



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 306 041**

51 Int. Cl.:
C04B 24/24 (2006.01)
C09K 8/467 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05290210 .3**
86 Fecha de presentación : **31.01.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1686101**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.08.2006**

54 Título: **Cemento retardante.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73 Titular/es: **RHODIA CHIMIE**
26 quai Alphonse Le Gallo
92100 Boulogne Billancourt, FR

72 Inventor/es: **Deblock, Elise**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 306 041 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).

ES 2 306 041 T3

DESCRIPCIÓN

Cemento retardante.

5 La presente invención se refiere a una composición que comprende por lo menos un aglomerante hidráulico, agua y por lo menos un alquilenfosfonato de polioxialquilenamina como aditivo retardante.

10 La composición se emplea en particular, en los campos de la construcción e ingeniería civil. La invención se refiere también a las técnicas para el perforado de pozos de petróleo, gas, agua, geotérmicos o similares, o más específicamente para composiciones de cementación muy particularmente adecuadas para el cementado de áreas que pueden ser sometidas a esfuerzos dinámicos extremos.

15 Cualesquiera que sean los campos de aplicación, las composiciones de cemento y los materiales endurecidos resultantes tienen que tener respectivamente propiedades reológicas y propiedades mecánicas apropiadas. Esta es la causa de que las composiciones comprenden no solamente un material aglomerante, cuya reacción con el agua da un producto endurecido, sino también varios aditivos, el papel de los cuales es el de mejorar varias características mecánicas y/o reológicas, durante el procesado y el proceso de fraguado y opcionalmente después del mismo.

20 La presente invención se refiere en particular al control del fraguado de las lechadas de cemento, en particular las lechadas de cemento empleadas en los pozos de perforación en el área de los campos petrolíferos.

25 Después de la operación de perforado, las paredes de los pozos de perforación necesitan ser consolidadas. Esto se hace introduciendo un revestimiento como un forro, o una tubería helicoidal, en el pozo. A continuación, se coloca un determinado volumen de lechada acuosa de un cemento hidráulico, en el espacio anular que queda entre la pared del pozo y la parte externa de la tubería. El cemento se solidifica formándose una funda anular de cemento endurecido. El objetivo de la funda incluye la formación de un soporte físico y el posicionamiento de la tubería en la perforación. También, el de prevenir el paso indeseado de fluidos y/o sólidos finos y/o gases dentro de, o a partir de, localizaciones indeseadas en la formación del pozo de perforación.

30 La lechada de cemento se prepara habitualmente fuera del pozo mezclando el cemento hidráulico con agua y otros aditivos. La lechada de cemento se inyecta a continuación dentro del pozo y se posiciona contra la pared que hay que consolidar.

35 El control del tiempo de fraguado es crítico. Habitualmente, se necesita un tiempo rápido de fraguado con el fin de consolidar tan rápidamente como sea posible el pozo y minimizar el tiempo de paro de la operación de perforado. Al mismo tiempo, la preparación de la lechada de cemento se realiza generalmente fuera del pozo. Por lo tanto, la lechada de cemento tiene que mantenerse líquida hasta que está correctamente colocada sobre las paredes.

40 El tiempo de fraguado puede controlarse mediante el empleo de aceleradores o retardantes. Para los cementos tipo Portland, las soluciones fuertemente alcalinas de silicatos o aluminatos se emplean típicamente como aceleradores. También, los lignosulfatos, ácidos hidrocarboxílicos tales como el ácido cítrico, ácido glucónico, polisacáridos o productos organofosfonatos se emplean típicamente como retardantes.

45 El documento WO 99/44962 describe un sistema retardante para el cemento para pozos de un campo petrolífero, que comprende una sal o derivado de etilendiamina tetra (metileno) del ácido fosfónico, un fosfato y opcionalmente otros retardantes.

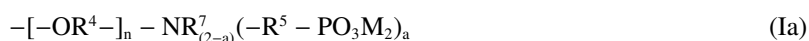
50 El documento WO 99/33763 describe el empleo del ácido polioxietilénfosfónico como retardante para un cemento rico en alúmina, en particular, para temperaturas del orden de los 40°C.

La patente EP 0 177 308 describe un aditivo retardante para composiciones de cementación que comprende un derivado de aminometilénfosfonato con uno o más grupos aminometilénfosfonato unidos a un grupo núcleo hidrofílico, como por ejemplo, una amina, una alquil amina, un carboxilo, un oxígeno o un grupo alcohol.

55 En la práctica, la elección de un retardante está fuertemente relacionada con las temperaturas implicadas dentro del pozo y con los otros aditivos que forman parte de la composición de la lechada. Desafortunadamente, la mayor parte de los retardantes son eficaces dentro de un estrecho margen de temperaturas y tienen una importante sensibilidad en función de su concentración, operación y muy específica para cada formulación de la lechada.

60 La presente invención se refiere en particular a una composición que comprende un aglomerante hidráulico, agua y un alquilenfosfonato de polioxialquilenamina como aditivo retardante.

65 De acuerdo con una versión preferida, el alquilenfosfonato de polioxialquilenamina comprende por lo menos un grupo de fórmula general (Ia):

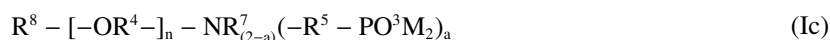


ES 2 306 041 T3

en donde

- a es un número promedio desde más de 0 hasta 2;
- R⁴ y R⁵, iguales o diferentes, son grupos alquilenos;
- R⁷ es hidrógeno o un grupo alquilo;
- M es hidrógeno o un catión monovalente; y
- n es un número promedio de 1 a 50.

De preferencia, el alquilenfosfonato de polioxialquilamina tiene una de las fórmulas generales siguientes (Ib) o (Ic):



en donde:

- a, igual o diferente, es un número promedio desde más de 0 hasta 2;
- R³ a R⁵, iguales o diferentes, son grupos alquilenos;
- R⁷ es hidrógeno o un grupo alquilo;
- R⁸ es un grupo alquilo, de preferencia un grupo metilo;
- M es hidrógeno o un catión monovalente; y
- n es un número promedio de 1 a 50.

El grupo $-[OR^4]_n-$ puede tener en particular la fórmula



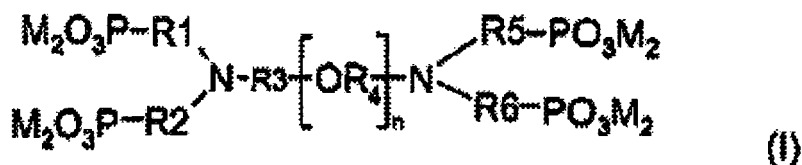
- $[O-CHR^a-CHR^b]_n-$ en donde R^a y R^b son H ó un grupo metilo, con la condición de que uno sea H y el otro sea metilo;

- unidades al azar o dispuestas en bloque $-[O-CH_2-CH_2]_{n'}$ - y $-[O-CHR^a-CHR^b]_{n''}$ -; en donde n' + n'' = n

- como p. ej., el bloque $-[O-CHR^a-CHR^b]_{n'''}-[O-CH_2-CH_2]_{n''}-[O-CHR^a-CHR^b]_{n''''}$ - en donde n' + n'' + n''' = n

- siendo n', n'', n''' números promedio.

Particularmente preferido es un alquilenfosfonato de polioxialquilenamina, de acuerdo con la fórmula general (I):



en donde:

- R¹ a R⁶ iguales o diferentes, son grupos alquilenos o un enlace;
- M es un catión metálico monovalente, amonio o hidrógeno; y
- n es un número promedio de 1 a 50.

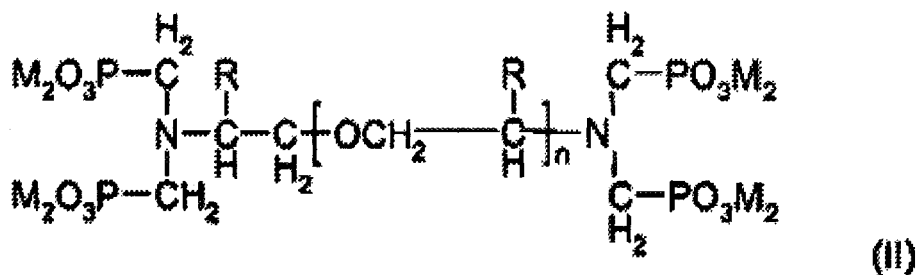
ES 2 306 041 T3

Se prefieren particularmente aquellos alquilenfosfonatos de polioxialquilenamina de fórmula general (I) (Ia) (Ib) (Ic), en donde:

- uno o más R¹, R², R⁵ y R⁶ son metileno;

- R³ y/o R⁴ es etileno y/o propileno.

Otro alquilenfosfonato de polioxialquilenamina preferido tiene la fórmula general (II):



en donde:

M es como se ha definido más arriba, de preferencia un ión metal alcalino o amonio, en particular, M puede ser Na⁺ ó NH₄⁺;

n es como se ha definido más arriba, de preferencia, de 1 a 20, y en particular de 2 a 8; y

R, igual o diferente, es H ó un grupo metilo.

La composición comprende de preferencia, de 0,001 a 0,05 gms de alquilenfosfonato de polioxialquilenamina activo.

La composición puede además comprender un agente de control de pérdida de fluido. Un agente apropiado de control de pérdida de fluido es un agente formador de película, de preferencia, un polímero formador de película, como por ejemplo, un polímero de látex, por ejemplo, un polivinilalcohol.

La composición puede comprender además por lo menos un aditivo escogido entre dispersantes, anticongelantes, retenedores de agua, aceleradores o retardantes del fraguado, o agentes para el control de la espuma.

La composición puede incluir además, otros compuestos o partículas, principalmente en forma de partículas sólidas huecas o no huecas.

Dicha composición puede tener, de preferencia, una densidad de 0,9 g/cm³ a 1,3 g/cm³ y un ratio entre el volumen de la fracción de líquido y la fracción de sólido, del 38% al 50%.

La composición es además, de preferencia, un fluido para pozos de cementación para la extracción de petróleo y/o gas.

En una composición preferida, el aglomerante hidráulico es un cemento, en particular, un cemento Portland. Dichas composiciones tienen de preferencia un ratio W/C de 0,3 a 0,45.

La invención proporciona además, el empleo de un fosfonato de polioxialquilenamina como un aditivo retardante en una composición que comprende por lo menos un aglomerante hidráulico y agua.

El empleo, de acuerdo con la invención es particularmente interesante en el campo de la construcción e ingeniería civil, o para pozos de cementación para la extracción de petróleo y/o gas.

De preferencia, el alquilenfosfonato de polioxialquilenamina se añade a la composición que comprende por lo menos un aglomerante hidráulico y agua en forma de una solución acuosa.

El empleo de estos aditivos es efectivo a temperaturas bajas/medias, principalmente entre 40 y 140°C, y es compatible con otros aditivos habitualmente empleados en la formulación de la suspensión como por ejemplo un polivinilalcohol reticulado (PVA). Además, estos aditivos retardantes no parecen afectar la reología de la suspensión. Final-

ES 2 306 041 T3

mente, empleando estos aditivos retardantes, se necesita menos cantidad de aditivos que con los aditivos comerciales para obtener la misma eficacia.

5 Otras ventajas y características de la invención aparecerán con más evidente claridad mediante la lectura de la detallada descripción que sigue a continuación.

De la manera en que se han empleado más arriba, y a través de la descripción de la invención, se entenderá que los siguientes términos, a no ser que se indique otra cosa, tienen los siguientes significados:

10 “Ratio W/C” significa el ratio de masa entre el agua y el cemento en una composición de cementación.

“Alquilo” significa un grupo hidrocarburo alifático que puede ser de cadena lineal o ramificada, el cual tiene de 1 a 20 átomos de carbono en la cadena. Los grupos alquilo preferidos tienen de 1 a 12 átomos de carbono en la cadena. “Ramificado” significa que uno o más grupos alquilo inferior tales como el metilo, etilo o propilo están unidos a una cadena de alquilo lineal. “Alquilo inferior” significa aproximadamente de 1 a 4 átomos de carbono en la cadena que puede ser lineal o ramificada. El alquilo puede estar substituido con uno o más “ substituyentes del grupo alquilo” los cuales pueden ser iguales o diferentes, e incluyen halo, cicloalquilo, hidroxilo, alcoxilo, amino, acilamino, aroil-amino, carboxilo, alcocarbonilo. A título de ejemplo pueden citarse entre los grupos alquilo por ejemplo, metilo, trifluorometilo, ciclopropilmetilo, ciclopentilmetilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *t*-butilo, *n*-pentilo, 3-pentilo.

“Alquileno” significa una cadena de hidrocarburo bivalente lineal o ramificado, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Los grupos alquileno preferidos son los grupos alquileno inferiores que tienen de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono. Como ejemplos de grupos alquileno, pueden citarse el metileno, etileno, propileno e *i*-propileno.

Los aditivos de alquilenfosfonato de polioxialquilenamina pueden prepararse de una forma convencional en la especialidad.

30 Una ruta de acceso versátil y particularmente fácil para la obtención de estos compuestos viene dada por la fosfonoalquilación de las polioxialquilenaminas. Las polioxialquilenaminas son ya conocidas y algunas pueden adquirirse con el nombre comercial de JEFFAMINE®.

Ciertos compuestos de la familia de las polioxialquilenaminas contienen grupos amino primarios unidos al extremo de una estructura de poliéter. Son por lo tanto “poliéter aminas”. Hay varias familias de polioxialquilenaminas, que difieren en la estructura del polialquileno, y/o el número de grupos amina.

La estructura del poliéter se basa o bien sobre el óxido de propileno (PO), óxido de etileno (EO), ó bien sobre la mezcla EO/PO, ó bloques de EO y PO, siendo el óxido de propileno (PO) el preferido.

40 Las polioxialquilenaminas pueden tener uno, dos o tres grupos amino. Se prefieren los que tienen dos grupos amino terminales.

La fosfonoalquilación puede efectuarse convenientemente por reacción con ácido fosfórico y aldehído en medio ácido.

La reacción tiene lugar generalmente con suavidad, rápida y completamente, para dar el correspondiente alquilenfosfonato.

50 Probables impurezas en el producto están constituidas por pequeñas cantidades de ácido fosfónico sin reaccionar, ácido fosfórico y trazas de ácido clorhídrico. Los tres estarán presentes en forma de sus sales de sodio parcialmente neutralizadas en el producto final. El producto puede emplearse tal cual sin posterior purificación.

55 Aditivos particularmente preferidos son los metilfosfonatos de polioxialquilenamina. Estos pueden obtenerse por reacción de un compuesto de polioxialquilenaminas con ácido fosfórico y formaldehído en condiciones ácidas.

El aditivo puede emplearse en forma de ácido libre o como una sal parcial o total de metal alcalino, metal alcalinotérreo o sal de amonio, como por ejemplo, la sal de sodio, potasio o amonio.

60 De preferencia, las sales de metal alcalino son las sales de sodio o potasio. Con respecto a las sales de amonio, son del tipo NR_4^+ , en donde los radicales R, los cuales son iguales o diferentes, representan de preferencia, átomos de hidrógeno o grupos alquilo.

65 La composición empleada de acuerdo con la invención comprende por lo menos un aglomerante hidráulico. Puede emplearse cualquier compuesto convencional capaz de reaccionar y endurecer cuando está en presencia de agua.

ES 2 306 041 T3

Así, compuestos a base de silicio, aluminio, calcio, oxígeno y/o azufre, pueden ser adecuados para la aplicación de la invención. Por ejemplo, los compuestos basados sobre el silicato de calcio (cemento Portland), sobre puzolana o sobre yeso, siendo los preferidos, los aglomerantes hidráulicos basados sobre fosfatos y los aglomerantes hidráulicos basados sobre silicato de calcio. De manera similar, no sería apartarse del ámbito de la presente invención, si se emplearan aglomerantes hidráulicos del tipo fósforo/magnesio.

De acuerdo con una versión de la invención, la composición está constituida por 100 partes en peso del aglomerante hidráulico, el aditivo está presente entre 0,01 y 15 partes en peso, más particularmente entre 0,05 y 10 partes en peso, de preferencia entre 0,1 y 8 partes en peso, y todavía con más preferencia, entre 0,5 y 5 partes en peso.

Debe hacerse notar que la composición de acuerdo con la invención, puede comprender además, aditivos que son convencionales en la especialidad, por ejemplo retardantes o aceleradores del fraguado, dispersantes, agentes antiespumantes, despumadores, modificadores de la viscosidad, espesantes, oclusionadores de aire, agentes que evitan la migración de gases, y similares.

Habitualmente, el contenido total de estos aditivos cuando están presentes, no sobrepasa el 40% en peso del aglomerante hidráulico.

Además, la composición de acuerdo con la presente invención, puede contener cargas. Debe mencionarse como ejemplos no limitantes de cargas inorgánicas adecuadas para ser empleadas, el carbonato de calcio, polvo de cenizas, sílice, sílice de recuperación de humos, arcillas (caolín, metacaolín, bentonita, sepiolita, wollastonita), mica, feldespato, silicato, vidrio, dióxido de titanio, aluminio o magnesio.

El tamaño principal de las cargas inorgánicas es ventajosamente inferior o igual a $120\ \mu\text{m}$, de preferencia inferior o igual a $80\ \mu\text{m}$.

El contenido de cargas en el cemento, cuando están presentes, varía de acuerdo con las subsiguientes aplicaciones para las cuales se destina el cemento. Similarmente, según se desee convertir el cemento en más denso o más ligero, pueden emplearse cargas inorgánicas u orgánicas.

De nuevo, sin pretender limitarse a ello, el contenido de cargas representa como máximo el mismo peso que el aglomerante hidráulico.

Con respecto al contenido en agua de la composición de acuerdo con la invención, puede determinarse fácilmente por una persona experta en la técnica. Depende entre otros, de las características de reología y densidad deseadas para la composición.

La composición puede prepararse por cualesquiera medios convencionales en la especialidad. Generalmente, el aglomerante, el agua, el retardante, opcionalmente el surfactante y opcionalmente los aditivos convencionales, entran en contacto entre sí, mediante agitación.

La preparación de una previa mezcla de los aditivos, como por ejemplo, una solución acuosa, antes de ser introducida en la composición de acuerdo con la invención, puede ser ventajosa.

El mezclado de los varios componentes constituyentes se efectúa de una manera convencional. Puede efectuarse en particular, un amasado y si es necesario, una desaglomeración.

La operación de mezclado se efectúa generalmente a temperatura ambiente.

Una vez finalizada la operación de puesta en contacto, la composición puede obtenerse, entre otros, mediante formación de una lechada, colada, extrusión o pulverización.

El material consolidado obtenido después de que la composición ha endurecido puede, por ejemplo, emplearse en el campo de la extracción de petróleo o gas o alternativamente en la construcción e ingeniería civil.

La composición de acuerdo con la invención y el material obtenido después del endurecimiento puede emplearse muy particularmente en el campo de la perforación de pozos para la extracción de petróleo y/o gas. El término "fluidos de cementación" se utiliza a menudo. Dichos fluidos o composiciones se describen a continuación con más detalle.

Las composiciones adecuadas para el campo de la perforación de pozos para la extracción de petróleo y/o gas, son ya conocidas. Dichas composiciones se describen, por ejemplo, en el documento EP 0 621 247 y el documento WO 01/09056. Contienen un aglomerante hidráulico y generalmente otros componentes. El aglomerante hidráulico es de preferencia un cemento como por ejemplo, el cemento Portland. Otros aglomerantes ya han sido mencionados más arriba.

ES 2 306 041 T3

La invención se describe con más claridad a partir de los siguientes ejemplos que se presentan solamente como ilustración y no deben considerarse como limitantes del ámbito de la invención.

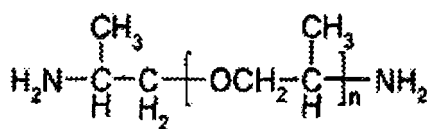
5 Ejemplos

A no ser que se diga otra cosa, las proporciones están indicadas en galones por saco de cemento (gps).

10 Ejemplo 1

Preparación del aditivo A

Una carga de 145,2 g de ácido fosforoso y 109,6 g (36%) de ácido clorhídrico se introdujo en un reactor vitrificado. Se añadieron 102,9 g de poli(oxipropileno)diamina (Jeffamine® D230 de Huntsman) de acuerdo con la fórmula:



en donde $n = 2,6$;

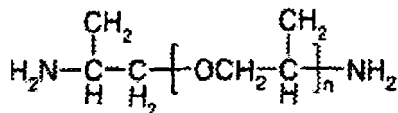
a una velocidad controlada de 1 ml minuto⁻¹. A continuación se calentó la muestra a reflujo y se añadió una solución de 108,9 g de formaldehído al 50% a una velocidad controlada de 2 ml minuto⁻¹. Se separó el exceso de agua, ácido clorhídrico y metanol (a partir del formaldehído), por destilación al vacío. La solución restante se enfrió y neutralizó a la especificación deseada de pH 4, con solución de hidróxido de sodio.

El producto obtenido es una solución clara de color amarillo paja con un 31% de contenido activo. El producto puede emplearse sin posterior purificación.

40 Ejemplo 2

Preparación del aditivo B

Una carga de 114 g de ácido fosforoso y 86 g (36%) de ácido clorhídrico se cargó en un reactor vitrificado. A esta mezcla, se añadieron 139 g de poli(oxipropileno)diamina (Jeffamine® D400 de Huntsman) de fórmula:



en donde $n = 6,1$;

a una velocidad controlada de 1 ml minuto⁻¹. La mezcla se calentó a continuación a reflujo y se añadió una solución de 85,2 g de formaldehído al 50% a una velocidad controlada de 2 ml minuto⁻¹. Se separó el exceso de agua, ácido clorhídrico y cualquier metanol (a partir del formaldehído), por destilación al vacío. La solución restante se enfrió y neutralizó a la especificación deseada de pH 4 con solución de hidróxido de sodio.

El producto obtenido es una solución clara de color ámbar pálido con un 56% de contenido activo. El producto puede emplearse sin posterior purificación.

ES 2 306 041 T3

Ejemplos 3 a 11

Se preparó una suspensión de cemento de acuerdo con la composición general resumida en la página 1, como sigue, con concentraciones de aditivo que varían de 0 a 4,5 ml/kg (0 a 0,05 gps) como se especifica en la tabla 2.

Previamente, la sílice cristalina (de Schlumberger) se dispersó en agua empleando un mezclador Chandler (modelo Constant Speed Mixer 3060 - Hilton) durante 5 minutos a 3000 rpm. Los otros aditivos se añadieron a continuación sin agitación y la mezcla se homogeneizó durante unos pocos segundos a 3000 rpm.

La suspensión de cemento se preparó de acuerdo con la norma API (sección 5, práctica recomendada 10B). El cemento se añadió a la mezcla del total de componentes líquidos mezclando durante 25 segundos a 3000 rpm y de nuevo durante 35 segundos a 12000 rpm para homogeneizar el total de componentes del cemento.

TABLA 1

Composición de la lechada de cemento

	Función	En [g]	En [ml/kg] (gps)
Cemento Portland (Cemento API Oilwell Class G de Dyckerhoff)	consolidación	806,3 g	W/C = 0,42
Agua		341,7 g	
Polipropilenglicol	Antiespumante	5,03 g	<u>5,58</u> (0,062)
Sílice cristalina (CAS 14808-60-7)	Anti fraguado	1,61 g	<u>0,18</u> (0,002)
Aditivo (contenido activo)	Retardante	0 a 1,7 g	<u>0 a 4,5</u> (0 a 0,05)

Con el fin de servir como referencia, se prepararon las mismas composiciones de cemento, una vez con retardante (ejemplo 3), y otras con diferentes dosificaciones de un aditivo clásico sulfonato de polinaftaleno (ejemplo 4 a 6) conteniendo lignosulfonato de calcio y lignosulfonato de sodio (contenido activo 52%), al que llamaremos "REF" de aquí en adelante.

TABLA 2

EJEMPLO	Aditivo	Concentración [ml/kg] (gps activo)	Tiempo de fraguado (h)
Ex. 3	---	---	2,5
Ex. 4	REF	0,45 (0,005)	3,0
Ex. 5	REF	0,68 (0,0075)	3,4
Ex. 6	REF	4,5 (0,05)	25
Ex. 7	A	0,23 (0,0025)	4,6
Ex. 8	A	0,45 (0,005)	8,6
Ex. 9	A	0,9 (0,01)	36
Ex. 10	B	0,21 (0,0023)	8,7
Ex. 11	B	0,41(0,005)	36

Las propiedades reológicas y los tiempos de fraguado de las composiciones de cemento se determinaron y compararon con aquellas preparadas con un retardante clásico y preparadas sin aditivo.

a. Tiempo de fraguado

Los tiempos de fraguado se midieron efectuando un seguimiento de la solidificación de la lechada de cemento, la cual es un proceso exotérmico. Por consiguiente, un aumento de la temperatura es una indicación del tiempo necesario para que el cemento se solidifique. El tiempo de fraguado se midió de acuerdo con el siguiente protocolo:

Se introdujeron 50 ml de lechada de cemento en un baño a 80°C equipado con un termopar (Hanna HI 92704C). La temperatura de la lechada se midió cada 2 minutos. El tiempo de fraguado se sacó de los datos como sigue. El tiempo de fraguado se toma como el tiempo en el que se alcanza la temperatura más alta durante la inmersión de la lechada de cemento en el baño.

Las diferentes composiciones ensayadas y sus respectivos tiempos de fraguado están resumidos en la tabla 2.

b. Perfil reológico

Además, se midió la viscosidad de la lechada de cemento con el tiempo (perfil reológico), para diferentes composiciones.

El perfil reológico de las composiciones de cemento se midió después de acondicionar a 80°C. La viscosidad se midió a 80°C sobre un viscosímetro rotacional (reómetro Chan 35).

La muestra se coloca entre dos cilindros concéntricos, uno de los cuales está girando a una velocidad constante de rotación. Las lecturas iniciales del dial del instrumento se tomaron 10 segundos después de agitación continua a la velocidad más baja. Todas las lecturas restantes se tomaron primeramente en orden ascendente, y a continuación en orden descendente, después de una rotación continua de 10 segundos a cada velocidad. Los resultados se expresaron empleando un modelo Bingham:

$$PV = \theta 600 - \theta 300 \text{ (cP)}$$

$$Ty = \theta 300 - PV \text{ (1b/100 f2)}$$

ES 2 306 041 T3

c. Fuerza del gel

Finalmente se midió la fuerza del gel, como está indicado en la norma API sect 10B 12.7.1. Los resultados están resumidos en la siguiente tabla 3.

TABLA 3

EJEMPLO	Aditivo	PV (cps)	Ty [Pa] (lb/100 ft²)	Gel 0
Ex. 3	---	38	<u>45,5</u> (95)	150
Ex. 7	A	35	<u>46,9</u> (98)	130
Ex. 9	A	26	<u>42,1</u> (88)	130
Ex. 10	B	42	<u>45,0</u> (94)	120
Ex. 11	B	52	<u>41,2</u> (86)	130

Se desprende de los resultados que, para un tiempo de fraguado determinado, el perfil reológico obtenido con un aditivo de acuerdo con la invención es similar al de uno obtenido sin aditivo.

Por consiguiente, el empleo de los aditivos descritos permite un mejor tiempo de control para una dosificación idéntica de retardante si se compara con los retardantes comerciales. Por consiguiente una concentración más pequeña de aditivo permite un control del tiempo equivalente.

También, el perfil reológico con un aditivo de acuerdo con la invención, no es alterado por un cambio en la concentración del aditivo: con los aditivos descritos, el control del tiempo de fraguado no interfiere con el control de la reología. Por consiguiente los aditivos descritos proporcionan la flexibilidad para controlar independientemente, diferentes propiedades.

Ejemplos 12 a 18

Preparación de una lechada de cemento

Se preparó una lechada de cemento de acuerdo con la composición resumida en la tabla 4 siguiente, con concentraciones de aditivo que varían de 0 a 0,9 g (0 a 0,012 gps activo) como se resume en la tabla 5.

Todos los aditivos líquidos (polipropilenglicol, sulfonato de polinaftaleno, alcohol polivinílico reticulado y el aditivo) se mezclaron con el agua durante 10 segundos a 3000 rpm. A continuación se añadió el cemento en 25 segundos a 300 tr/minuto. La mezcla completa se dejó a continuación durante 35 segundos a 12000 rpm, de acuerdo con la norma API (sección 5, práctica API recomendada 10B).

La lechada de cemento se acondicionó a continuación a 80°C durante 20 minutos a 150 rpm, como se describe en la norma API de más arriba.

ES 2 306 041 T3

TABLA 4

Composición de la lechada de cemento

	Función	En g	En [ml/kg] (gps)
Cemento Portland (cemento API Oilwell clase G de Dyckerhoff)	consolidación	781,5 g	W/C = 0,31
Agua		242,3 g	
Polipropilenglicol	Antiespumante	2,1 g	<u>2,43</u> (0,027)
Sulfonato de polinaftaleno CAS 9008-63-	Dispersante	5,2 g	<u>6,0</u> (0,067)
Polivinilalcohol reticulado	Control de filtrado	105,1 g	<u>120,6</u> (1,34)
Aditivo (contenido activo)	Retardante	0 a 0,9 g	<u>0 a 1,1</u> (0 a 0,012)

Con el fin de servir como referencia, se prepararon las mismas composiciones de cemento sin el retardante y con un retardante de sulfonato de polinaftaleno clásico (contenido activo 52%) que contenía ligno sulfonato de calcio y ligno sulfonato de sodio, variando la composición (ejemplos 12 a 14).

Se estudiaron las propiedades reológicas y los tiempos de fraguado de las composiciones de cemento que contenían los aditivos y se compararon con aquellos preparados con un retardante clásico y preparados sin aditivo.

Para la mayoría de composiciones, el tiempo de fraguado se midió como se ha descrito más arriba. Los tiempos de fraguado medidos están resumidos en la tabla 5.

TABLA 5

EJEMPLO	Aditivo	Concentración	Tiempo de fraguado
Ex. 12	REF	0,006	N.D.
Ex. 13	REF	0,012	9,1
Ex. 14	REF	0,012	9,3

ES 2 306 041 T3

Ex. 15	A	0,006	N.D.
Ex. 16	B	0,004	5,3
Ex. 17	B	0,006	12,3
Ex. 18	B	0,006	13,1

Se determinó el perfil reológico de la lechada de cemento después del acondicionado a 80°C, para algunas composiciones como se ha descrito más arriba. Los resultados están resumidos en la tabla 6.

TABLA 6

EJEMPLO	Aditivo	PV (cps)	Ty [Pa] (lb/100 ft ²)	Gel 0
Ex. 12	REF	N.D.	N.D.	N.D.
Ex. 13	REF	43	1,4 (3)	80
Ex. 15	A	39	2,4 (5)	80
Ex. 16	B	33	1,4 (3)	50
Ex. 17	B	33	1,4 (3)	70

De estos resultados, se deduce que con una composición distinta de cemento, el empleo de los aditivos de la invención permite también un mejor tiempo de control a igual concentración del retardante si se compara con el producto de referencia. En verdad, es necesario según la invención la mitad de concentración del aditivo descrito para el control del tiempo equivalente.

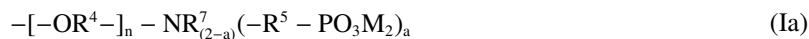
Para un tiempo de fraguado determinado, el perfil reológico obtenido con el aditivo descrito es similar al obtenido con el retardante comercial. Con el aditivo A, el perfil reológico es exactamente el mismo, mientras que se modifica ligeramente con el aditivo B.

También, el perfil reológico con los aditivos descritos no es influenciado por un cambio en la concentración de aditivo: con los aditivos descritos, el control del tiempo de fraguado no interfiere con el control de la reología. Los aditivos descritos proporcionan la flexibilidad suficiente para que sea posible un control independiente, de las propiedades.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un aglomerante hidráulico, agua y un alquilenfosfonato de polioxialquilenamina como un aditivo retardante.

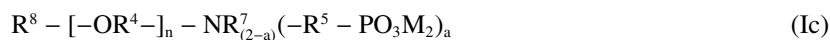
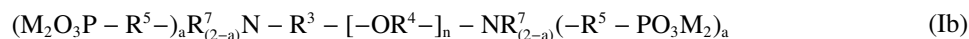
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el alquilenfosfonato de polioxialquilenamina comprende por lo menos un grupo de fórmula general (Ia):



en donde

- a es un número promedio de más de 0 hasta 2;
- R⁴ y R⁵, iguales o diferentes, son grupos alquilenos;
- R⁷ es hidrógeno o un grupo alquilo;
- M es hidrógeno o un catión monovalente; y
- n es un número promedio de 1 a 50.

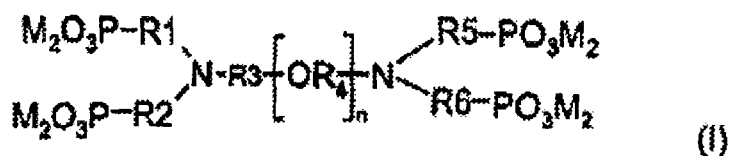
3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde el alquilenfosfonato de polioxialquilenamina tiene una de las siguientes fórmulas generales:



en donde:

- a, igual o diferente, es un número promedio de más de 0 hasta 2;
- R³ a R⁵, iguales o diferentes, son grupos alquilenos;
- R⁷ es hidrógeno o un grupo alquilo;
- R⁸ es un grupo alquilo, de preferencia un grupo metilo;
- M es hidrógeno o un catión monovalente; y
- n es un número promedio de 1 a 50.

4. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el alquilenfosfonato de polioxialquilenamina tiene la fórmula general:



en donde:

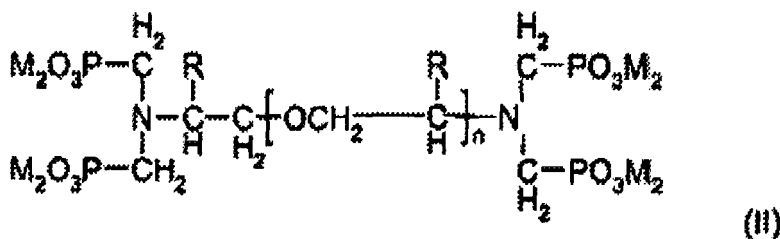
- R¹ a R⁶ iguales o diferentes, son grupos alquilenos o un enlace;
- M es un catión metálico monovalente, amonio o hidrógeno; y
- n es un número promedio de 1 a 50.

ES 2 306 041 T3

5. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde uno o más de R¹, R², R⁵ y R⁶ es metileno.

6. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde R³ y R⁴ es etileno y/o propileno.

7. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el alquilenfosfonato de polioxialquilenamina tiene la fórmula general (II)



en donde:

n y M son como se ha definido en la reivindicación 2; y

R, igual o diferente, es H ó un grupo metilo.

8. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde M es un ión de metal alcalino o amonio.

9. La composición de acuerdo con la reivindicación 8, en donde M es Na⁺ ó NH₄⁺.

10. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde n es 1 a 20.

11. La composición de acuerdo con la reivindicación 10, en donde n es de 2 a 8.

12. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, la cual comprende de 0,001 a 0,05 gms de alquilenfosfonato de polioxialquilenamina activo.

13. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, la cual comprende además un agente de control de pérdida de fluidez.

14. La composición de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el agente de control de pérdida de fluidez es un agente formador de película, de preferencia, un polímero formador de película, como por ejemplo, un polímero de látex, por ejemplo un polivinilalcohol reticulado.

15. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde la composición es un fluido para pozos de cementación para la extracción de petróleo y/o gas.

16. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde el aglomerante hidráulico es un cemento.

17. Composición de acuerdo con la reivindicación 16, en donde el aglomerante hidráulico es un cemento Portland.

18. La composición de acuerdo con las reivindicaciones 16 ó 17, que tiene un ratio W/C de 0,3 a 0,45.

19. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, que comprende además por lo menos un aditivo escogido entre dispersantes, anticongelantes, retenedores de agua, aceleradores o retardantes de fraguado, o agentes para controlar la espuma.

20. Empleo de un alquilenfosfonato de polioxialquilenamina como aditivo retardante en una composición que comprende por lo menos un aglomerante hidráulico y agua.

21. Empleo de acuerdo con la reivindicación 20, en el campo de la construcción e ingeniería civil.

ES 2 306 041 T3

22. Empleo de acuerdo con la reivindicación 20, en un fluido para pozos de cementación para la extracción de petróleo y/o gas.

5 23. Empleo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, en donde el alquilenfosfonato de polioxialquilenamina se añade en forma de una solución acuosa a la composición que comprende por lo menos un aglomerante hidráulico y agua.

10 24. Empleo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, a una temperatura de aproximadamente 40 a 140°C.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65