

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 777**

51 Int. Cl.:

C03C 3/083 (2006.01)
C03C 3/085 (2006.01)
C03C 11/00 (2006.01)
C04B 14/24 (2006.01)
C04B 26/02 (2006.01)
C04B 28/00 (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01)
C04B 28/14 (2006.01)
C09K 8/473 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2016** **PCT/EP2016/081985**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.06.2017** **WO17108831**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2016** **E 16826026 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020** **EP 3393988**

54 Título: **Composición química para la producción de partículas de vidrio esféricas huecas con elevada resistencia a la compresión**

30 Prioridad:

21.12.2015 EP 15201520

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.02.2021

73 Titular/es:

OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH

72 Inventor/es:

ISAEV, ALEXANDER

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 804 777 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición química para la producción de partículas de vidrio esféricas huecas con elevada resistencia a la compresión

La invención se refiere a una partícula de vidrio esférica hueca.

- 5 Además, la invención se refiere a una pluralidad de partículas de vidrio esféricas huecas.

Además, la invención se refiere a un material de relleno que comprende una pluralidad de partículas de vidrio esféricas huecas.

Además, la invención se refiere al uso del material de relleno anteriormente mencionado en espumas sintácticas de matriz metálica.

- 10 Además, la invención se refiere a una espuma sintáctica de matriz metálica que comprende el material de relleno anteriormente mencionado.

Además, la invención se refiere a un método para producir partículas de vidrio esféricas huecas.

La invención también se refiere a una formulación que comprende un aglutinante inorgánico y el material de relleno anteriormente mencionado.

- 15 Además, la invención se refiere a una formulación que comprende un aglutinante orgánico y el material de relleno anteriormente mencionado.

Otro aspecto de la invención es el uso del material de relleno anteriormente mencionado en aplicaciones acústicas, aplicaciones de aislamiento térmico, masas autonivelantes, morteros de reparación, hormigón ligero, hormigón resistente a congelación y descongelación, revestimientos aislantes y/o amortiguadores de sonido y vibraciones.

- 20 Además, la invención se refiere al uso del material de relleno anteriormente mencionado en el desarrollo, explotación y/o finalización de depósitos subterráneos de petróleo mineral y gas natural y en perforaciones profundas.

Además, la invención se refiere al uso de la formulación anteriormente mencionada en el desarrollo, explotación y/o finalización de depósitos subterráneos de petróleo mineral y gas natural y en perforaciones profundas.

- 25 Las partículas de vidrio esféricas huecas, también conocidas en el estado de la técnica como "microesferas de vidrio sintéticas" o "microburbujas de vidrio" o "microglobos de vidrio", típicamente tienen bajo peso específico, resistencia térmica satisfactoria, propiedades de aislamiento térmico, resistencia a la presión (por ejemplo, resistencia a la trituración) y resistencia a impacto, y pueden lograr propiedades físicas superiores en comparación con los materiales de relleno convencionales. Cada partícula de vidrio esférica hueca tiene una forma esencialmente esférica y un hueco interno esencialmente esférico.

- 30 Debido a sus propiedades ventajosas, las microesferas de vidrio esféricas huecas se utilizan en una diversidad de áreas y aplicaciones. Por ejemplo, las microesferas de vidrio esféricas huecas se utilizan como materiales de relleno ligeros para materiales poliméricos de composite de diferentes tipos o en tecnología criogénica, para la fabricación de materiales aislantes acústicos y térmicos o como objetivos para la síntesis termonuclear con láser. Una visión general del estado de la técnica con respecto al uso, propiedades y tecnología de las partículas de vidrio esféricas huecas se puede encontrar, por ejemplo, en "*Hollow glass microspheres. Use, properties and technology (Review)*" por V.V. Budov en Science In Glass Production, Glass and Ceramics, julio de 1994, volumen 51, número 7, págs. 230-235.

- 35 También se han desarrollado diversos métodos para producir partículas de vidrio esféricas huecas y se describen en la técnica anterior. Los primeros métodos para fabricar microesferas de vidrio huecas implican, por ejemplo, combinar silicato de sodio y ácido bórico con un agente espumante adecuado, secar (por ejemplo, en un secador por pulverización) o triturar la mezcla con ingredientes adicionales (por ejemplo, en un molino de bolas con una suspensión de agua, arcilla china, feldespatos, metacaolín, silicato de sodio y/o silicato de potasio, zeolitas, carbonato de sodio y/o carbonato de potasio y/o carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio, hidróxido de aluminio, etc.), ajustar el tamaño de las partículas trituradas y secar la mezcla en un secador por pulverización para obtener gránulos. Posteriormente se someten los gránulos a combustión. La temperatura de combustión alcanza valores entre
- 40 aproximadamente 1200°C y 1800°C. No obstante, estos métodos tienen el inconveniente de que se requieren materiales de partida como el ácido bórico que pueden dar como resultado la formación de compuestos tóxicos durante la producción y/o al usar las partículas de vidrio esféricas huecas.

- 45 La patente estadounidense número 7.666.505 B2 describe partículas de vidrio esféricas huecas que comprenden aluminosilicato y métodos de preparación de las mismas. Las microesferas de vidrio esféricas huecas descritas en ese documento comprenden de un 5,2% en peso a un 30% en peso de óxido de calcio y de más de un 4% en peso a menos de aproximadamente un 10% en peso de óxido de sodio, en donde las microesferas tienen un contenido total de óxido de metal alcalino de menos de aproximadamente un 10% en peso. Adicionalmente, la patente
- 50

estadounidense número 7.666.505 B2 describe que la presencia de un porcentaje relativamente elevado de óxido de sodio tiene como resultado una pobre durabilidad química de las partículas de vidrio esféricas huecas.

La solicitud de patente estadounidense número 09/858.571 (Publicación N.º: US 2001/0043996 A1) y la solicitud de patente estadounidense número 14/440.249 (Publicación N.º: US 2015/0315075 A1) describen microesferas de vidrio de aluminosilicato hueco y procesos para su producción. La durabilidad mecánica de estas microesferas es mayor debido al trióxido de boro (B_2O_3). Sin embargo, como se ha descrito anteriormente, no se desea la presencia de boro que puede conducir a compuestos de boro tóxicos. Además, la presencia de trióxido de boro disminuye la temperatura de fusión de las microesferas.

El objetivo de la presente invención es proporcionar una composición química sin boro para la producción de partículas de vidrio esféricas huecas y materiales que comprenden dichas partículas con elevada durabilidad mecánica y elevada temperatura de fusión.

De acuerdo con la invención, el presente objetivo se consigue proporcionando partículas de vidrio esféricas huecas que comprenden óxido de aluminio (Al_2O_3), dióxido de silicio (SiO_2) y al menos un óxido metálico, en el que el óxido metálico está seleccionado entre grupo que consiste en óxidos metálicos alcalinos y óxidos metálicos alcalinotérreos, en donde la relación de átomos de aluminio con respecto a átomos de metal alcalino es aproximadamente 1:1 y la relación de átomos de aluminio con respecto a átomos de metal alcalinotérreo es de aproximadamente 2:1, con la condición de que la partícula de vidrio esférica hueca esté libre de boro. Esto significa que, si solo un óxido metálico está presente en la partícula de vidrio esférica hueca, entonces puede ser óxido metálico alcalino u óxido metálico alcalino térreo. La relación de átomos de aluminio con respecto a átomos de metal es de aproximadamente 1:1, si el metal es un metal alcalino, y es de aproximadamente 2:1, si el metal es un metal alcalinotérreo. Si tanto los átomos de metal alcalino como los átomos de metal alcalinotérreo están presentes en la mezcla resultante, la cantidad de átomos de aluminio será tal que por cada átomo de metal alcalino haya aproximadamente un (primer) átomo de aluminio y por cada átomo de metal alcalinotérreo haya aproximadamente dos (segundos) átomos de aluminio, lo que significa que si un átomo de aluminio corresponde a un átomo de metal alcalino, no puede corresponder a otro átomo de metal alcalino o alcalinotérreo. Es decir, si por ejemplo, hay un átomo de metal alcalino y un átomo de metal alcalinotérreo en la mezcla resultante, también debe haber tres átomos de aluminio en la mezcla resultante (un átomo de aluminio por cada átomo de metal alcalino y dos átomos de aluminio por cada átomo de metal alcalinotérreo).

Ventajosamente, la partícula de vidrio esférica hueca comprende óxido de sodio. En general, el estado de la técnica comprende que la adición de óxido de sodio reduce la estabilidad química de la partícula de vidrio esférica hueca. Sin embargo, de acuerdo con la presente invención, la presencia de óxido de sodio y, en general, de óxidos metálicos alcalinos, tal como óxido de potasio, u óxidos metálicos alcalinotérreos (tal como CaO y/o MgO) en una proporción adecuada puede aumentar sorprendentemente la robustez mecánica (80% de resistencia al aplastamiento) de la partícula de vidrio esférica hueca. En el estado de la técnica, la estabilidad mecánica (80% de resistencia al aplastamiento) de la partícula de vidrio esférica hueca se proporciona generalmente mediante la adición de algunos compuestos de boro. De acuerdo con la presente invención, sin embargo, no se necesita la adición de dichos compuestos potencialmente tóxicos.

En una realización preferida de la invención, la partícula de vidrio esférica hueca comprende entre aproximadamente un 32% en peso y aproximadamente un 40% en peso, preferentemente aproximadamente un 36% en peso de Al_2O_3 , entre aproximadamente un 38% en peso y aproximadamente un 46% en peso, preferentemente aproximadamente un 42% en peso, de SiO_2 y entre aproximadamente un 18% en peso y aproximadamente un 26% en peso, preferentemente aproximadamente un 22% en peso, de al menos un óxido metálico alcalino.

En otra realización preferida de la invención, la partícula de vidrio esférica hueca comprende entre aproximadamente un 18% en peso y aproximadamente un 26% en peso, preferentemente aproximadamente un 22% en peso, de una mezcla de K_2O y Na_2O . La proporción de % en peso entre los óxidos de potasio y sodio puede elegirse de manera arbitraria. En lugar de o además del óxido de potasio, también se puede escoger un óxido de litio Li_2O . Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se entiende que debido a la mezcla de al menos dos óxidos metálicos alcalinos (por ejemplo, de K_2O y Na_2O) se logra el llamado efecto de álcali mixto, que por ejemplo hace que las partículas de vidrio esféricas huecas sean químicamente más estables.

La partícula de vidrio esférica hueca tiene un diámetro de partícula de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 600 micrómetros, preferentemente entre aproximadamente 90 y aproximadamente 500 micrómetros. Además, se puede proporcionar que la partícula de vidrio esférica hueca tenga un diámetro de partícula de entre aproximadamente 100 y aproximadamente 400 micrómetros.

Como se demostrará en los ejemplos proporcionados a continuación, las partículas de diferentes tamaños pueden tener una resistencia a la trituración u 80% diferente. En general y especialmente dentro del alcance de la presente invención, se entiende que "resistencia a la trituración de 80%" se refiere a una presión a la que esencialmente se destruye aproximadamente un 20% de las partículas, es decir, pierden su forma esencialmente esférica.

En una realización preferida, se puede proporcionar que la partícula de vidrio esférica hueca tenga una resistencia a la trituración de 80% de al menos 68,9 MPa (10000 psi) más preferentemente al menos 86,2 MPa (12500 psi),

especialmente al menos 103,4 MPa (15000 psi). Las partículas de la presente invención se sometieron a una prueba de resistencia a la compresión isostática en un aparato de medición de resistencia a la compresión (POREMASTER 60 GT de Quantachrome Instruments). Es importante tener en cuenta que no se realizó ningún endurecimiento (endurecimiento químico, endurecimiento por temperatura u otro tipo de endurecimiento) de las partículas de vidrio esféricas huecas de acuerdo con la invención antes del ensayo de compresión isostática anteriormente mencionado. Típicamente, se agrega un revestimiento de silano a las partículas de vidrio esféricas huecas convencionales antes del ensayo de resistencia a la compresión isostática, con el fin de aumentar su resistencia a la tritución de 80%. No se realizó dicho endurecimiento con las partículas de vidrio esféricas huecas de acuerdo con la invención.

Además, en otras realizaciones, la partícula de vidrio esférica hueca tiene una temperatura de fusión de al menos 1200°C.

De acuerdo con la invención, el objetivo también se logra por medio de una pluralidad de partículas de vidrio esféricas huecas como se describe en la presente memoria. En realizaciones preferidas, la pluralidad de las partículas de vidrio esféricas huecas tiene una densidad real, es decir, la densidad de las partículas que forman un polvo o partículas sólidas, de entre aproximadamente 0,4 g/cm³ y aproximadamente 0,8 g/cm³, más preferentemente de entre aproximadamente 0,45 g/cm³ y aproximadamente 0,75 g/cm³, más preferentemente una densidad verdadera de entre aproximadamente 0,5 g/cm³ y aproximadamente 0,6 g/cm³.

De acuerdo con la invención, el objetivo también se logra por medio de una espuma sintáctica de matriz metálica que comprende un material de relleno, en donde el material de relleno comprende una pluralidad de partículas de vidrio esféricas huecas de acuerdo con la invención, en donde el metal en la espuma sintáctica de la matriz metálica es aleación de aluminio o aluminio.

Espumas sintácticas de matriz metálica, también conocidas como "materiales metálicos sintácticos" (véase, por ejemplo, la patente estadounidense número US 9.096.034 B2) o "espumas sintácticas metálicas" (véase, por ejemplo, la patente estadounidense número 8.815.408 B1), son conocidos por el experto en la materia principalmente debido a su resistencia excepcionalmente elevada.

Existen diferentes materiales conocidos en la técnica que se pueden usar como materiales de relleno en dichas espumas. La patente número US 9.096.034 B2 describe microglobos de cerámica como material de relleno. En la patente estadounidense número US 8.815.408 B1 los depósitos metálicos huecos se utilizan con fines de relleno.

Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una espuma sintáctica de matriz metálica de aluminio mezclando aluminio fundido o aleación de aluminio que tiene su temperatura de fusión entre aproximadamente 600°C y aproximadamente 700°C, y una pluralidad de partículas de vidrio esféricas huecas de acuerdo con la invención y descritas en la presente memoria. A diferencia de las partículas de vidrio esféricas huecas de acuerdo con la invención, las partículas de vidrio esféricas huecas convencionales tienen una resistencia a la tritución relativamente elevada y una temperatura de fusión baja o una resistencia a la tritución relativamente baja y una temperatura de fusión elevada.

Además, la invención se refiere a un método para producir partículas de vidrio esféricas huecas que comprende las siguientes etapas:

Etapas 1: Mezclar ingredientes que contienen uno o más de los siguientes compuestos químicos: arcilla china, feldespato, carbonato de potasio, zeolitas, hidróxido de aluminio, silicato de potasio o sodio, porcelana, de modo que estén presentes en la mezcla resultante átomos de aluminio, átomos de silicio, átomos de metal alcalino y/o metal alcalinotérreo y de modo que la relación atómica de átomos de aluminio con respecto a átomos de metal alcalino (si los átomos de metal alcalino están presentes en la mezcla resultante) sea de aproximadamente 1:1 y la relación de átomos de aluminio con respecto a átomos de metal alcalinotérreo (si los átomos de metal alcalinotérreo están presentes en la mezcla resultante) sea de aproximadamente 2:1 y preservar la mezcla de otros compuestos químicos, de modo que la cantidad total de los otros compuestos químicos no exceda un 3-4% en peso Si tanto los átomos de metal alcalino como los átomos de metal alcalinotérreo están presentes en la mezcla resultante, la cantidad de átomos de aluminio será tal que por cada átomo de metal alcalino haya aproximadamente un (primer) átomo de aluminio y por cada átomo de metal alcalinotérreo haya aproximadamente dos (segundos) átomos de aluminio y los diferentes átomos de aluminio corresponden a diferentes átomos de metales alcalinos o alcalinotérreos. Es decir, si por ejemplo, hay un átomo de metal alcalino y un átomo de metal alcalinotérreo en la mezcla resultante, también debe haber tres átomos de aluminio en la mezcla resultante (un átomo de aluminio por cada átomo de metal alcalino y dos átomos de aluminio por cada átomo de metal alcalinotérreo).

En una realización preferida, la mezcla está diseñada de tal manera que la relación atómica de aluminio, silicio y cualquiera de sodio o potasio o tanto átomos de sodio como de potasio sea de aproximadamente 1:1:1, es decir, $A_{Al:Si:(Na + K)} = 1:1:1$. En otra realización preferida, la mezcla está diseñada de tal manera que la relación atómica de aluminio, silicio y calcio o magnesio o tanto átomos de calcio como de magnesio sea de aproximadamente 2:2:1, es decir, $A_{Al:Si:(Ca + Mg)} = 2:2:1$. En otra realización preferida, la mezcla está diseñada de tal manera que la relación atómica de aluminio, silicio y sodio o potasio o tanto átomos de sodio y como de potasio sea de aproximadamente 1:1:1, es decir, $A_{Al:Si:(Na + K)} = 1:1:1$ y la relación atómica de aluminio, silicio y calcio o magnesio o tanto átomos de calcio como

de magnesio sea de aproximadamente 2:2:1, es decir, $A_{Al:Si:(Ca + Mg)} = 2:2:1$. Debe entenderse que la persona experta en la técnica puede calcular el % en peso de compuestos químicos a partir de las proporciones atómicas proporcionadas.

5 Etapa 2: Mezclar y combinar la mezcla con agua, para lograr una mezcla de fluidez suficiente (destinada a uso en un secador por pulverización).

Etapa 3: Secar por pulverización, por ejemplo, en un secador por pulverización, la mezcla de fluidez suficiente a una temperatura de secado convencional, por ejemplo, de aproximadamente 150-400°C, con el fin de lograr una mezcla seca que comprende partículas que tienen un tamaño medio de aproximadamente 80-400 micrómetros y una humedad de al menos aproximadamente un 1% y como máximo un 10% en peso.

10 Etapa 4: Alimentar la mezcla seca uniformemente en un dispositivo de calentamiento, de modo que la mezcla seca caiga a través del dispositivo de calentamiento durante al menos aproximadamente 1 segundo y como máximo aproximadamente 10 segundos (en caída libre), mientras que la temperatura del dispositivo de calentamiento se mantiene entre aproximadamente 1500°C y aproximadamente 1800°C. Después de alimentar de manera uniforme la mezcla seca a través del dispositivo de calentamiento durante un tiempo entre aproximadamente 1 y aproximadamente 15 segundos, mientras la temperatura del dispositivo de calentamiento se mantiene entre aproximadamente 1500°C y aproximadamente 1800°C, se logran partículas de vidrio esféricas huecas. Se puede lograr una alimentación uniforme de la mezcla seca introduciendo las partículas (de la mezcla seca) en el dispositivo de calentamiento a una velocidad constante. Debe entenderse que esta velocidad puede variar dependiendo, por ejemplo, de la geometría y el tamaño del dispositivo de calentamiento. Se pueden usar diversos dispositivos de calentamiento para este propósito. Por 20 ejemplo, el dispositivo de calentamiento se puede diseñar como un horno de tubos convencional y un tubo de grafito como elemento de calentamiento, en donde el argón se puede usar como un gas protector para proporcionar una atmósfera protegida en el horno. También se pueden usar otros dispositivos de calentamiento que, por ejemplo, comprenden un elemento de calentamiento formado por una aleación de molibdeno o aleación de molibdeno y silicio o dispositivos de calentamiento por inducción.

25 La expresión " fluidez suficiente " como se usa en la presente memoria significa que la fluidez de la mezcla se ajusta para permitir el secado por pulverización de la mezcla. El experto en la materia puede elegir una fluidez adecuada de la mezcla basada en su conocimiento común y/o mediante experimentación rutinaria.

En una realización preferida del método, las partículas de vidrio esféricas huecas se pueden recoger a aproximadamente 50 cm por debajo del horno.

30 En una realización preferida el método de acuerdo con la presente invención comprende una etapa de molienda de la mezcla, por ejemplo, en un molino de bolas, con el fin de lograr un polvo molido, de modo que el tamaño promedio de partículas del polvo molido sea como máximo aproximadamente 5 micrómetros, en donde la molienda de la mezcla se realiza después de la Etapa 2 y antes de la Etapa 3.

35 Otro aspecto de la invención es una formulación que comprende un aglutinante inorgánico y un agregado ligero en forma de material de relleno, comprendiendo el material de relleno una pluralidad de partículas de vidrio esféricas huecas de acuerdo con la presente invención. Dichas formulaciones se pueden usar, por ejemplo, en el desarrollo, explotación y/o finalización de depósitos subterráneos de petróleo mineral y gas natural y en perforaciones profundas. Preferentemente, dichas formulaciones se pueden usar en cementación de pozos y/o lodos de perforación. Por ejemplo, la cementación de pozos de petróleo y gas puede servir para los siguientes propósitos:

- 40 • lograr la unión de tubería a roca;
- proteger la tubería y las formaciones productivas;
- sellar formaciones problemáticas antes de continuar la perforación;
- proteger zonas de alta presión frente a reventones;
- proporcionar soporte para la tubería de revestimiento;
- 45 • proteger tuberías frente a la corrosión;
- sellar como protección frente a sobrepresiones durante la perforación posterior.

Algunas de las técnicas de cementación conocidas son:

1. Cementación de etapa única de la tubería de revestimiento que se llama técnica de desplazamiento normal;
 2. Cementación de etapas múltiples utilizada para pozos con un gradiente de fractura crítico o si se requiere cementación completa de la última cadena de tubos de revestimiento;
- 50

3. cementación de cadena de tubos interna a través de un tubo de perforación (para cadenas de gran diámetro);
4. cementación de cadena de tubos múltiple (para tubos de diámetro pequeño);
5. cementación de circulación inversa para formaciones críticas;
- 5 6. cementación de fraguado retardado para formaciones críticas y para mejorar la colocación;
7. cementación exterior o anular a través de tubos para conductores u otros tubos de gran diámetro.

Entre los métodos enumerados anteriormente, los que se usan con más frecuencia son la cementación de una sola etapa y la cementación de etapas múltiples. En comparación con la cementación de etapas múltiples, la cementación de una sola etapa es más fácil de realizar: requiere menos equipamiento, materiales y mano de obra. Las ventajas de la cementación de una sola etapa incluyen, por ejemplo, un tiempo de cementación más corto debido a la ausencia de la segunda etapa y menos tiempo de espera en la cementación. La simplicidad de la técnica conduce a menores riesgos de fallo de equipamiento y errores por parte del personal. Esto hace que la cementación en una sola etapa sea una alternativa más atractiva.

Sin embargo, la resistencia de las formulaciones del estado de la técnica representa un problema. Los pozos normalmente se cementan con el uso de lechada de cemento. El cemento Portland que contiene varios tipos de microesferas, incluyendo vidrio artificial, cerámica o polímero, productos de cenizas volantes, llamadas microesferas de aluminosilicato de cenizas (cenosferas) como agregado ligero, se usa ampliamente como material básico de obturación para preparar lechada de cemento liviana. La principal desventaja de los sistemas ligeros basados en microesferas que contienen cemento Portland para la cementación de una sola etapa de la tubería de revestimiento es la profundidad limitada a la que se puede utilizar este tipo de lechada de cemento. Esto se relaciona principalmente con la resistencia insuficiente de la cubierta de las microesferas de aluminosilicato de cenizas, el componente ligero principal utilizado de las lechadas de cemento. De acuerdo con los experimentos realizados en TyumenNIIgiprogas LLC (véase la referencia a continuación) y el departamento de obturación de la rama Tyumenburgaz, una presión de suspensión de agua en exceso de 20 a 40 MPa (la presión a la profundidad de 1.500 a 3.000 m donde se ubica la gran mayoría de depósitos de petróleo y gas) conduce a la destrucción y sedimentación de un 30 a un 50% de las esferas convencionales de la industria (por ejemplo, cenosferas). Algunas microesferas colapsan con la ruptura de las partículas para dar lugar a fragmentos separados, mientras que la mayoría de las microesferas desarrollan microfisuras en la superficie. Esto significa que a presiones elevadas, estas microesferas no se destruyen, pero sus cavidades se llenan de fluido de lechada a través de microfisuras que conducen a la sedimentación de partículas. La lechada aumenta su densidad y crea un riesgo de espesamiento prematuro de la lechada de cemento, pérdida de circulación y no elevación de la lechada liviana hasta la boca del pozo (véase por ejemplo R.R. Lukmanov *et al.* Method of Predicting Changes in Properties and Prevention of Complications during Well Cementing Using Cement Slurries with Microspheres. Scientific-Technical Journal "Construction of Oil and Gas Wells On Land and Offshore". 2005 N8 págs. 38-42) Una formulación que comprende partículas de vidrio esféricas huecas de acuerdo con la presente invención es más fuerte que las formulaciones del estado de la técnica conocidas y se puede usar a profundidades más bajas.

En una realización preferida de la formulación de acuerdo con la presente invención, comprende de un 5 a un 150% en peso, preferentemente de un 10 a un 80% en peso, del material de relleno de acuerdo con la presente invención, basado en el peso seco del aglutinante inorgánico.

Ventajosamente, el aglutinante inorgánico está seleccionado entre cemento, yeso y/o un aglutinante de geopolímero.

En una realización preferida, la formulación está en forma de una dispersión acuosa o una espuma seca o de base acuosa.

Una realización preferida de la presente invención se refiere al uso de la formulación de acuerdo con la presente invención y/o al material de relleno de acuerdo con la presente invención en la cementación de pozos y/o lodos de perforación.

La invención se explica adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos no limitantes que describen un método para producir partículas de vidrio esféricas huecas de acuerdo con la invención y una formulación que comprende un aglutinante inorgánico y el material de relleno de acuerdo con la presente invención que se pueden usar en el desarrollo, explotación y/o finalización de depósitos subterráneos de petróleo mineral y gas natural y en perforaciones profundas y preferentemente en cementación de pozos y/o lodos de perforación.

La Figura 1 muestra una imagen microscópica de las partículas de vidrio esféricas huecas de acuerdo con una realización preferida de la presente invención.

La Figura 2 muestra un ensayo de porosidad de mercurio realizado en partículas de vidrio esféricas huecas de acuerdo con una realización preferida de la presente invención.

La Figura 3 muestra ensayos de resistencia a la compresión de lechadas de cemento.

La Figura 4 muestra la reología de las lechadas de cemento.

Ejemplo 1: producción de las partículas de vidrio esféricas huecas

Se prepararon tres muestras mezclando ingredientes que contenían óxido de aluminio Al_2O_3 , óxido de sodio Na_2O , dióxido de silicio SiO_2 y óxido de potasio K_2O (por ejemplo, la mezcla resultante puede comprender arcilla china, feldespato, carbonato de potasio, zeolitas, hidróxido de aluminio, silicato de potasio o sodio, porcelana) para lograr una relación atómica de aluminio, silicio y bien sodio o potasio o tanto átomos de sodio como de potasio de aproximadamente 1:1:1, es decir, $A_{\text{Al:Si:(Na + K)}} = 1:1:1$. Esto significa que por cada átomo de Al hay esencialmente un átomo de Si y esencialmente un átomo de Na o K en la mezcla. Por cada dos átomos de Al hay esencialmente dos átomos de Si y esencialmente un átomo de Na y esencialmente un átomo de K o esencialmente dos átomos de Na o esencialmente dos átomos de K. En particular, en el presente ejemplo, la mezcla comprendía aproximadamente un 36% en peso de Al_2O_3 , aproximadamente un 42% en peso de SiO_2 , aproximadamente un 21% en peso de Na_2O y aproximadamente un 1% de K_2O . Dependiendo de la pureza de estos ingredientes, puede haber impurezas, es decir, otros compuestos químicos presentes. No obstante, la cantidad total de impurezas (otros compuestos químicos) no debe exceder un 3-4% en peso.

Después de mezclar los ingredientes anteriores, la mezcla se puede moler en un molino de bolas, con el fin de lograr un tamaño promedio de partículas de como máximo aproximadamente 5 micrómetros. La molienda puede ser seca o húmeda y se puede omitir si no es necesario ajustar el tamaño de partícula. Posteriormente, se combinó adicionalmente con agua y se mezcló, para lograr una fluidez suficiente para el posterior secado por pulverización. Después de secar en un secador por pulverización a la temperatura de aproximadamente 150-250°C, se obtuvo un polvo con gránulos (partículas) con un tamaño promedio de aproximadamente 80-400 micrómetros. A continuación, se separaron los gránulos según su tamaño en tres fracciones: Fracción 1: aproximadamente 80-140 micrómetros; Fracción 2: aproximadamente 140-200 micrómetros; y Fracción 3: aproximadamente 200-400 micrómetros; todas las fracciones tienen un contenido de humedad de al menos aproximadamente un 1% y como máximo un 10%. Después de la etapa de separación, cada fracción se alimentó a un horno tubular con calentamiento por inducción a una velocidad de aproximadamente 1 g/min. Se usó un tubo de grafito como elemento de calentamiento y se utilizó argón como gas protector para proporcionar una atmósfera protegida en el horno. La temperatura en el horno estuvo entre aproximadamente 1500° y aproximadamente 1800°C. El tiempo de residencia de las partículas en el horno fue de al menos 1 segundo. Después de procesar las fracciones de gránulos respectivas 1, 2 y 3 en el horno tubular, se recogieron las partículas de vidrio esféricas huecas resultantes 50 cm por debajo del horno.

Como resultado, se obtuvieron tres tipos de partículas de vidrio esféricas huecas. Sus propiedades se resumen a continuación.

Tipo 1 (resultante de la Fracción 1): Las partículas de vidrio esféricas huecas del primer tipo tienen un color esencialmente blanco y exhiben una densidad aparente de aproximadamente 0,43 g/cm³, una densidad real de aproximadamente 0,75 g/cm³, un diámetro de partícula de entre aproximadamente 100 micrómetros y aproximadamente 150 micrómetros, una temperatura de fusión de aproximadamente 1200°C y una resistencia a la trituration de 80% de aproximadamente 15000 psi (100 Mpa).

Tipo 2 (resultante de la Fracción 2): Las partículas de vidrio esféricas huecas del segundo tipo tienen un color esencialmente blanco y exhiben una densidad aparente de aproximadamente 0,38 g/cm³, una densidad real de aproximadamente 0,6 g/cm³, un diámetro de partícula de entre aproximadamente 150 micrómetros y aproximadamente 200 micrómetros, una temperatura de fusión de aproximadamente 1200°C y una resistencia a la trituration de 80% de aproximadamente 12500 psi (85 Mpa).

Tipo 3 (resultante de la Fracción 3): Las partículas de vidrio esféricas huecas del tercer tipo tienen un color esencialmente blanco y exhiben una densidad aparente de aproximadamente 0,32 g/cm³, una densidad real de aproximadamente 0,5 g/cm³, un diámetro de partícula de entre aproximadamente 200 micrómetros y aproximadamente 400 micrómetros, una temperatura de fusión de aproximadamente 1200°C y una resistencia a la trituration de 80% de aproximadamente 10000 psi (70 Mpa).

En general y especialmente dentro del alcance de la presente invención, se entiende que la densidad aparente no es una propiedad intrínseca de las partículas de vidrio esféricas huecas y puede cambiar ligeramente en función de cómo se manejen las partículas. Dentro del alcance de la presente invención, las partículas de vidrio esféricas huecas tienen una densidad aparente de entre aproximadamente 0,3 g/cm³ y aproximadamente 0,45 g/cm³.

La Figura 1 muestra una imagen microscópica de las partículas de vidrio esféricas huecas del ejemplo anterior, en la que los gránulos no están separados por tamaño. Por tanto, los tres tipos (Tipo 1, Tipo 2 y Tipo 3) de partículas de vidrio esféricas huecas se representan en la Figura 1. El tamaño mínimo (diámetro) de las partículas de vidrio esféricas huecas de la Figura 1 es de aproximadamente 100 micrómetros, el tamaño máximo (diámetro) es de aproximadamente 400 micrómetros.

La Figura 2 muestra un ensayo de porosidad de mercurio realizado en partículas de vidrio esféricas huecas tipo 2 con un diámetro promedio de aproximadamente 150 micrómetros (línea continua) y en cenosferas producidas por ENVIROSPHERES PTY LTD (esferas E) con aproximadamente el mismo diámetro promedio (línea discontinua). El ensayo se realizó con la prensa isostática Quantachrome descrita anteriormente en el laboratorio Quantachrome, Múnich, Alemania. La Figura 2 muestra que una presión de 200-400 bar (20-40 MPa) prácticamente no destruye las partículas de vidrio esféricas huecas de Tipo 2, pero conduce a la destrucción de un 50% del volumen de la cenosfera, lo que hace que las partículas de vidrio esféricas huecas de Tipo 2 un material mejor, por ejemplo, para su uso como agregado ligero en un agente aglutinante en la cementación de pozos de una sola etapa.

Ejemplo 2: ensayos de resistencia a la compresión de lechadas de cemento que contienen esferas huecas

Para formular una lechada de cemento con una densidad de menos de 1,8 kg/l (15 libras por galón (ppg)), se puede usar un material de relleno, por ejemplo, en forma de esferas huecas, para reducir el peso de la lechada. En el presente ejemplo, se usaron dos tipos diferentes de esferas huecas como material de relleno: partículas de vidrio esféricas huecas de Tipo 2 de acuerdo con la presente invención y esferas convencionales de la industria (S 60, vidrio de borosilicato, 3M). La dosificación de las partículas de vidrio esféricas huecas de Tipo 2 de acuerdo con la presente invención con un peso específico de 0,6 g/ml puede variar desde un 20% en peso de cemento (bwoc) hasta un 150% en peso de cemento. Una dosis típica de las esferas huecas (por ejemplo, esferas convencionales de la industria o (cualquier tipo de) partículas de vidrio esféricas huecas de acuerdo con la presente invención) estaría dentro del intervalo de un 20 – 80% en peso de cemento.

Para crear una lechada de cemento con una densidad de 11 ppg, se mezclan 700 g de cemento API Clase G con 700 g de agua y 2 g (= 2% bwoc) de bentonita con un Mezclador de Tipo Warring de acuerdo con la práctica recomendada API 10B a alta velocidad. La bentonita aumenta la viscosidad de la lechada de cemento y, por lo tanto, evita la separación de la lechada de cemento. Después de mezclar 350 g de esferas huecas (= 50% bwoc), en las esferas convencionales de la industria del presente ejemplo o las partículas de vidrio esféricas huecas Tipo 2 de acuerdo con la presente invención, se agregan a la lechada de cemento mezclada y se homogenizan suavemente con una espátula.

La densidad de la lechada de cemento que contiene (cualquier tipo de) las esferas huecas generalmente se mide con una balanza de lodo presurizada. Luego, la lechada se coloca en un autoclave y se aplica presión de nitrógeno durante 5 minutos. Después de la descompresión del autoclave, se mide la densidad de la lechada de cemento de forma suave. La densidad permanece sin cambios en caso de que las esferas huecas resistan la presión. La densidad aumenta en caso de que las esferas huecas sean aplastadas por la presión.

En el presente ejemplo, se han aplicado varias presiones sobre muestras de la lechada de cemento que comprende las esferas convencionales de la industria o las partículas de vidrio esféricas huecas de Tipo 2 de acuerdo con la presente invención y preparadas como se ha descrito con anterioridad. Los ensayos con cada presión se llevan a cabo de forma individual. Las presiones aplicadas fueron 34,4 MPa (5000 psi), 41,3 MPa (6000 psi), 68,9 MPa (10000 psi), 82,7 MPa (12000 psi) y 110,3 MPa (16000 psi).

La Figura 3 muestra los resultados de estos ensayos. La lechada de cemento que contiene las partículas de vidrio esféricas huecas Tipo 2 de acuerdo con la presente invención soporta una presión de 110,3 MPa (16000 psi) sin aumento de densidad (ADF S-Spheres S-150, línea discontinua de la Figura 3). Las esferas convencionales de la industria (S 60, vidrio de borosilicato, 3M) se sometieron a ensayo con fines de comparación. La densidad de la lechada de cemento que contiene las esferas convencionales de la industria aumentó de forma continua con cada presión evaluada. A 110,3 MPa (16000 psi), la densidad de la lechada de cemento que contenía las esferas convencionales de la industria aumentó aproximadamente un 11% (3M Glass Bubbles S60, línea de puntos de la Figura 3). La densidad de la lechada de cemento puro sin esferas huecas no cambia con la presión y se muestra en la Figura 3 a modo de comparación (línea continua de la Figura 3).

Ejemplo 3: reología de las lechadas de cemento que contienen esferas huecas

Se prepararon las mismas muestras que en el Ejemplo 3 para ensayos de resistencia a la compresión. A continuación, se mide la reología de acuerdo con API RP 13B.

La Figura 4 muestra que las partículas de vidrio esféricas huecas Tipo 2 de acuerdo con la presente invención solo aumentan moderadamente la viscosidad de la lechada de cemento puro sin esferas huecas (esferas huecas ADF S-150, línea discontinua de la Figura 4), mientras que las esferas convencionales de la industria (esferas huecas 3M S60, línea punteada de la Figura 4) aumentan en gran medida la viscosidad de la lechada de cemento. Las lechadas de cemento de alta viscosidad requieren aditivos adicionales como dispersantes para ajustar sus propiedades de bombeo.

Ejemplo 4: propiedades físicas

Comparación de las partículas de vidrio esféricas huecas Tipo 2 de acuerdo con la presente invención con esferas convencionales de la industria (S 60, vidrio de borosilicato, 3M).

Las partículas de vidrio esféricas huecas Tipo 2 de acuerdo con la presente invención y las esferas convencionales de la industria tienen aproximadamente la misma densidad específica de aproximadamente 0,6 g/cm³. Es por esto que para una reducción de densidad definida de una lechada de cemento se requiere aproximadamente la misma cantidad de esferas huecas.

5 Sin embargo, la densidad aparente es muy diferente. Las partículas de vidrio esféricas huecas Tipo 2 de acuerdo con la presente invención tienen una densidad aparente de 0,48 g/cm³ mientras que las esferas convencionales de la industria (S 60, vidrio de borosilicato, 3M) tienen una densidad aparente de 0,30 g/cm³. La baja densidad aparente es una desventaja debido al gran espacio necesario para el almacenamiento, por ejemplo en una plataforma petrolera en alta mar.

10 Las partículas de vidrio esféricas huecas Tipo 2 de acuerdo con la presente invención también muestran excelentes propiedades de flujo en forma de polvo sin formación de polvo. Las esferas convencionales de la industria (S 60, vidrio de borosilicato, 3M) forman agregados que hacen que el polvo se vierta de forma similar a la harina y forme un polvo pesado.

15 Las partículas de vidrio esféricas huecas Tipo 2 de acuerdo con la presente invención exhiben una resistencia a la compresión de más de 110,3 MPa (16000 psi) en una lechada de cemento con solo un espesor de cubierta de aproximadamente 8 micrómetros y un diámetro de partícula de 150 micrómetros. Las esferas convencionales de la industria (S 60, vidrio de borosilicato, 3M) con una resistencia a la compresión de aproximadamente 68,9 MPa (10000 psi) tienen un espesor de cubierta de aproximadamente 3 micrómetros y un diámetro de aproximadamente 30 micrómetros.

20 Ejemplo 5: ejemplos adicionales y comparaciones

Las propiedades del cemento y la lechada se sometieron a ensayo en muestras de una lechada de cemento convencional (Cemento API Clase G) y diferentes mezclas de lechada que incluyen aditivos ligeros. Las lechadas de cemento, incluidos los aditivos, se mezclaron para tener una densidad común. Todas las muestras se prepararon en el laboratorio de la cátedra Drilling & Completion Engineering de la Universidad Montan de Leoben, Austria, y se analizaron para determinar su reología según los estándares de la industria.

5.1: Composiciones de lechada de cemento

Se mezclaron cuatro lechadas de cemento diferentes según las composiciones enumeradas en la Tabla 1 siguiendo API RP 10B-2.

Tabla 1 - Composiciones de lechada de cemento		
Tipo de ejemplo	Relación agua-cemento % bwoc	Relación aditivo-cemento % bwoc
A - Solo cemento clase G	3,0	-
B - Cemento clase G y partículas de vidrio esféricas huecas Tipo 2	0,44	0,160
C - Cemento Clase G y Cenospheras	0,44	0,175
D - Cemento clase G y esferas convencionales de la industria (S 60, vidrio de borosilicato, 3M)	0,44	0,130

30 Se prepararon seis lotes diferentes de cada tipo de muestra (A, B, C, D) y posteriormente se sometieron a ensayo. A1 - A6 corresponden a lotes de tipo A, B1 - B6 corresponden a lotes de tipo B, C1 - C6 corresponden a lotes de tipo C y D1 - D6 corresponden a lotes de tipo D (véase la Tabla 3).

5.2: Densidades y temperaturas de la lechada de cemento

35 Se prepararon dos lotes de cada tipo de lechada de cemento y se midieron con una balanza de lodo presurizada ("Tru-Wate") de acuerdo con API RP 10B-2. Además, la Tabla 3 también enumera las temperaturas de las lechadas de cemento durante las mediciones de densidad.

Tabla 2 - Lechada de cemento y temperaturas				
Tipo de ejemplo	Densidad ¹ kg/l	Temperatura de la lechada ¹ °C	Densidad ² kg/l	Temperatura de la lechada ¹ °C
A	1,86	24,3	1,85	24,7
B	1,55	23,8	1,56	21,7
C	1,55	22,2	1,55	22,1
D	1,56	22,4	1,55	22,4

¹Propiedades medidas para las muestras A1-A3, B1-B3, C1-C3, D1-D3.

²Propiedades medidas para muestras A4-A6, B4-B6, C4-C6, D4-D6.

5.3: Reología de lechada de cemento

5 Las reologías de la lechada de cemento se midieron usando un viscosímetro Chandler de múltiple velocidades Modelo 3500 siguiendo API RP 10B-2. La Tabla 4 enumera las lecturas de marcador para cada configuración de velocidad de rotación, tipo de muestra y lote. La viscosidad aparente newtoniana, μ_a , se puede calcular en centipoise a partir de las lecturas y las velocidades del rotor mediante

$$\mu_a = 300 \theta_N / N$$

dónde θ_N es la lectura de marcador en grados y N es la velocidad del rotor en revoluciones por minuto.

Tabla 3 - Lecturas de marcador del viscosímetro de velocidad múltiple												
Muestras	Lecturas de marcador θ_N en °											
	a velocidad del rotor N en rpm											
	1	2	3	6	10	20	30	60	100	200	300	600
A1 - A3	6	8	10	17	23	27	32	40	46	59	70	136
A4 - A6	5	7	11	17	15	35	40	49	61	76	83	105
B1 - B3	9	13	15	25	34	51	60	77	96	129	160	249
B4 - B6	6	13	17	25	35	49	57	75	93	135	165	262
C1 - C3	10	14	15	20	31	48	61	100	131	186	244	_ ³
C4 - C6	7	11	14	26	33	49	60	87	111	167	220	_ ³
D1 - D3	10	12	14	16	53	64	80	113	127	175	230	_ ³
D4 - D6	9	15	20	32	44	64	85	128	178	232	_ ³	_ ³

³ Medición fuera del intervalo del viscosímetro

REIVINDICACIONES

- 1.- Una partícula de vidrio esférica hueca, que comprende:
óxido de aluminio Al_2O_3 , dióxido de silicio SiO_2 y al menos un óxido metálico, en donde el óxido metálico se selecciona del grupo que consiste en óxidos metálicos alcalinos y óxidos metálicos alcalinotérreos;
- 5 en donde la relación de átomos de aluminio con respecto a átomos de metal alcalino es de aproximadamente 1:1 y la relación de átomos de aluminio con respecto a átomos de metal alcalinotérreo es de aproximadamente 2:1;
con la condición de que la partícula de vidrio esférica hueca esté libre de boro, y en donde
la partícula de vidrio esférica hueca tiene un diámetro de partícula de entre aproximadamente 100 y 600 micrómetros.
- 2.- Una pluralidad de partículas de vidrio esféricas huecas de la reivindicación 1.
- 10 3.- Un material de relleno que comprende la pluralidad de partículas de vidrio esféricas huecas de la reivindicación 1.
- 4.- Una espuma sintáctica de matriz metálica que comprende el material de relleno de la reivindicación 3 y un metal y/o una aleación metálica.
- 5.- Un método para producir partículas de vidrio esféricas huecas que comprende las siguientes etapas:
Etapa 1: Mezclar ingredientes que contienen uno o más de los siguientes compuestos químicos: arcilla china, feldespato, carbonato de potasio, zeolitas, hidróxido de aluminio, silicato de potasio o sodio, porcelana, de modo que
15 estén presentes en la mezcla resultante átomos de aluminio, átomos de silicio, átomos de metal alcalino y/o metal alcalinotérreo y de modo que la relación atómica de átomos de aluminio con respecto a átomos de metal alcalino es de aproximadamente 1:1 y la relación de átomos de aluminio con respecto a átomos de metal alcalinotérreo es de aproximadamente 2:1 y preservando la mezcla de otros compuestos químicos, de modo que la cantidad total de los
20 otros compuestos químicos no exceda un 3-4% en peso;
- Etapa 2: Mezclar y combinar la mezcla con agua, para lograr una mezcla de fluidez suficiente;
- Etapa 3: Secar por pulverización la mezcla de fluidez suficiente a una temperatura de secado convencional, para lograr una mezcla secada que comprende partículas que tienen un tamaño promedio de aproximadamente 80-400 micrómetros y una humedad de al menos aproximadamente un 1% y como máximo un 10%;
- 25 Etapa 4: Alimentar uniformemente la mezcla secada en un dispositivo de calentamiento, de modo que la mezcla secada caiga a través del dispositivo de calentamiento durante al menos aproximadamente 1 segundo y como máximo aproximadamente 10 segundos (en caída libre), mientras que la temperatura en el dispositivo de calentamiento se mantiene entre aproximadamente 1500°C y aproximadamente 1800°C, para lograr partículas de vidrio esféricas huecas.
- 30 6.- El método de la reivindicación 5, en donde la molienda de la mezcla (por ejemplo, en un molino de bolas), para lograr un polvo molido, de modo que el tamaño promedio de partículas en el polvo molido sea como máximo de aproximadamente 5 micrómetros, se realiza después de la etapa 2 y antes de la etapa 3.
- 7.- Una formulación que comprende un aglutinante orgánico y el material de relleno de la reivindicación 3.
- 8.- Una formulación que comprende un aglutinante inorgánico y el material de relleno de la reivindicación 3.
- 35 9.- La formulación de la reivindicación 8, que comprende de desde un 10 hasta un 150% en peso, preferentemente desde un 20 hasta un 80% en peso, del material de relleno de la reivindicación 3, basándose en el peso seco del aglutinante inorgánico.
- 10.- La formulación de la reivindicación 8 o 9, en donde el aglutinante inorgánico se selecciona de cemento, yeso y/o un aglutinante de geopolímero.
- 40 11.- Uso del material de relleno de la reivindicación 3 en aplicaciones acústicas, aplicaciones de aislamiento térmico, masas autonivelantes, morteros de reparación, hormigón ligero, hormigón resistente a congelación y descongelación, revestimientos aislantes y/o amortiguadores de sonido y vibración.
- 12.- Uso del material de relleno de la reivindicación 3 en el desarrollo, explotación y/o finalización de depósitos subterráneos de petróleo mineral y gas natural y en perforaciones profundas.
- 45 13.- Uso de acuerdo con la reivindicación 12 en cementación de barrenos y/o lodos de perforación.
- 14.- Uso de la formulación de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10 en el desarrollo, explotación y/o finalización de depósitos subterráneos de petróleo mineral y gas natural y en perforaciones profundas.

15.- Uso de acuerdo con la reivindicación 14 en cementación de barrenos y/o lodos de perforación.

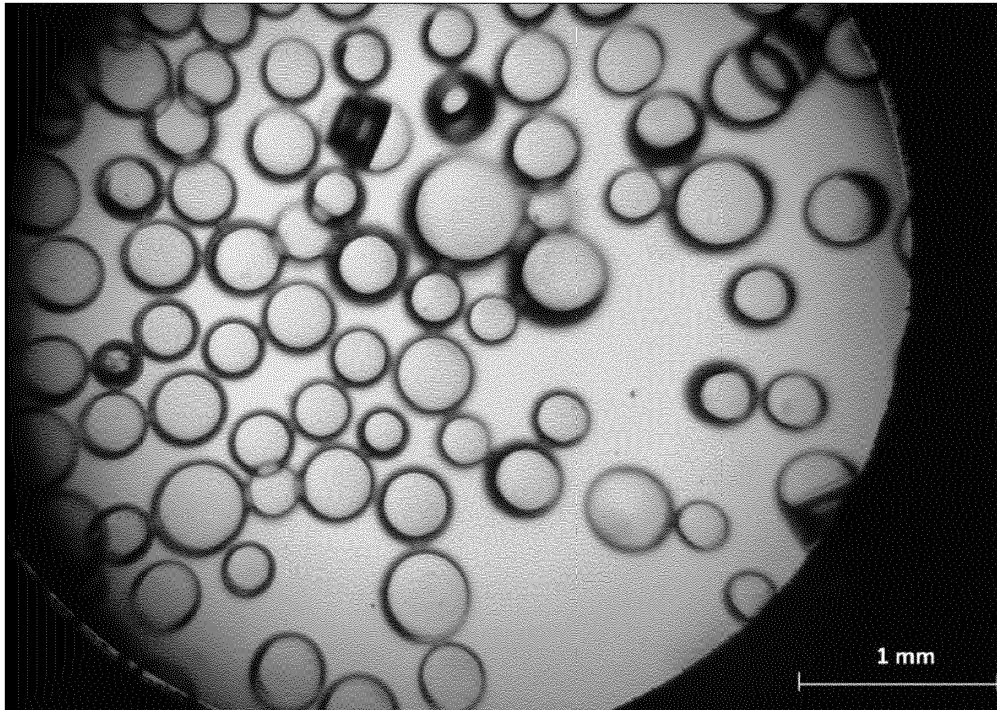
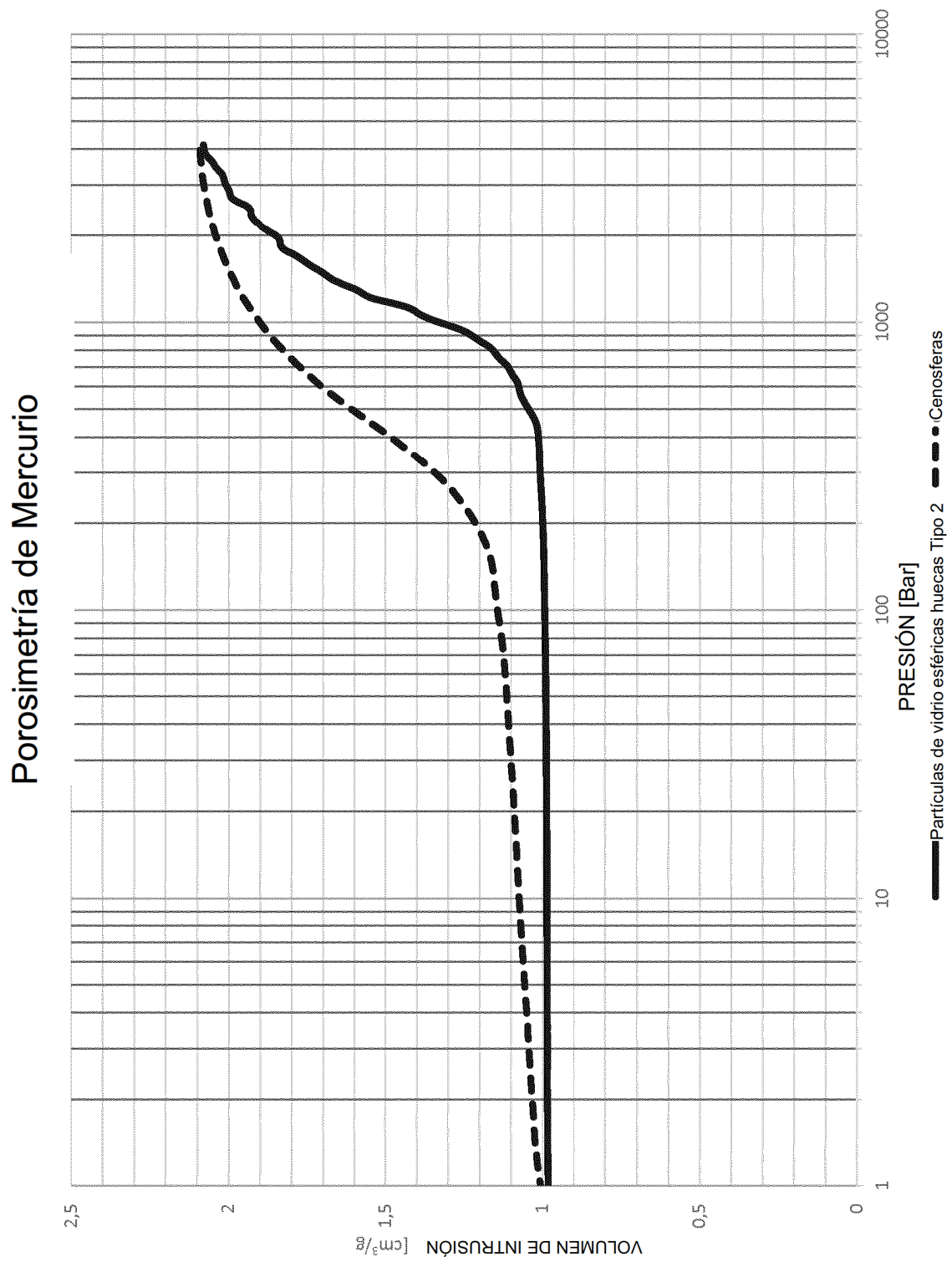


Fig. 1



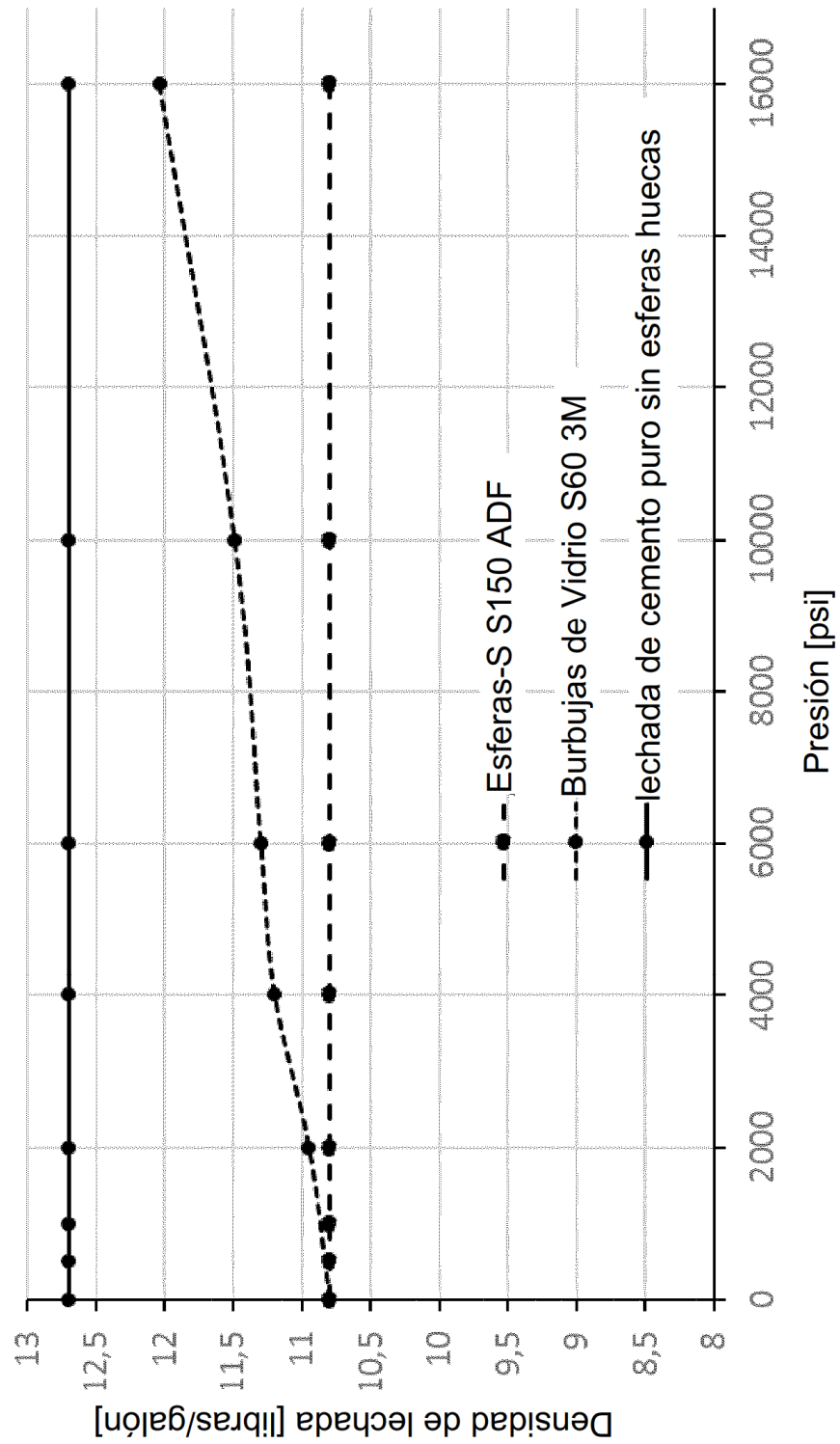


Fig. 3

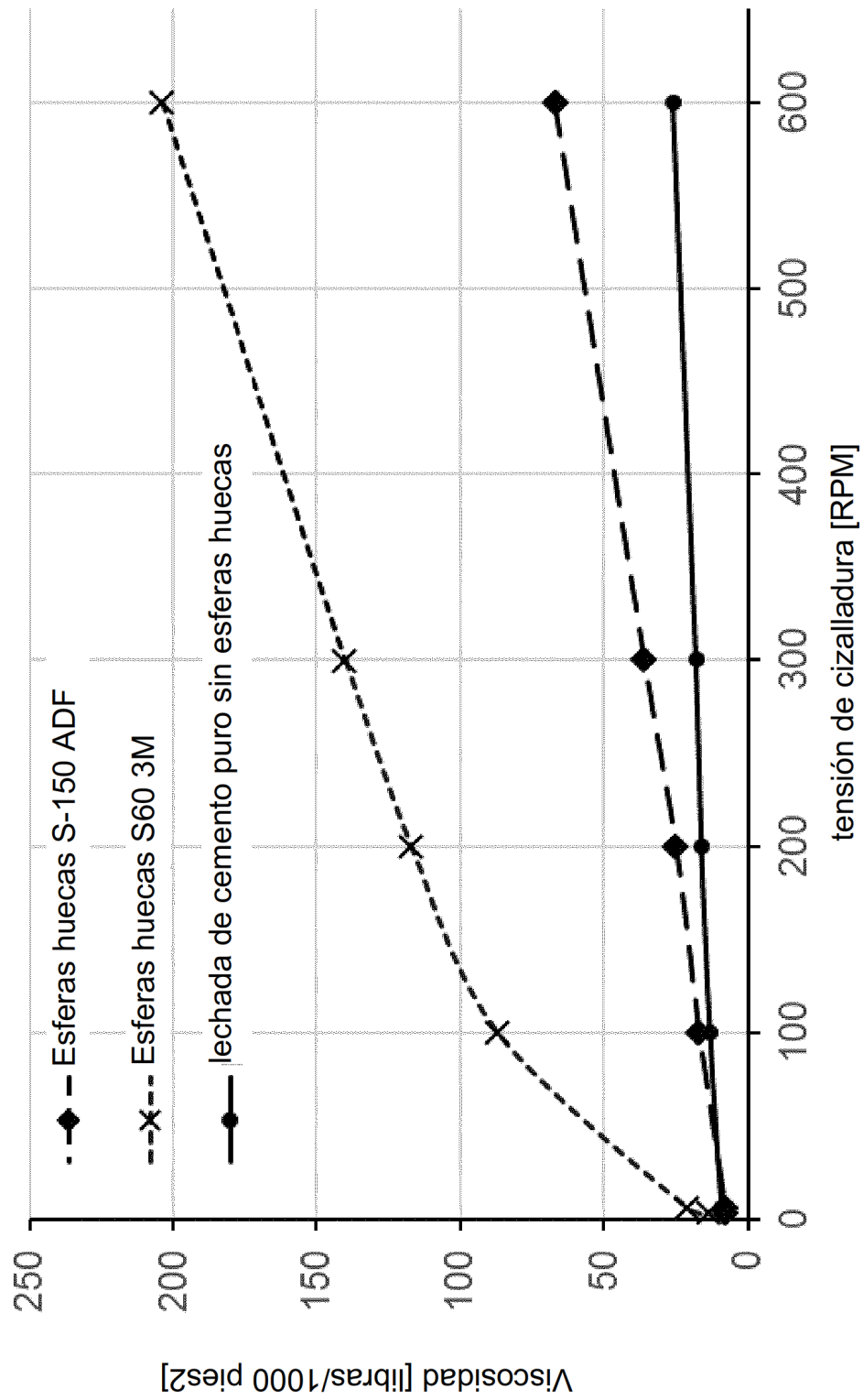


Fig. 4