



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(21) PI 0715793-2 A2**



\* B R P I 0 7 1 5 7 9 3 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 09/08/2007

**(43) Data da Publicação:** 16/07/2013  
(RPI 2219)

**(51) Int.Cl.:**

C08F 283/04

C04B 24/28

C04B 24/34

C09K 8/42

C09K 8/508

C09K 8/514

**(54) Título:** COPOLÍMEROS SOLÚVEIS EM ÁGUA E BIODEGRADÁVEIS EM UMA BASE DE POLIAMIDA E USO DOS MESMOS

**(30) Prioridade Unionista:** 18/08/2006 DE 10 2006 038 809.7

**(73) Titular(es):** Basf Construction Polymers GMBH

**(72) Inventor(es):** Christian Spindler, Gregor Keilhofer, Johann Plank, Martin Matzinger, Roland Reichenbach-Klinke

**(74) Procurador(es):** Dannemann, Siemsen, Bigbler & Ipanema Moreira

**(86) Pedido Internacional:** PCT EP2007058271 de 09/08/2007

**(87) Publicação Internacional:** WO 2008/019987 de 21/02/2008

**(57) Resumo:** COPOLÍMEROS SOLÚVEIS EM ÁGUA E BIODEGRADÁVEIS EM UMA BASE DE POLIAMIDA E USO DOS MESMOS. A presente invenção refere-se ao uso de copolímeros em uma base de poliamida, contendo pelo menos uma cadeia lateral de enxerto consistindo em compostos etilênicos insaturados na química de construção, bem como na prospecção, utilização e completamento de depósito de petróleo e de gás e em perfurações profundas. É dada preferência ao uso com compostos contendo agentes de ligação hidráulica, particularmente como um agente de retenção de água. A cimentação de perfurações de petróleo e de gás de particular importância. Representantes típicos do componente de poliamida são as poliamidas naturais, como caseínas, gelatinas, colágenos e proteínas de soja. Os copolímeros usados na invenção têm tipicamente uma massa molar  $M_n > 20000$  g/mol, sendo os representantes solúveis em água e biodegradáveis particularmente preferidos.

**Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "COPOLÍMEROS SOLÚVEIS EM ÁGUA E BIODEGRADÁVEIS EM UMA BASE DE POLIAMIDA E USO DOS MESMOS".**

Descrição

5                   A presente invenção refere-se ao novo uso de copolímeros baseados em poliamida.

                  Polímeros solúveis em água, produzidos pela polimerização de monômeros etilênicos insaturados, são amplamente usados como aditivos para aplicações no campo da química de construção e na exploração, utilização e completamento de petróleo do subsolo e depósitos de gás.

                  Conhecido de US 4.053.323 e US 3.936.408 é o uso de sulfonatos de poliamida como agentes de fluidez para agentes de ligação hidráulica, em particular quando da cimentação de poços. Discutidos em WO 03/085013 A1 são os copolímeros solúveis em água baseados em ácidos sulfônicos olefínicos e o uso dos mesmos como agentes de retenção de água para sistemas de materiais de construção aquosos contendo agentes de ligação minerais. Descritos em DE 102 29 837 A1 são agentes de retenção de água poliméricos para fluidos de perfuração e suspensões de cimento baseadas em ácidos sulfônicos contendo vinila. De acordo com a patente

15                   US 4.654.085, é usada poliacrilamida juntamente com celulose e éteres de amido como um aditivo para melhoria da estabilidade das formulações de cimento. Além disso, são usados copolímeros solúveis em água baseados em acrilamido-ácido alquilenossulfônico, N-vinilamidas, acrilamida e ácido vinilfosfônico para reduzir o influxo de água durante a recuperação de petróleo ou gás (ver WO 03/033860 A2). Conhecido de EP 0 427 107 A2 é o uso

20                   de um copolímero solúvel em água consistindo em ácidos sulfônicos etilênicos insaturados e acrilamidas como um aditivo reológico para fluidos de perfuração. Um outro campo de uso de monômeros etilênicos insaturados é a separação de óleo de areia ou massas de rocha contendo óleo mineral, e é

25                   discutido em EP 0 095 730 A2. O uso de copolímeros baseados em acrilamida hidrolisada e derivados de ácido sulfônico como agentes de retenção de água em suspensões de cimento fica evidente na patente US 4.015.991.

30

Agentes de retenção de água são usados para reduzir ou evitar completamente o escape de água das suspensões de agentes de ligação inorgânicos ou pigmentos. A perda de água é normalmente causada por forças capilares que emanam de solo poroso. Os agentes de retenção de água podem ligar a água como resultado de sua estrutura química ou podem promover a formação de uma torta de filtro espessa no solo. Os agentes de retenção de água são usados para este propósito conforme descrito acima, por exemplo, em gesso, adesivos de azulejos, argamassa de juntas, cargas e massas autoniveladoras bem como em suspensões de perfuração profunda. Além disso, eles são também usados, dentre outros, em suspensões aquosas de argila, que podem ser usadas, por exemplo, como fluidos de perfuração. Uma série de compostos tendo tais capacidades é conhecida da técnica anterior. Por exemplo, o documento EP-A 1 090 889 descreve misturas de argila e guar como agentes de retenção de água. Os documentos DE-OS 195 43 304 e US 5.372.642 descrevem derivados de celulose como agentes de retenção de água e EP-A 116 671, EP-A 483 638 e EP-A 653 547 descrevem polímeros sintéticos que contêm ácidos sulfônicos substituídos por acrilamido como o comonômero.

Todos esses polímeros solúveis em água conhecidos da técnica anterior, que são produzidos pela polimerização de monômeros etilênicos insaturados, não são geralmente biodegradáveis. Esses compostos podem assim se acumular no meio ambiente e contribuir para a contaminação do solo ou da água. Isto é particularmente relevante se as suspensões de cimento entrarem em contato, por exemplo, com água potável ou áreas agrícolas. O uso de polímeros solúveis em água na exploração e produção de petróleo bruto ou gás natural em alto mar, isto é, na assim chamada zona de off-shore, deve em particular ser também levados em consideração a esse respeito. Esses polímeros são aqui usados, por exemplo, como agentes de retenção de água para sistemas de cimento na construção de plataformas de perfuração e na cimentação de poços. No primeiro caso, os polímeros usados podem ser lavados por água do mar e no último caso podem passar da pasta fluida de cimento para o interior das camadas de formação conten-

do água. Portanto, de acordo com a "Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic" (Convenção OSPAR), deveria ser dada preferência a produtos biodegradáveis no caso do uso em ambiente marinho.

5 Os aditivos poliméricos biodegradáveis para suspensões de cimento já foram individualmente citados na técnica anterior. Por exemplo, lignossulfonatos modificados são conhecidos como agentes de fluidez biodegradáveis de US 6.019.835. O pedido previamente publicado US 2002/0005287 descreve ácido poliaspártico como um agente de fluidez de  
10 alta performance. Copolímeros baseados em poliamida biodegradáveis solúveis em água e o uso dos mesmos são conhecidos do documento submetido a inspeção pública DE 103 14 354 A1. Os copolímeros lá descritos têm pelo menos uma cadeia lateral enxertada formada a partir de aldeídos e ácidos contendo enxofre e opcionalmente de pelo menos um composto da série de  
15 cetonas, álcoois aromáticos, derivados de uréia e amino-s-triazinas. Poliamidas naturais tais como caseínas, gelatinas e colágenos são citadas como componentes de poliamida preferidos. Os copolímeros descritos neste relatório são usados em particular como agentes de fluidez ou agentes de retenção de água para agentes de ligação inorgânicos e pigmentos. A capacidade  
20 de retenção de água é predominantemente devida a modos de ação sinérgicos dos copolímeros descritos com polissacarídeos modificados.

O documento US 6.840.219 lida, dentre outros, com composições e aditivos biodegradáveis para o controle de perda de fluido quando da cimentação de zonas de formação subterrâneas. Este aditivo é um produto  
25 de condensação de gelatina, formaldeído, sulfito de sódio e acetona, bem como uma hidroxietilcelulose substituída por óxido de etileno.

O assunto da patente US 6.681.856 é um método de cimentação de zonas subterrâneas que usa dispersantes biodegradáveis. Os respectivos dispersantes compreendem um polímero de enxerto baseado em poliamida  
30 contendo pelo menos uma cadeia lateral de aldeído e ácidos contendo enxofre ou os sais dos mesmos.

Embora esses polímeros solúveis em água sejam todos biode-

gradáveis, eles usualmente têm a grande desvantagem, no entanto, de não permitirem uma grande variabilidade na composição química como os polímeros formados de monômeros etilênicos insaturados, e seu escopo de uso é, portanto, também muito limitado se houver, por exemplo, mudanças na temperatura ou pressão e/ou se houver flutuações no meio aquoso em relação à concentração de sal. Uma vez que é disponível uma série de monômeros etilênicos insaturados diferentes, cada um com grupos funcionais diferentes, um polímero apropriado pode usualmente ser "feito sob medida" para muitos requisitos variando-se os monômeros.

Polímeros de enxerto de gelatina são conhecidos, em geral do pedido de patente europeu EP 0 015 880. De acordo com esta publicação, os polímeros são usados na recepção de elementos e desse modo servem em particular como mordentes para materiais fotográficos. Os polímeros de enxerto descritos consistem em pelo menos três componentes, que são polímeros proteináceos solúveis em água, um monômero que quando homopolimerizado, produz um polímero insolúvel em água e finalmente um monômero que compreende um grupo sulfonato e que quando homopolimerizado, produz um polímero solúvel em água. Gelatina é referida como um representante típico dos polímeros proteináceos solúveis em água e monômeros de acrílico são mencionados como representantes típicos dos monômeros que produzem um polímero em solúvel em água.

O objeto que forma a base para a presente invenção era introduzir novas áreas de uso para copolímeros baseados em poliamida contendo pelo menos uma cadeia lateral enxertada formada de compostos etilênicos insaturados.

Este objeto foi resolvido usando-se esses polímeros para aplicações no campo da química de construção bem como na exploração, utilização e complemento de petróleo do subsolo e depósitos de gás natural.

Foi descoberto surpreendentemente dentro do contexto da presente invenção que esses copolímeros não são apenas adequados em geral para aplicações no campo da química de construção, mas são adequados em particular como agentes de retenção de água especialmente no campo

de alta performance. Eles têm geralmente uma ação retardante apenas ligeiramente pronunciada e exibem suas propriedades vantajosas mesmo sob condições extremas tais como altas temperaturas, altas pressões e altas concentrações de sal. Isto não era esperado nessa extensão. Além disso, foi  
5 descoberto de modo completamente inesperado que dependendo da composição da cadeia lateral enxertada, os copolímeros conhecidos são também extremamente adequados como um agente de fluidez, um aditivo reológico, um agente retardante ou um regulador de influxo de água. Em contraste com os representantes anteriormente conhecidos, os copolímeros de acordo com  
10 a presente invenção são adicionalmente biodegradáveis dentro da sua inesperadamente ampla faixa de uso.

Pelas razões descritas acima, a presente invenção inclui um uso específico no qual os copolímeros baseados em poliamida são usados como um aditivo para as composições contendo agentes de ligação hidráulica e  
15 em particular como um agente de retenção de água. Incluído também é o uso variante na exploração, utilização e completamento de petróleo do subsolo e depósitos de gás, em perfuração profunda e na construção de túneis. Um uso variante no qual os copolímeros são usados quando da cimentação de poços de petróleo e gás, em particular na zona de off-shore, deve ser  
20 considerado como particularmente preferido.

Dentro do contexto da presente invenção, o uso de copolímeros contendo o componente de poliamida em proporções de 10 a 95% em peso, preferencialmente de 50 a 80% em peso, e contendo o componente etilênico insaturado em proporções de 5 a 90% em peso, preferencialmente de 20 a  
25 50% em peso, deve ser considerado como preferido.

Foi provado ser particularmente vantajoso o uso de copolímeros contendo, como o componente de poliamida, poliamidas naturais, especialmente na forma de caseínas, gelatinas, colágenos, cola de ossos, albuminas de sangue e proteínas de soja, poliamidas sintéticas e em particular aqui  
30 ácidos poliaspárticos ou copolímeros de ácido aspártico e glutâmico. A invenção inclui também componentes de poliamida derivados das poliamidas mencionadas anteriormente a por meio de oxidação, hidrólise ou despolime-

rização, por exemplo, por degradação enzimática, bem como quaisquer misturas dos representantes citados.

O uso de copolímeros tendo compostos contendo vinila em suas formas de O, S, P e N como o componente etilênico insaturado é também considerado como preferido. Tais compostos são selecionados da série de éter vinílico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-etilacrílico, ácido 2-propilacrílico, ácido vinilacético, ácido vinilfosfônico, ácido crotônico e isocrotônico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacônico, ácido citracônico, bem como as aminas do mesmo. Entretanto, os estirenos são também adequados em geral. Particularmente preferidos são os citados compostos e seus equivalentes na forma sulfonada, conforme representado, por exemplo, por ácidos sulfônicos contendo vinila. Particularmente preferidos nesse respeito são ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico (AMPS), ácido vinil-sulfônico, ácido metalilsulfônico e seus pelo menos sais monovalentes. Em casos específicos de uso, os sais citados podem conter um da série de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e/ou  $\text{Fe}^{2+}$  como o cátion e um carbonato, sulfato, hidróxido ou cloreto como o ânion.

O uso em particular dos copolímeros produzidos de acordo com um método específico provou ser particularmente vantajoso dentro do contexto da presente invenção.

A polimerização por enxerto em temperaturas entre  $-10$  e  $250^\circ\text{C}$ , em particular entre  $0$  e  $100^\circ\text{C}$ , é desse modo preferida, que é preferencialmente realizada em cada caso na presença de um solvente e em particular na presença de um solvente polar tal como água ou sulfóxido de dimetila.

Entretanto, a invenção também considera a formação de polímeros de enxerto por meio de tratamento térmico tal como, por exemplo, por cossecagem da poliamida e do composto a ser enxertado.

Adequado, em particular são copolímeros nos quais água ou outros solventes polares podem ser usados como o solvente para construir suas cadeias laterais a partir de blocos de construção individuais ("enxerto de"). Podem ser obtidos polímeros tendo massas molares maiores se o procedimento for realizado anidramente ou se a água for separada por destila-

ção durante a reação.

Em adição à modificação da poliamida em solução, o enxerto pode também ocorrer em massa. Polímeros tendo uma massa molar comparativamente grande são também obtidos com esta variante. Se os compostos que devem ser enxertados sobre a poliamida forem solúveis em solventes que sejam pobremente miscíveis com água, os polímeros de enxerto podem ser formados por meio de condensação interfacial: para este propósito, isolado de proteína de soja, por exemplo, é antes de tudo dissolvido em uma fase aquosa e os compostos a serem enxertados são dissolvidos em uma fase orgânica. Misturando-se vigorosamente as duas fases (usando, por exemplo, um agitador Turax), a policondensação pode ocorrer na interface entre a fase aquosa e orgânica.

À parte das opções descritas, os copolímeros podem ser também gerados durante a cossecagem térmica de uma solução. Em particular água vem em questão aqui como o solvente. O processo de secagem ocorre melhor por secagem por atomização ou secagem em tambor.

Todas as reações de enxerto deveriam ser realizadas em uma faixa de temperatura entre  $-10^{\circ}\text{C}$  e  $250^{\circ}\text{C}$ . Se realizada em solução, é preferida uma faixa de temperatura entre  $0^{\circ}\text{C}$  e  $130^{\circ}\text{C}$ . As reações podem ser realizadas tanto a pressão normal quanto em uma pressão elevada.

A presente invenção inclui em particular um uso alternativo no qual são usados copolímeros que foram produzidos por funcionalização do componente de poliamida com uma dupla ligação. A reação desse modo ocorre com um máximo de 10% em peso de um composto do tipo anidrido do ácido maleico ou anidrido do ácido metacrílico ou um composto epóxi do tipo metacrilato de glicidila e subsequente polimerização do composto etilênico insaturado na dupla ligação obtida. É possível também usar copolímeros que tenham sido reticulados, que pode particularmente ocorrer com a ajuda de compostos etilênicos insaturados multifuncionais, tais como, por exemplo, di ou trimetacrilatos.

A presente invenção finalmente leva em consideração o uso de copolímeros tendo uma massa molar  $\overline{M}_n > 5000 \text{ g/mol}$ , em particular  $>$

10000 g/mol, preferencialmente > 50000 g/mol e particularmente preferido > 50000 g/mol. Entretanto, como um todo, o peso molecular dos copolímeros usados de acordo com a invenção não está sujeito a quaisquer restrições.

5 Finalmente, é feita referência também ao fato dos copolímeros que são solúveis em água e/ou biodegradáveis serem particularmente adequados para os propósitos do uso reivindicado, que pode ser significativo, em particular, no domínio do campo de petróleo e neste caso especialmente em aplicações de off-shore típicas.

Os exemplos a seguir ilustram as vantagens da presente invenção.

### Exemplos

#### 1. Exemplos de Produção:

##### 1.1

169 g de gelatina técnica (Bloom 450) foram dissolvidas em 700 g de água mantendo-se em aquecimento a 70°C. O valor do pH foi ajustado para 8,5 com NaOH. 1,4 g de ácido maleico foi então adicionados em porções dentro de 60 minutos. O valor do pH foi desse modo mantido em 8,5 pela adição simultânea de NaOH. Uma vez que todo o ácido maleico tenha sido adicionado, foi realizada agitação adicional por 60 minutos a 70°C. A mistura reacional foi subsequentemente deixada resfriar a 60°C e foi adicionada uma solução de 60 g de AMPS em NaOH aquoso. O valor do pH foi ajustado para 7,6 e foi realizado enxaguadura com N<sub>2</sub> por 60 minutos. A reação foi então iniciada com a adição de 0,2 g de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> e foi realizada polimerização por um total de 90 minutos a 60°C. Foi observado um claro aumento na viscosidade durante a reação.

Em uma solução a 15%, o copolímero obtido desta maneira tem uma viscosidade de 2000 cP (determinada a 60°C) e um ponto de gel de 26°C.

##### 1.2

Procedimento de acordo com o Exemplo 1.1, sendo usado 0,4 g de um composto azo (Wako V 50) como o iniciador.

Em uma solução a 15% o copolímero obtido desta maneira tem

uma viscosidade de 112 cP (determinada a 60°C) e um ponto de gel de 29°C.

### 1.3

Procedimento de acordo com o Exemplo 1.2, sendo usada cola de ossos sendo em vez da gelatina técnica. Em uma solução a 15%, o copolímero obtido desta maneira tem uma viscosidade de 34 cP (determinada a 60°C) e um ponto de gel de 10°C.

### 1.4

67 g de cola de ossos foram dissolvidos em 270 g de água mantendo aquecimento a 70°C. O valor do pH foi ajustado para 8,5 com NaOH. 2,8 g de anidrido do ácido maleico foram então adicionadas em porções dentro de 60 minutos. O valor do pH foi desse modo mantido em 8,5 pela adição simultânea de NaOH. Uma vez que todo o ácido maleico tenha sido adicionado, foi realizada agitação adicional por 60 minutos a 70°C. A mistura reacional foi subsequentemente deixada resfriar a 60°C e foi adicionada uma solução de 50 g de AMPS e 6 g de N,N-dimetilacrilamida (DMAA) em NaOH aquoso. O valor do pH foi ajustado para 7,6 e foi realizada enxaguadura com N<sub>2</sub> por 60 minutos. A reação foi então iniciada com a adição de 0,8 g de Wako V50 e foi realizada polimerização por um total de 90 minutos a 60°C. Foi observado um claro aumento na viscosidade durante a reação. Em uma solução a 15%, o copolímero obtido desta maneira tem uma viscosidade Brookfield de 22000 cP (determinada a 60°C).

### 1.5

93 g de cola de ossos foram dissolvidos em 380 g de água mantendo aquecimento a 70°C. O valor do pH foi ajustado para 8,5 com NaOH. 4,0 g de anidrido do ácido maleico foram então adicionados em porções dentro de 60 minutos. O valor do pH foi desse modo mantido em 8,5 pela adição simultânea de NaOH. Uma vez que todo o ácido maleico tenha sido adicionado, foi realizada agitação adicional por 60 minutos a 70°C. A mistura reacional foi subsequentemente deixada resfriar a 60°C e foram adicionados uma solução de 64 g de AMPS e 19,6 g de N,N-dimetilacrilamida (DMAA) e 2g de ácido acrílico em NaOH aquoso. O valor do pH foi ajustado para 7,6 e

foi realizada enxaguadura com  $N_2$  por 60 minutos. A reação foi então iniciada com a adição de 1,4 g de hidroperóxido de terc.-butila e foi realizada polimerização por um total de 90 minutos a 60°C. Foi observado um claro aumento na viscosidade durante a reação.

- 5                    Em uma solução a 15% o copolímero obtido desta maneira tem uma viscosidade Brookfield de 137000 cP (determinada a 60°C).

#### 1.6

- 36 g de cola de ossos foram dissolvidos em 130 g de água mantendo aquecimento a 70°C. O valor do pH foi ajustado para 8,5 com 3 g de
- 10    NaOH a 20%. 1,5 g de anidrido do ácido maleico foi então adicionado em porções dentro de 60 minutos. O valor do pH foi desse modo mantido em 8,5 pela adição simultânea de 5 g de NaOH a 20%. Uma vez que todo o ácido maleico tenha sido adicionado, foi realizada agitação adicional por 120 minutos a 70°C. 23 g de AMPS, 7 g de N,N-dimetilacrilamida (DMAA) e 0,7 g de
- 15    ácido acrílico foram subsequentemente adicionados. Seguido a uma espera de 15 minutos, o valor do pH foi ajustado a 7,6 com 23 g de NaOH a 20% e realizada enxaguadura com  $N_2$  por 60 minutos. A reação foi então iniciada com a adição de 1,2 g de Wako V50 e foi realizada polimerização por um total de 90 minutos a 70°C. Foi observado um claro aumento na viscosidade
- 20    durante a reação. Em uma solução a 15%, o copolímero obtido desta maneira tem uma viscosidade Brookfield de 160 cP (determinada a 60°C).

#### 1.7

- Procedimento de acordo com o Exemplo 1.6, sendo usados 21,8 g de AMPS, 6,6 g de DMAA, 0,7 g de ácido acrílico e 1,4 g de viniltrimetoxissilano como a mistura de monômeros.
- 25

Em uma solução a 15%, o copolímero obtido desta maneira tem uma viscosidade Brookfield de 4000 cP (determinada a 60°C) e um ponto de gel de 26°C.

#### 1.8

- 30                    Procedimento de acordo com o Exemplo 1.6, sendo usados 22,5 g de AMPS, 6,9 g de DMAA e 1,2 g de ácido vinilfosfônico como a mistura de monômeros.

Em uma solução a 15%, o copolímero obtido desta maneira tem uma viscosidade Brookfield de 150 cP (determinada a 60°C) e um ponto de gel de 23°C.

#### 1.9

5                    Procedimento de acordo com o Exemplo 1.6, sendo usados 22 g de AMPS, 6,7 g de DMAA e 1 g de ácido vinilfosfônico como a mistura de monômeros.

Em uma solução a 15%, o copolímero obtido desta maneira tem uma viscosidade Brookfield de 200 cP (determinada a 60°C) e um ponto de  
10                    gel de 23°C.

#### 1.10

Procedimento de acordo com o Exemplo 1.9, sendo usado  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  em vez de NaOH.

Em uma solução a 15%, o copolímero obtido desta maneira tem  
15                    uma viscosidade Brookfield de 190 cP (determinada a 60°C) e um ponto de gel de 23°C.

#### 1.11

Procedimento de acordo com o Exemplo 1.9, sendo adicionado 0,1 g de metilenobisacrilamida como um agente de reticulação.

20                    Em uma solução a 15%, o copolímero obtido desta maneira tem uma viscosidade Brookfield de 4300 cP (determinada a 60°C).

#### 1.12

36 g de cola de ossos foram dissolvidos em 130 g de água mantendo aquecimento a 70°C. O valor do pH foi ajustado para 8,5 com 3 g de  
25                    NaOH a 20%. 1,5g de anidrido de ácido maleico foi então adicionado. O valor do pH foi desse modo mantido em 8,5 pela adição simultânea de 5 g de NaOH a 20%. Foi efetuada agitação por 120 minutos a 70 °C. Na etapa seguinte, foram adicionadas 12 g de AMPS, 7 g de N,N-dimetilacrilamida (DMAA), 0,6 de ácido vinilfosfônico e 0,3 g de ácido acrílico. Seguido a uma espera  
30                    de 15 minutos, o valor do pH foi ajustado a 7,6 com 13 g de NaOH a 20% e 7 g de 7,3 g de solução aquosa de metilenobisacrilamida a 1%. A reação foi então iniciada com a adição de 1,2 g de Wako V50 e foi realizada polimeri-

zação por um total de 90 minutos a 70°C. Foi observado um claro aumento na viscosidade durante a reação. Toda a reação foi realizada em uma atmosfera de gás inerte (N<sub>2</sub>).

- 5 Em uma solução a 15%, o copolímero obtido desta maneira tem uma viscosidade Brookfield de 700 cP (determinada a 60°C) e um ponto de gel de 26°C.

### 1.13

Procedimento de acordo com o Exemplo 1.12, sendo usados apenas 8 g de AMPS.

- 10 Em uma solução a 15%, o copolímero obtido desta maneira tem uma viscosidade Brookfield de 19000 cP (determinada a 60°C) e um ponto de gel de 28°C.

## 2. Exemplos de Uso:

### 2.1

- 15 A reologia e a perda de fluido foram determinadas a 60°C na seguinte pasta fluida com 2% em peso da composição do respectivo aditivo de acordo com a especificação API 10A:

700 g cimento classe H

266 g água destilada

- 20 0,5 g fosfato de tributila (agente antiespumante)

| Aditivo                            | Fann 35   |     |     |     |    |    |     | Perda de Fluido (ml) |
|------------------------------------|-----------|-----|-----|-----|----|----|-----|----------------------|
|                                    | T (°C/°F) | 300 | 200 | 100 | 6  | 3  | 600 |                      |
| Gelatina Grau Técnico (comparação) | 60 (140)  | 122 | 95  | 67  | 40 | 34 | 182 | >1000 "blow-out"     |
| Ex. 1.1                            | 60 (140)  | 75  | 49  | 24  | 2  | 2  | 146 | 48                   |
| Ex. 1.2                            | 60 (140)  | 89  | 56  | 29  | 3  | 2  | 160 | 60                   |
| Ex. 1.3                            | 60 (140)  | 76  | 48  | 23  | 3  | 2  | 138 | 32                   |

Os exemplos mostram que de acordo com a invenção, os copolímeros não somente atuam como agentes de retenção de água, mas que melhoram significativamente as propriedades de fluidez da pasta fluida.

### 2.2

A reologia e a perda de fluido foram determinadas a 88°C (190°F) na seguinte pasta fluida com 1% bwoc do respectivo aditivo de acordo com a especificação API 10A:

- 700 g cimento classe H  
 5 266 g água destilada  
 0,5 g fosfato de tributila (agente antiespumante)

| Aditivo  | Fann 35   |     |     |     |   |   |     | Perda de Fluido (ml) |
|----------|-----------|-----|-----|-----|---|---|-----|----------------------|
|          | T °C (°F) | 300 | 200 | 100 | 6 | 3 | 600 |                      |
| Ex. 1.9  | 88 (190)  | 77  | 51  | 27  | 3 | 2 | 135 | 68                   |
| Ex. 1.10 | 88 (190)  | 21  | 14  | 7   | 1 | 1 | 40  | 60                   |
| Ex. 1.11 | 88 (190)  | 117 | 83  | 46  | 5 | 3 | 195 | 58                   |
| Ex. 1.12 | 88 (190)  | 83  | 58  | 32  | 3 | 2 | 144 | 52                   |
| Ex. 1.13 | 88 (190)  | 79  | 49  | 26  | 2 | 1 | 126 | 56                   |

Os exemplos mostram que os polímeros de acordo com a invenção têm uma ação muito boa como um aditivo para perda de fluido mesmo a altas temperaturas.

### 10 2.3

O copolímero do exemplo de produção 1.5 foi testado como um aditivo para perda de fluido nos seguintes fluidos de perfuração de acordo com as diretrizes da API (API Recommended Practice 13B-1, 1ª edição, 1990, página 12 e seguintes).

### 15 Fluido de

água do mar: 350 g pasta fluida de bentonita (4% em peso)  
 14 g sal marinho de acordo com DIN 50900  
 14 g copolímero

### Fluido de

20 NaCl 350 g pasta fluida de bentonita (4% em peso)  
 118,1 g sal marinho de acordo com DIN 50900  
 10,5 g copolímero

A temperatura ambiente e a uma pressão de 6,8 atm (100 psi), foi encontrada uma perda de fluido de 5,2 ml no fluido de água do mar e uma

perda de fluido de 3,8 ml no fluido de NaCl.

O exemplo mostra que de acordo com a invenção, os copolímeros também atuam como um aditivo de perda de fluido em fluidos de perfuração.

5 3. Exame da Biodegradabilidade

A biodegradabilidade do copolímero do exemplo de produção 1.8 na água do mar foi avaliada conforme OECD 306 (teste da garrafa fechada). Após 28 dias, 45% do copolímero foram degradados.

## REIVINDICAÇÕES

1. Uso de copolímeros a base de poliamida contendo pelo menos uma cadeia lateral enxertada formada de compostos etilênicos insaturados em aplicações de química de construção bem como na exploração, utilização e completamento de petróleo do subsolo e depósitos de gás em perfuração profunda.

2. Uso de acordo com a reivindicação 1, como um aditivo para composições contendo agentes de ligação hidráulica, em particular como um agente de retenção de água.

3. Uso de acordo com a reivindicação 1 ou 2, na cimentação de poços de petróleo e gás, em particular no campo off-shore.

4. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato dos polímeros conterem o componente de poliamida em proporções de 10 a 95% em peso, preferencialmente de 50 a 80% em peso, e o componente etilênico insaturado em proporções de 5 a 90% em peso, preferencialmente de 20 a 50% em peso.

5. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato do componente de poliamida ser selecionado da série de poliamidas naturais, particularmente preferido as caseínas, gelatinas, colágenos, colas de ossos, albuminas do sangue, proteínas de soja e os produtos de degradação das mesmas produzidos por meio de oxidação, hidrólise ou despolimerização, poliamidas sintéticas e os produtos de degradação das mesmas produzidos por meio de oxidação, hidrólise ou despolimerização bem como misturas das mesmas.

6. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato dos copolímeros conterem como o componente etilênico insaturado compostos contendo vinila nas suas formas de O, S, P e N selecionadas da série de éter vinílico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-etilacrílico, ácido 2-propilacrílico, ácido vinilacético, ácido vinilfosfônico, ácido crotônico e isocrotônico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacônico, ácido citracônico, bem como suas aminas e estireno, e preferencialmente na forma sulfonada, tal como ácido sulfônico contendo vinila da série de áci-

do 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico (AMPS), ácido vinil sulfônico, ácido metalilsulfônico e seus pelo menos sais monovalentes.

7. Uso de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de conterem pelo menos um da série de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e/ou  $\text{Fe}^{2+}$  como o cátion e um carbonato, sulfato, hidróxido ou cloreto como o ânion.

8. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato dos copolímeros serem produzidos por polimerização por enxerto direto em temperaturas entre  $-10$  e  $250^\circ\text{C}$ , em particular entre  $0$  e  $100^\circ\text{C}$ , em cada caso preferencialmente na presença de um solvente e em particular na presença de um solvente polar tal como água ou sulfóxido de dimetila.

9. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato dos copolímeros serem produzidos por funcionalização do componente de poliamida com uma dupla ligação, preferencialmente através de reação com um máximo de 10% em peso de um composto do tipo anidrido do ácido maleico ou de anidrido de ácido metacrílico ou de um composto epóxi do tipo metacrilato de glicidila, e uma subsequente polimerização do composto etilênico insaturado na dupla ligação obtida.

10. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato dos copolímeros serem adicionalmente reticulados, em particular com a ajuda de compostos etilênicos insaturados multifuncionais, tais como, por exemplo, di ou trimetacrilatos.

11. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato dos copolímeros terem uma massa molar  $M_n > 5\,000$  g/mol, em particular  $> 10\,000$  g/mol, preferencialmente  $> 20\,000$  g/mol e particularmente preferido  $> 50\,000$  g/mol.

12. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato dos copolímeros serem solúveis em água.

13. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato dos copolímeros serem biodegradáveis.

## RESUMO

Patente de Invenção: **"COPOLÍMEROS SOLÚVEIS EM ÁGUA E BIODEGRADÁVEIS EM UMA BASE DE POLIAMIDA E USO DOS MESMOS"**.

A presente invenção refere-se ao uso de copolímeros em uma base de poliamida, contendo pelo menos uma cadeia lateral de enxerto consistindo em compostos etilênicos insaturados na química de construção, bem como na prospecção, utilização e completamento de depósitos de petróleo e de gás e em perfurações profundas. É dada preferência ao uso com compostos contendo agentes de ligação hidráulica, particularmente como um agente de retenção de água. A cimentação de perfurações de petróleo e de gás é de particular importância. Representantes típicos do componente de poliamida são as poliamidas naturais, como caseínas, gelatinas, colágenos e proteínas de soja. Os copolímeros usados na invenção têm tipicamente uma massa molar  $M_n > 20000$  g/mol, sendo os representantes solúveis em água e biodegradáveis particularmente preferidos.