis tóxicos.

19_a - Processo para a preparação de composições para o tratamento de furos de sondagens escoáveis e bombeáveis no intervalo de temperatura de 5 a 20₀C, especialmente, para a limpeza de furos de sondagens, à base de uma fase oleosa contínua, caso assim se pretenda, em mistura com uma quantidade limitada de uma fase aquosa dispersa (do tipo inverso de água em óleo) ou à base de uma emulsão do tipo de

*Wifama*⁴⁷

leo-em-água com a fase oleosa dispersa na fase aquosa contínua, caso se pretenda, contendo dissolvidos e/ou dispersas substâncias auxiliares usuais tais como agentes para aumentar a viscosidade, agentes emulsionantes, aditivos para compensar a perda de fluido, agentes molhantes, cargas finamente divididas, sais, reservas de agentes alcalinos e/ou de agentes biocidas, caracterizado pelo facto de, na fase oleosa, se empregarem ésteres de ácidos policarboxílicos oleofílicos à base de ácidos policarboxílicos ecologicamente aceitáveis e de álcoois monofuncionais, solúveis em óleo e ecologicamente aceitáveis e/ou de álcoois polifuncionais solúveis em água e/ou solúveis em óleo, ecologicamente aceitáveis.

20_a - Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo facto de, especialmente no caso das composições de tratamento à base de óleo, a fase oleosa dispersa ser formada por

a) pelo menos, uma proporção superior a 50% de ésteres derivados de ácidos policarboxílicos e de álcoois monofuncionais e/ou polifuncionais de origem natural e/ou sintética, praticamente insolúveis no intervalo de temperatura compreendido entre 0 e 5°C, ou

b) por soluções, escoáveis e bombeáveis no intervalo de temperatura acima mencionado, de ésteres derivados de ácidos policarboxílicos e de álcoois monofuncionais e/ou polifuncionais praticamente insolúveis em água em óleos insolúveis em água ecologicamente aceitáveis, de preferência, da classe dos álcoois, éteres, óleos de ésteres de ácidos monocarboxílicos e/ou óleos de ésteres do ácido carbónico oleofílicos.

*Wifama*⁴⁸

21_a - Processo de acordo com as reivindicações 19 e 20, caracterizado pelo facto de, como ésteres de ácidos policarboxilicos, se empregarem ésteres oleofilicos derivados de ácidos policarboxilicos com 2 a 4 grupos carboxilo, ecologicamente aceitáveis, em especial, ésteres derivados de correspondentes ácidos dicarboxilicos e/ou tricarboxilicos, e de álcoois monofuncionais e/ou de álcoois polifuncionais iguais ou diferentes, solúveis em óleo e ecologicamente aceitáveis, podendo os álcoois polifuncionais também ser, pelo menos parcialmente solúveis em água e possuindo os ácidos policarboxilicos até 40 átomos de C, de preferencis, 2 a 18 átomos de C.

22_a - Processo de acordo com as reivindicações 19 a 21, caracterizado pelo facto de os ésteres derivados de ácidos carboxilicos serem à base de álcoois monofuncionais toxicologicamente inofensivos por inalação que possuem, pelo menos, 4 átomos de C, de preferencia, 8 a 40 átomos de C, isentos de radicais aromáticos e são especialmente de cadeia linear e/ou ramificada e eventualmente também podem ser pelo menos parcialmente, não saturados, podendo também serem cocondensados álcoois polifuncionais com a especialmente 2 a 5 grupos hidroxilo e com 2 a 40 átomos de C na molecula e no último caso, também adicionalmente ácidos monocarboxilicos.

23_a - Processo de acordo com as reivindicações 19 a 22, caracterizado pelo facto de a fase oleosa possuir um ponto de inflamação mais alto do que 80_oC, de preferencia, maiores do que 135_oC.

*Wifama*⁴⁹

24_a - Processo de acordo com as reivindicações 19 a 23, caracterizado pelo facto de, no caso de co-utilização de óleos de ésteres do ácido carbonico e/ou de ácidos monocarboxilicos, as proporções de álcoois monofuncionais também existentes nestes componentes da mistura serem escolhidas de tal maneira que, no caso de se verificar uma hidrólise parcial dos ésteres durante o funcionamento, se formam apenas álcoois toxicologicamente inofensivos por inalação.

25_a - Processo de acordo com as reivindicações 19 a 24, caracterizado pelo facto de as composições de lavagem da perfuração terem a forma inversa do tipo de água-em-óleo e, nesse caso, conterem de preferencia a fase aquosa dispersa em quantidades compreendidas entre cerca de 5 e 45% em peso, especialmente, em quantidades compreendidas entre cerca de 5 e 25% em peso, enquanto no caso das composições de lavagem de emulsão do tipo de óleo-em-água à base de água, a quantidade da fase oleosa dispersa estar compreendida dentro do intervalo de cerca de 1 a 50% em peso, de preferencia, de cerca de 8 a 50% em peso.

26_a - Processo de acordo com as reivindicações 19 a 25, caracterizado pelo facto de as composições obtidas terem a forma de composições de lavagem das perfurações à base de óleo do tipo inverso que possuem uma viscosidade plástica (PV) compreendida dentro do intervalo de cerca de 10 a 60 mPs e um limite elástico (YP) compreendido no intervalo entre cerca de 24 e 196 kg/m² (5 a 40) libras por 100 pés quadrados), medidos ambos a 50°C.

Wilfrans 50

27^a Processo de acordo com as reivindicações 1 a 26, caracterizado pelo facto de a fase oleosa continua da suspensão inversa possuir uma viscosidade determinada com um viscosímetro de Brookfield (RVT) inferior a 50 wPas, de preferencia, não maior do que 40 mPas no intervalo de temperatura compreendido entre 0 e 5°C.

28^a - Processo de acordo com as reivindicações 19 a 27, caracterizado pelo facto de as composições conterem ésteres complexos muito viscosos, dissolvidos na fase oleosa continua ou dispersa com carácter acentuadamente lubrificante à base de ácidos carboxílicos polifuncionais e álcoois polifuncionais assim como eventualmente álcoois monofuncionais e/ou ácidos monocarboxílicos.

29^a - Processo de acordo com as reivindicações 19 a 28, caracterizado pelo facto de também se escolher os agentes auxiliares e os aditivos correntes co-utilizados com base no critério da compatibilidade ecologica e, por exemplo, serem isentos de compostos de metais pesados tóxicos solúveis.

30^a - Processo de acordo com as reivindicações 19 a 29, caracterizado pelo facto de se regular o pH das composições de maneira a ficar compreendida desde aproximadamente o valor neutro até moderadamente básico, em especial, dentro do intervalo entre cerca de 7,5 e 11.

Lisboa, 6 de Junho de 1991

/O Agente Oficial da Propriedade Industrial

Maria Silveira

MARIA SILVEIRA VIANA PEREIRA FERREIRA
Adjunto

Américo da Silva Carvalho
Agente Oficial da Propriedade Industrial
R. Castilho, 201-3. E.-1000 LISBOA
Telefs. 65 13 39 - 65 46 13