



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112017026880-9 B1**



**(22) Data do Depósito: 11/05/2016**

**(45) Data de Concessão: 22/02/2022**

---

**(54) Título:** COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DESINTEGRATÁVEIS, ARTIGO, E SEU MÉTODO DE DESINTEGRAÇÃO

**(51) Int.Cl.:** C08K 7/14; C08L 67/00; C08L 67/06; C08G 63/685; C08G 63/91; (...).

**(30) Prioridade Unionista:** 16/06/2015 US US 62/180,098.

**(73) Titular(es):** BAKER HUGHES, A GE COMPANY, LLC.

**(72) Inventor(es):** SUMAN KHATIWADA; YUSHENG YUAN; ANIL SADANA.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2016031846 de 11/05/2016

**(87) Publicação PCT:** WO 2016/204886 de 22/12/2016

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 13/12/2017

**(57) Resumo:** COMPÓSITOS DE POLÍMERO DESINTEGRATÁVEIS PARA FERRAMENTAS DE FUNDO DE POÇO. Um composto de polímero desintegrável compreende: um componente de polímero compreendendo um ou mais dos seguintes: um éster de cianato curado; um poliéster insaturado reticulado; ou uma resina de éster vinílico reticulado; e vidro dissolúvel compreendendo cerca de 55 a cerca de 80% em peso de SiO<sub>2</sub>, 0 a cerca de 35% em peso de Na<sub>2</sub>O, 0 a cerca de 35% em peso de K<sub>2</sub>O, 0 a cerca de 20% em peso de CaO, 0 a cerca de 10% em peso de MgO, desde que a soma dos pesos de Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O seja de cerca de 20% em peso a cerca de 40% em peso, em que cada percentagem em peso é baseada no peso total do vidro dissolúvel.

## **COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DESINTEGRATÁVEIS, ARTIGO, E SEU MÉTODO DE DESINTEGRAÇÃO**

### REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

[0001] Este pedido reivindica o benefício do Pedido US62/180,098, depositado em 16 de junho de 2015, que é aqui incorporado por referência na sua totalidade.

### FUNDAMENTOS

[0002] Construções de fundo de poço incluindo poços de petróleo e gás natural, poços de sequestro de CO<sub>2</sub>, etc. , muitas vezes utilizam componentes ou ferramentas de poço que, devido à sua função, que somente requerem vidas de serviço limitadas que são consideravelmente menores que a vida útil do poço. Após a função do componente ou da ferramenta de serviço estar concluída, ela deve ser removida ou descartada a fim de recuperar o tamanho original do caminho de fluido para usos tais como produção de hidrocarboneto e sequestro de CO<sub>2</sub>. O descarte de componentes ou ferramentas pode ser realizado fresando ou perfurando o componente ou manobrando a ferramenta para fora do poço. Cada um desses geralmente é demorado e caro. A indústria seria receptiva a novos materiais e métodos que removessem um componente ou uma ferramenta de um poço sem tais operações de fresagem e perfuração.

### BREVE DESCRIÇÃO

[0003] As deficiências acima e outras na técnica anterior são superadas, em uma modalidade, por um compósito polimérico desintegrável compreendendo: um componente polimérico compreendendo um ou mais dos seguintes: um éster de cianato curado; um poliéster insaturado reticulado; ou uma resina de éster vinílico reticulado; e vidro dissolúvel compreendendo cerca de 55 a cerca de 80% em peso de SiO<sub>2</sub>, 0 a cerca de 35% em peso de Na<sub>2</sub>O, 0 a cerca de 35% em peso de K<sub>2</sub>O, 0 a cerca de 20% em peso de CaO, 0 a cerca

de 10% em peso de MgO, desde que a soma dos pesos de Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O seja de cerca de 20% em peso a cerca de 40% em peso, em que cada percentagem em peso é baseada no peso total do vidro dissolvível.

[0004] Um artigo compreendendo o compósito marcador também é revelado.

[0005] Um método para desintegrar um artigo de fundo de poço compreende expor o artigo de fundo de poço a um fluido aquoso a uma temperatura de cerca de 25°C a cerca de 300°C.

#### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0006] As descrições a seguir não devem ser consideradas como limitantes de modo algum. Com referência aos desenhos anexos, elementos similares são igualmente numerados:

[0007] A FIG. 1 é uma imagem de uma esfera de compósito polimérico tendo um diâmetro de 2,625 polegadas;

[0008] A FIG. 2 mostra condições de teste de pressão e resultados de teste de pressão na esfera de compósito polimérico da FIG. 1, onde o anular de fundo significa o anular de fundo do acessório de teste, o anular superior significa o anular superior do acessório de teste e, em conjunto, os dois anulares fornecem uma pressão diferencial mantida pela esfera de compósito polimérico; e

[0009] A FIG. 3 é uma imagem de uma esfera de compósito polimérico da FIG. 1 após o teste de pressão.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA

[0010] Aqui são divulgados compósitos poliméricos que podem ser usados em uma ampla variedade de aplicações e ambientes de aplicação, incluindo uso em vários ambientes de furo de poço para fazer ferramentas de fundo de poço seletivamente e controlavelmente descartáveis ou degradáveis ou outros componentes de fundo de poço. Estes compósitos poliméricos incluem um componente polimérico e um componente de vidro dissolvível, em que o componente polimérico

compreende um ou mais dos seguintes: um éster cianato curado; um poliéster insaturado reticulado; ou uma resina de éster vinílico reticulado.

[0011] Os compósitos poliméricos fornecem uma combinação única e vantajosa de alta resistência à tração, alta pressão de colapso e dissolução rápida e controlada em vários fluidos de furo de poço, tal como água, salmoura ou uma solução alcalina a temperaturas elevadas. Por exemplo, os requerentes constataram que formando um compósito polimérico contendo vidro dissolvível, tal como fibra de vidro dissolvível, a resistência à tração do componente polimérico pode ser grandemente aumentada. Vantajosamente, o vidro dissolve em salmoura, água ou uma solução alcalina a temperaturas elevadas. A dissolução do vidro de acordo com a divulgação aumenta o pH do fluido, o que acelera a desintegração ou a dissolução do componente polimérico.

[0012] Em outra modalidade, as ferramentas ou componentes feitos a partir dos compósitos poliméricos são capazes de degradar sua resistência mecânica e, eventualmente, romper sem quaisquer forças mecânicas ou hidráulicas adicionais. Por exemplo, quando contatados com fluidos de furo de poço em temperaturas elevadas, a taxa de corrosão dos compósitos poliméricos pode ser controlada de tal maneira que as ferramentas ou componentes possam manter sua geometria com propriedades mecânicas aceitáveis, mas degradantes até que não sejam mais necessários, em cujo tempo, as ferramentas e componentes podem romper e ser facilmente removidos.

[0013] Como aqui utilizado, o termo "vidro dissolvível" se refere a um material de vidro que tem uma solubilidade em água maior que cerca de 15 gramas/100 mL a 25°C. Em temperaturas elevadas, o vidro dissolvível pode dissolver completamente em um curto período de tempo. Numa modalidade, o vidro como aqui divulgado dissolve em água a 100°C em cerca de 2 a 4 horas.

[0014] O vidro dissolvível compreende cerca de 55 a cerca de 80% em peso de  $\text{SiO}_2$ , 0 a cerca de 35% em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0 a cerca de 35% em peso de  $\text{K}_2\text{O}$ , 0 a cerca de 20% em peso de  $\text{CaO}$  e 0 a cerca de 10% em peso de  $\text{MgO}$ , desde que a soma dos pesos de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  seja de cerca de 20% em peso a cerca de 40% em peso, cerca de 20% em peso a cerca de 35% em peso, ou cerca de 22% em peso a cerca de 33% em peso, em que cada percentagem em peso é baseada no peso total do vidro dissolvível. Numa modalidade, o vidro dissolvível compreende pelo menos um de silicato de sódio ou silicato de potássio. De preferência, o vidro dissolvível compreende silicato de sódio tendo uma fórmula de  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ , em que a porcentagem em peso de  $\text{SiO}_2$  relativa a  $\text{Na}_2\text{O}$  é de cerca de 3,22:1 a cerca de 1:1, cerca de 3,22:1 a cerca de 2,5:1, especificamente cerca de 2:1 a cerca de 1:1.

[0015] Vidro dissolvível pode ser fornecido em várias formas, por exemplo, fibra de vidro contínua; fibra de vidro picada; um tecido de vidro; um tapete de fibra de vidro; uma folha de fibra de vidro; uma trança de fibra de vidro; um roving de fibra de vidro; um produto prepreg de fibra de vidro, um pó de vidro, contas de vidro ou flocos de vidro. As fibras de vidro podem ser tecidas ou não tecidas. Numa modalidade específica, o vidro dissolvível compreende fibras de vidro. Em outra modalidade específica, o vidro dissolvível compreende fibras de vidro contínuas.

[0016] As fibras de vidro dissolvíveis têm uma seção transversal redonda ou plana. Numa modalidade, as fibras de vidro dissolvíveis têm um diâmetro médio de cerca de 5 microns a cerca de 500 microns, especificamente cerca de 25 microns a cerca de 250 microns e, mais especificamente, cerca de 50 microns a cerca de 200 microns. Como aqui utilizado, o diâmetro médio se refere à maior dimensão média da seção transversal das fibras de vidro.

[0017] As fibras de vidro dissolvíveis podem ser utilizadas em

qualquer comprimento adequado, por exemplo, comprimentos de cerca de 0,8 milímetro a cerca de 6 milímetros em fibras picadas curtas, 0,6 centímetros a 5 centímetros em fibras picadas longas. Numa modalidade, as fibras de vidro compreendem fibras de vidro contínuas em formas de fios, roving ou tecido sem uma descontinuidade. As fibras de vidro dissolvíveis podem ser feitas por processos tais como sopro de vapor ou ar, sopro de chama, tração mecânica ou por fusão direta do vidro em um forno seguida por alimentação através de buchas de orifícios finos. As fibras de vidro podem ser coladas ou não coladas. Fibras de vidro coladas são geralmente revestidas em pelo menos uma porção de suas superfícies com uma composição de colagem selecionada para compatibilidade com o material de matriz de polímero. A composição de colagem facilita retirar a umidade e atravessar a umidade do polímero orgânico sobre os fios de fibra e auxilia na obtenção de propriedades físicas selecionadas no compósito.

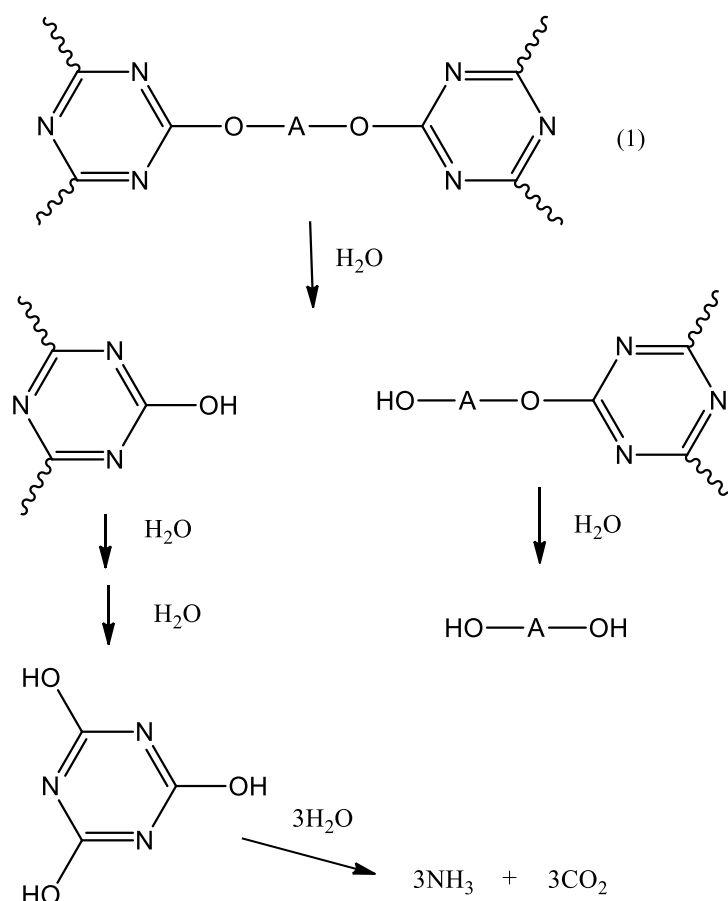
[0018] As fibras de vidro podem estar presentes como fios de vidro. Na preparação das fibras de vidro, uma série de filamentos pode ser formada simultaneamente, opcionalmente colada com o agente de revestimento e, então, enfeixada no que é chamado um fio. Alternativamente o fio propriamente dito pode ser formado de filamentos e, então, opcionalmente colado.

[0019] Os ésteres cianato são compostos geralmente baseados em um fenol ou um derivado de novolac, no quais o átomo de hidrogênio do grupo OH fenólico é substituído por um grupo cianeto (-OCN). Os ésteres cianato adequados incluem aqueles descritos na Patente US 6.245.841 e EP 0396383. Numa modalidade, os ésteres cianato são baseados em resorcinol, p,p'-di-hidroxidifenil, o,p'-di-hidroxidifenilmetano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), tetrametilbisfenol F, hexafluorobisfenol A, bisfenol E, bisfenol M, dicitlopentadienil bisfenol, o,p'-di-hidroxidifenilmetano, p,p'-di-

hidroxidifenilpropano, p,p'-di-hidroxidifenil sulfona, sulfeto de p,p'-di-hidroxidifenil, óxido de p,p'-di-hidroxidifenil, 4,4'-metilenobis(2,6-dimetil fenol), p,p',p-tri-hidroxi trifenil etano, resinas de di-hidroxinaftaleno e novolac as quais contêm mais de 2 frações de fenol por molécula ou uma combinação dos mesmos.

[0020] Os ésteres cianato podem ser curados e pós-curados por aquecimento, ou sozinhos ou na presença de um catalisador. A cura normalmente ocorre por ciclotrimerização (um processo de adição) de três grupos CN para formar redes tridimensionais compreendendo anéis de triazina. O teor de éster cianato residual pode ser determinado quantitativamente por métodos conhecidos na técnica, por exemplo, por análise de infravermelho ou por "calor de reação residual" utilizando um calorímetro de varredura diferencial.

[0021] Os compósitos poliméricos contêm um éster cianato curado. Como aqui utilizado, um "éster cianato curado" significa que os monômeros de éster cianato são curados até pelo menos cerca de 70 por cento, pelo menos cerca de 80 por cento, pelo menos cerca de 85 por cento, ou pelo menos cerca de 90 por cento dos grupos funcionais cianato serem ciclotrimerizados. A reação de cura pode ser conduzida a cerca de 150°F a cerca de 600°F ou cerca de 200°F a cerca de 500°F. Se um catalisador estiver presente, a temperatura de cura pode ser mais baixa. Os catalisadores de cura adequados incluem um catalisador de hidrogênio ativo ou complexos de metal de transição de cobalto, cobre, manganês e zinco. Vantajosamente, os ésteres cianato curados são controlavelmente degradáveis em água ou salmoura a temperaturas elevadas. Sem pretender ficar ligado pela teoria, acredita-se que a degradação do éster cianato curado ocorre através de reações de hidrólise como ilustrado no Esquema 1:



Esquema 1

(Ver Kasehagen, Leo J., et al. "Hydrolysis and blistering of cyanate ester networks." *Journal of applied polymer science* 64.1 (1997):107-113)

[0022] No Esquema 1, A é uma fração aromática. Conforme mostrado no esquema ilustrativo, o éster cianato curado (1) sofre reações de hidrólise eventualmente produzindo amônia e um bisfenol HO-A-OH. A taxa de dissolução do éster cianato curado pode ser controlada pela temperatura da água, salmoura ou uma solução alcalina. Por exemplo, um éster cianato curado exemplar pode dissolver completamente em salmoura de KCl a 3% a 350°F dentro de 3 dias, embora o mesmo éster cianato mostre apenas delaminação a 300°F quando exposto à mesma solução de salmoura durante a mesma quantidade de tempo. E quando o mesmo éster cianato é exposto à mesma solução a 250°F por três dias, não são observados efeitos.

[0023] Os poliésteres insaturados usados nos compósitos

poliméricos são obtidos condensando álcool poli-hídrico com pelo menos um ácido policarboxílico e/ou anidrido de ácido policarboxílico para formar um produto de condensação, então, dissolvendo o produto de condensação num monômero insaturado de vinil. Poliésteres insaturados são conhecidos e poliésteres insaturados adequados incluem aqueles descritos na Patente US 8.877.841.

[0024] Exemplos de ácidos dicarboxílicos insaturados e/ou seus anidridos incluem ácido maleico, anidrido maleico, ácido fumárico, ácido itacônico, anidrido de ácido itacônico e semelhantes. Exemplos de ácidos dicarboxílicos saturados e/ou seus anidridos incluem ácido ftálico, anidrido ftálico, anidrido ftálico halogenado, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetra-hidroftálico, anidrido tetra-hidroftálico, ácido hexa-hidroftálico, anidrido hexa-hidroftálico, ácido hexa-hidrotereftálico, ácido hexa-hidroisoftálico, ácido succínico, ácido malônico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido 1,12-dodecanodioico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido 2,3-naftalenodicarboxílico, anidrido 2,3-naftalenodicarboxílico, ácido 4,4'-bifenildicarboxílico e seus ésteres dialquílicos. Estes podem ser utilizados isoladamente ou em uma combinação de dois ou mais ácidos policarboxílicos. Por exemplo, os ácidos podem ser uma combinação de ácidos dicarboxílicos insaturados e ácidos dicarboxílicos saturados.

[0025] Exemplos de álcoois poli-hídricos incluem etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, polietileno glicol, propileno glicol, dipropileno glicol, polipropileno glicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, neopentil glicol, bisfenol A hidrogenado, 1,4-butanodiol, adutos de bisfenol A com óxido de propileno ou óxido de etileno, 1,2,3,4-tetra-hidroxibutano, glicerina, trimetilolpropano, 1,3-propanodiol, 1,2-ciclo-hexano glicol, 1,3-ciclo-hexano glicol, 1,4-ciclo-hexano glicol, 1,4-ciclo-hexanodimetanol, paraxileno glicol, biciclo hexil-4,4'-diol, 2,6-decalina glicol, 2,7-decalina glicol e semelhantes. Estes podem ser

utilizados isoladamente ou em uma combinação de dois ou mais álcoois poli-hídricos.

[0026] Exemplos de monômeros de vinil incluem estireno, vinil tolueno, cloroestireno, dialil ftalato, trialil cianurato, metil metacrilato e semelhantes. Estes podem ser utilizados isoladamente ou em uma combinação de dois ou mais monômeros.

[0027] Numa modalidade específica, o anidrido de ácido compreende anidrido maleico, anidrido ftálico, dicitlopentadieno, ácido isoftálico ou uma combinação dos mesmos, o álcool di-hídrico compreende propileno glicol e o monômero insaturado de vinil compreende estireno.

[0028] O poliéster insaturado pode ser ainda reticulado. Exemplos de agentes de reticulação incluem monômeros de vinil polifuncionais tais como divinilbenzeno e (met)acrilato polifuncional, que não os monômeros de vinil acima descritos. O agente de reticulação pode ser usado individualmente ou numa combinação de dois ou mais agentes de reticulação.

[0029] As resinas de éster vinílico são resinas tendo sítios insaturados apenas na posição terminal. Os sítios insaturados podem ser introduzidos por reação de epóxi, tal como éter diglicidílico de bisfenol-A, epóxis de tipo fenol-novolac ou epóxis à base de tetrabromobisfenol-A com ácido (met)acrílico ou (met)acrilamida.

[0030] O éster vinílico pode ser ainda reticulado. Exemplos de agentes de reticulação incluem monômeros de vinil polifuncionais tais como divinilbenzeno e (met)acrilato polifuncional, que não os monômeros de vinil acima descritos. O agente de reticulação pode ser usado individualmente ou numa combinação de dois ou mais agentes de reticulação.

[0031] As quantidades do componente polimérico e do componente de vidro dissolvível podem ser ajustadas para equilibrar a taxa de

desintegração e as propriedades físicas desejáveis. Geralmente, compósitos poliméricos tendo uma razão de polímero/vidro dissolúvel mais baixa são prováveis de terem uma taxa de dissolução mais alta e uma resistência mecânica mais alta. No entanto, a presença de grandes quantidades de vidro dissolúvel pode tornar os compósitos frágeis demais para serem úteis para determinadas aplicações. Numa modalidade, a razão em peso do componente polimérico em relação ao vidro dissolúvel no compósito polimérico é de cerca de 10:1 a cerca de 1:2, cerca de 3:1 a cerca de 1:1,5, ou cerca de 2:1 a cerca de 1:1,5, ou cerca de 2:1 a cerca de 1:1.

[0032] Pode ser utilizada uma composição de aditivo compreendendo um ou mais aditivos selecionados para alcançar propriedades desejadas, com a condição de que o(s) aditivo(s) também sejam selecionados de modo a não afetarem adversamente significativamente uma propriedade desejada dos compósitos poliméricos. A composição de aditivo ou aditivos individuais pode ser misturada num tempo adequado durante a mistura dos componentes para formar os compósitos poliméricos. Os aditivos exemplares incluem um ou mais dos seguintes: CaO; MgO; Mg; Zn; um formato de sódio ou potássio; um octoato de Zn ou Mn; um naftenato de Zn ou Mn; fibras de aramida; fibras de náilon; fibras biodegradáveis celulósicas; um polímero solúvel em água ou biodegradável diferente do componente polimérico, tal como um ácido polilático; um álcool polivinílico; ou um ácido poliglicólico. A quantidade total dos aditivos pode ser de cerca de 0,01% em peso a cerca de 70% em peso, ou cerca de 0,1% em peso a cerca de 50% em peso, ou cerca de 0,1% em peso a cerca de 30% em peso, ou cerca de 0,1 a cerca de 20% em peso cada um com base no peso total dos compósitos poliméricos.

[0033] A taxa controlada de desintegração pode ser obtida variando o carregamento do componente de vidro dissolúvel. Uma quantidade

mais alta do vidro desintegrável ou dissolvível pode resultar em uma taxa de dissolução mais alta. A taxa de desintegração também pode ser ajustada adaptando a composição do vidro dissolvível. Geralmente, quanto mais alto o teor de álcali do vidro dissolvido, mais alta será a taxa de desintegração. Além disso, as fibras de vidro tendo diâmetros menores também têm uma taxa de desintegração mais alta. O ajuste da temperatura, da pressão e do pH do fluido seletivo pode adaptar ainda mais a taxa de desintegração do composto de polímero ou dos artigos formados do mesmo. Os compósitos dissolvem mais rápido em temperaturas mais altas, pressões mais altas e valores de pH mais altos. O uso de diferentes polímeros degradáveis também pode mudar a taxa de dissolução. Os aditivos podem ser selecionados para ajustar a taxa de dissolução. Por exemplo, a presença de CaO, MgO, Mg, Zn, Ca (OH)<sub>2</sub>, Mg (OH)<sub>2</sub>, um formato de sódio ou potássio, um octoato de Zn ou Mn ou Cu ou Co, um naftenato de Zn ou Mn ou Cu ou Co pode aumentar a taxa de dissolução dos compósitos poliméricos, ao passo que a presença de fibras de aramida ou fibras de náilon pode reduzir a taxa de dissolução dos compósitos poliméricos.

[0034] Os compósitos poliméricos são fabricados comprimindo uma composição compreendendo o polímero, o vidro dissolvível e os aditivos opcionais como aqui divulgados a uma temperatura de cerca de 20°C a cerca de 250°C e uma pressão de cerca de 15 psi a cerca de 30.000 psi, cerca de 500 psi a cerca de 30.000 psi, ou cerca de 1.000 psi a cerca de 5.000 psi.

[0035] Os compósitos poliméricos obtidos podem ser ainda usinados ou moldados para formar uma barra, bloco, tubular, tarugo cilíndrico ou toroide. A usinagem inclui cortar, serrar, ablar, fresar, facear, usinar, furar e similares utilizando, por exemplo, uma fresadora, serra, torno, roteador, máquina de descarga elétrica e similares. Alternativamente, os compósitos poliméricos podem ser moldados

diretamente na forma útil escolhendo os moldes tendo a forma desejada.

[0036] Como mencionado acima, a composição polimérica é usada para produzir artigos que podem ser usados como ferramentas ou implementos, por exemplo, em um ambiente de fundo de poço. Exemplos não limitantes dos artigos incluem esferas de fraturamento, tampões de fraturamento shadow, tal como o trabalho de perfuração e obstrução, tampões de obstrução dissolvíveis, tampões de válvula de gás dissolvíveis e tampões de isolamento dissolvíveis. As composições poliméricas podem ser usadas para formar todo o tampão ou podem ser uma ferramenta de suporte. Em outra modalidade, combinações dos artigos são usadas em conjunto. Estas ferramentas rígidas à base de polímero eficientes em termos de custos têm resistências para suportar carga durante aplicações de tampão e se dissolvem para criar um caminho desobstruído quando tratadas com formulações de fluido seletivo, tornando os trabalhos de perfuração e obstrução operações de menos intervenção.

[0037] O artigo pode ser uma ferramenta de fundo de poço. Numa modalidade, a ferramenta de fundo de poço é um componente único. Em outra modalidade, a ferramenta de fundo de poço inibe fluxo. Em ainda outra modalidade, a ferramenta de fundo de poço é bombeável dentro de um ambiente de fundo de poço.

[0038] As ferramentas de fundo de poço exemplares incluem abas pendentes, prendedores e molas de retenção, protetores de tela, protetores de furo de vedação, subs de espaçamento de bomba submersível elétrica, canhões de furo inteiro, encapsulamento químico, cunhas, prendedores, molas e restrições de pinças, luvas de ajuste de liner, dispositivos de atuação de temporização, liberação de chave de emergência, recipientes de encapsulamento químico, protetores de tela, protetores de tela de contas, olhais de whipstock, revestimentos de

whipstock, pinos, parafusos de fixação, ferramentas de liberação de emergência, geradores de gás, mandris, mecanismos de liberação, comandos de escalonamento, anéis em C, componentes de sistemas de canhão de canhoneio, whipstock desintegrável para revestir ferramentas de saída, pinos de cisalhamento, anéis de travamento de corpo dissolúvel, estatores de motor de lama, estatores de bomba de cavidade progressiva ou parafusos de cisalhamento.

[0039] As ferramentas de fundo de poço bombeáveis incluem tampões, tampões de conexão direta, tampões de cimentação, tampões de fraturamento, componentes de tampões de fraturamento, tampões de tela de contas de controle de perfuração em areia, tampões de dispositivo de controle de influxo, tampões poliméricos, tampões de cimentação de desaparecimento, tampões de cimentação, esferas, esferas desviadoras, esferas de deslocamento e assentamento, protetores de elemento de limpeza, registradores flutuantes, pinças bombeáveis, sapatas flutuantes ou dardos.

[0040] As ferramentas de fundo de poço que inibem fluxo incluem vedações, tampões de tela de fraturamento de conta de alta pressão, tampões de tubo de base de tela, revestimentos para esferas e assentamentos, elementos de engaxetamento de compressão, elementos de engaxetamento expansíveis, O-rings, vedações ligadas, vedações de bala, vedações de válvula de segurança de subsuperfície, vedação de aba pendente de válvula de segurança de subsuperfície, vedações dinâmicas, anéis V, anéis de suporte, vedações de broca de perfuração, tampões de orifício de liner, discos atmosféricos, discos de câmara atmosférica, barreiras de detritos, tampões de liner de estimulação de perfuração, tampões de dispositivo de controle de influxo, abas pendentes, assentos, assentos de esfera, discos de conexão direta, discos lineares de perfuração, tampão de válvula de elevação de gás, abas pendentes de controle de perda de fluido,

vedações de bomba submersível elétrica, tampões de cisalhamento, válvulas de aba pendente, válvulas de elevação de gás ou luvas.

[0041] Os artigos compreendendo os compósitos poliméricos como aqui divulgados têm excelentes propriedades mecânicas. Uma amostra do compósito polimérico de acordo com uma modalidade da divulgação tem uma resistência à compressão de 41,88 ksi medida de acordo com ASTM D 6641, uma resistência à tração de 15,83 ksi medida de acordo com ASTM D 3039, um módulo de tração de 3,62 Msi, medido de acordo com ASTM D 3039, e uma deformação até a falha de 0,48%, medida de acordo com ASTM D 3039. Conseqüentemente, numa modalidade, um compósito polimérico como aqui divulgado tem uma resistência à compressão maior que cerca de 40 ksi medida de acordo com ASTM D 6641. O composto de polímero também pode ter uma resistência à tração maior que cerca de 15 ksi medida de acordo com ASTM D 3039. Em outra modalidade, o compósito polimérico tem um módulo de tração maior que cerca de 3 Msi, medido de acordo com ASTM D 3039.

[0042] Os artigos compreendendo os compósitos poliméricos também podem ter excelente resistência à pressão e à temperatura. A FIG. 1 ilustra uma esfera de compósito polimérico tendo um diâmetro de 2,625 polegadas. A esfera é submetida a um teste de pressão. As condições de teste e os resultados são mostrados na FIG. 2. Uma imagem da esfera de compósito polimérico após o teste de pressão é mostrada na FIG. 3. Os resultados indicam que a esfera de compósito polimérico pode suportar um diferencial de pressão de 10. 000 psi a 275°C por 4 horas.

[0043] Métodos para desintegrar um composto de polimérico ou um artigo compreendendo o compósito polimérico compreendem: expor o compósito polimérico ou o artigo a um fluido aquoso a uma temperatura de cerca de 25°C a cerca de 300°C, cerca de 65°C a cerca de 250°C, ou cerca de 65°C a cerca de 150°C ou cerca de 175 ° C a cerca de 250

° C. A pressão pode ser de cerca de 0,689 Mpa (100 psi) a cerca de 103,42 MPa (15.000 psi).

[0044] O fluido aquoso inclui água, salmoura, uma solução alcalina ou uma combinação das mesmas. A salmoura pode incluir NaCl, KCl, NaBr, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>CaBr<sub>2</sub>ZnBr<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, formato de sódio, formato de cério e similares. A solução alcalina pode incluir um sal alcalino de um ou mais dos seguintes: Na; K; Ca; Mg; Li; ou Ce. Os sais presentes na salmoura ou na solução alcalina podem estar numa quantidade de cerca de 0,5 por cento em peso (% em peso) a cerca de 50% em peso, especificamente cerca de 1% em peso a cerca de 40% em peso e, mais especificamente, cerca de 1% em peso a cerca de 25% em peso com base no peso da salmoura ou da solução alcalina.

[0045] São estabelecidas abaixo várias modalidades da divulgação.

[0046] Modalidade 1. Um compósito polimérico desintegrável compreendendo: um componente polimérico compreendendo um ou mais dos seguintes: um éster de cianato curado; um poliéster insaturado reticulado; ou uma resina de éster vinílico reticulado e vidro dissolvível compreendendo cerca de 55 a cerca de 80% em peso de SiO<sub>2</sub>, 0 a cerca de 35% em peso de Na<sub>2</sub>O, 0 a cerca de 35% em peso de K<sub>2</sub>O, 0 a cerca de 20% em peso de CaO, 0 a cerca de 10% em peso de MgO, desde que a soma dos pesos de Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O seja de cerca de 20% em peso a cerca de 40% em peso, em que cada percentagem em peso é baseada no peso total do vidro dissolvível.

[0047] Modalidade 2. O compósito polimérico desintegrável da Modalidade 1, em que a razão em peso do componente polimérico em relação ao vidro dissolvível é de cerca de 10:1 a cerca de 1:2.

[0048] Modalidade 3. O compósito polimérico desintegrável da Modalidade 1 ou Modalidade 2, em que o vidro dissolvível compreende um ou mais dos seguintes: fibra de vidro contínua; fibra de vidro picada; um tecido de vidro; um tapete de fibra de vidro; uma folha de fibra de

vidro; uma trança de fibra de vidro; um roving de fibra de vidro; um produto prepreg de fibra de vidro, um pó de vidro, contas de vidro ou flocos de vidro.

[0049] Modalidade 4. O compósito polimérico desintegrável de qualquer uma das Modalidades 1 a 3, em que o vidro dissolvível compreende fibra de vidro.

[0050] Modalidade 5. O compósito polimérico desintegrável da Modalidade 4, em que a fibra de vidro dissolvível tem um diâmetro médio de cerca de 5 microns a cerca de 500 microns.

[0051] Modalidade 6. O compósito polimérico desintegrável da Modalidade 4, em que o vidro dissolvível compreende fibra de vidro contínua.

[0052] Modalidade 7. O compósito polimérico desintegrável de qualquer uma das Modalidades 1 a 6, em que o vidro dissolvível compreende um ou mais de silicato de sódio ou silicato de potássio.

[0053] Modalidade 8. O compósito polimérico desintegrável de qualquer uma das Modalidades 1 a 7, em que o vidro é silicato de sódio de fórmula  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ , em que a razão em peso de  $\text{SiO}_2$  relativo a  $\text{Na}_2\text{O}$  é de cerca de 3,22:1 a cerca de 1:1.

[0054] Modalidade 9. O compósito polimérico desintegrável de qualquer uma das Modalidades 1 a 8, em que o componente polimérico compreende um éster cianato curado.

[0055] Modalidade 10. O compósito polimérico desintegrável da Modalidade 9, em que pelo menos 70 por cento dos grupos funcionais cianato são ciclotrimerizados.

[0056] Modalidade 11. O compósito polimérico desintegrável da Modalidade 9 ou Modalidade 10, em que o éster cianato curado é derivado de um ou mais dos seguintes: resorcinol; p,p'-di-hidroxifenil; o,p'-di-hidroxifenil metano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A); tetrametilbisfenol F; hexafluorobisfenol A; bisfenol E; bisfenol M;

diciclopentadienil bisfenol; o,p'-di-hidroxi-difenil metano; p,p'-di-hidroxi-difenil propano; p,p'-di-hidroxi-difenil sulfona; sulfeto de p'-di-hidroxi-difenil; óxido de p,p'-di-hidroxi-difenil; 4,4'-metileno-bis(2,6-dimetil fenol); p,p',p''-tri-hidróxi trifenil etano; di-hidroxi-naftaleno; ou um polímero novolac contendo mais de duas frações fenol por molécula ou.

[0057] Modalidade 12. O compósito polimérico desintegrável de qualquer uma das Modalidades 1 a 8, em que o componente polimérico compreende um poliéster insaturado reticulado.

[0058] Modalidade 13. O compósito polimérico desintegrável de qualquer uma das Modalidades 1 a 8, em que o componente polimérico compreende um poliéster de vinil reticulado.

[0059] Modalidade 14. O compósito polimérico desintegrável de qualquer uma das Modalidades 1 a 13, em que o compósito compreende ainda um aditivo compreendendo um ou mais dos seguintes: CaO; MgO; Ca(OH)<sub>2</sub>; Mg(OH)<sub>2</sub>; Mg; Zn; um formato de sódio ou potássio; um octoato de Zn ou Mn ou Cu ou Co; um naftenato de Zn ou Mn ou Cu ou Co; fibras de aramida; fibras de náilon; fibras biodegradáveis celulósicas; um polímero solúvel em água ou biodegradável diferente do componente polimérico.

[0060] Modalidade 15. Um artigo compreendendo um compósito polimérico das Modalidades 1 a 14.

[0061] Modalidade 16. O artigo da Modalidade 15, em que o artigo é uma ferramenta de fundo de poço bombeável compreendendo um tampão, um tampão de conexão direta, um tampão de obstrução, um tampão de cimentação, um tampão de fraturamento, um componente de um tampão de fraturamento, um tampão de tela de contas de controle de perfuração em areia, um tampão de dispositivo de controle de influxo, um tampão polimérico, um tampão de cimentação de desaparecimento, um tampão de cimentação, uma esfera, uma esfera desviadora, uma esfera de deslocamento e assentamento, um protetor de elemento de

limpeza, um registrador flutuante, uma pinça bombeável, uma sapata flutuante ou um dardo.

[0062] Modalidade 17. O artigo da Modalidade 15, em que o artigo é uma ferramenta de fundo de poço que inibe fluxo compreendendo uma vedação, um tampão de tela de fraturamento de conta de alta pressão, um tampão de tubo de base de tela, um revestimento para uma esfera e um assentamento, um elemento de engaxetamento de compressão, um elemento de engaxetamento expansível, um O-ring, uma vedação ligada, uma vedação de bala, uma vedação de válvula de segurança de subsuperfície, uma vedação de aba pendente de válvula de segurança de subsuperfície, uma vedação dinâmica, um anel V, um anel de suporte, uma vedação de broca de perfuração, um tampão de orifício de liner, um disco atmosférico, um disco de câmara atmosférica, uma barreira de detritos, um tampão de liner de estimulação de perfuração, um tampão de dispositivo de controle de influxo, uma aba pendente, um assento, um assento de esfera, um disco de conexão direta, um disco linear de perfuração, um tampão de válvula de elevação de gás, uma aba pendente de controle de perda de fluido, uma vedação de bomba submersível elétrica, um tampão de cisalhamento, uma válvula de aba pendente, uma válvula de elevação de gás ou uma luva.

[0063] Modalidade 18. Um método para desintegrar um artigo da Modalidade 15, o método compreendendo: expor o artigo a um fluido aquoso a uma temperatura de cerca de 25°C a cerca de 300°C.

[0064] Modalidade 19. O método da Modalidade 18, em que o artigo é exposto ao fluido aquoso a uma pressão de cerca de 0,689 Mpa (100 psi) a cerca de 103,42 MPa (15.000 psi).

[0065] Modalidade 20. O método da Modalidade 18 ou Modalidade 19, em que o fluido aquoso é água ou salmoura ou uma solução alcalina de um ou mais dos seguintes: Na; K; Ca; Mg; Li; ou Ce.

[0066] Todas as faixas divulgadas no presente documento são

inclusivas dos pontos finais e os pontos finais são independentemente combináveis entre si. Conforme usado aqui, "combinação" é inclusiva de misturas, ligas, produtos de reação e similares. Todas as referências são aqui incorporadas por referência.

[0067] O uso dos termos "um(a)" e "o(a)(s)" e referentes similares no contexto de descrever a invenção (especialmente no contexto das reivindicações abaixo) deve ser interpretado no sentido de abranger tanto o singular quanto o plural, salvo indicação em contrário neste documento ou em caso de contradição clara pelo contexto. "Ou" significa "e/ou". Além disso, deve ainda ser observado que os termos "primeiro", "segundo" e similares aqui não denotam qualquer ordem, quantidade (de modo que mais de um, dois ou mais do que dois de um elemento possam estar presentes) ou importância, mas em vez disso são usados para distinguir um elemento de outro. O modificador "cerca de" usado em conexão com uma quantidade é inclusivo do valor declarado e tem o significado ditado pelo contexto, (por exemplo, ele inclui o grau de erro associado com a medição da quantidade particular).

## REIVINDICAÇÕES

1. Compósito polimérico desintegrável, caracterizado pelo fato de que compreende:

um componente polimérico compreendendo um ou mais dos seguintes: um éster de cianato curado; um poliéster insaturado reticulado; ou uma resina éster de vinila reticulada; e

vidro dissolúvel compreendendo:

de 55 a 80 % em peso de  $\text{SiO}_2$ ,

0 a 35 % em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,

0 a 35 % em peso de  $\text{K}_2\text{O}$ ,

0 a 20 % em peso de  $\text{CaO}$ ,

0 a 10% em peso % de  $\text{MgO}$ ,

com a condição de que a soma dos pesos de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  é de 20 % em peso a 40% em peso %,

sendo que cada porcentagem em peso é baseada no peso total do vidro dissolúvel, tendo o vidro dissolúvel uma solubilidade em água superior a 15 gramas/milímetro a 25 ° C;

sendo que o compósito compreende ainda um aditivo diferente do vidro dissolúvel, o aditivo compreendendo um ou mais dos seguintes itens:  $\text{CaO}$ ;  $\text{MgO}$ ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Mg}$ ;  $\text{Zn}$ ; um formato de sódio ou potássio; um octoato de  $\text{Zn}$  ou  $\text{Mn}$  ou  $\text{Cu}$  ou  $\text{Co}$ ; um naftenato de  $\text{Zn}$  ou  $\text{Mn}$  ou  $\text{Cu}$  ou  $\text{Co}$ ; fibras de aramida; fibras de náilon; fibras biodegradáveis celulósicas; um polímero solúvel em água ou biodegradável diferente do componente polimérico.

2. Compósito polimérico desintegrável, caracterizado pelo fato de que compreende:

um componente polimérico compreendendo um ou mais dos seguintes: um éster de cianato curado; um poliéster insaturado reticulado; ou uma resina éster de vinil reticulada e

vidro dissolúvel compreendendo:

de 55 a 80 % em peso de  $\text{SiO}_2$ ,  
0 a 35% em peso % de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  
0 a 35 % em peso de  $\text{K}_2\text{O}$ ,  
0 a 20 % em peso de  $\text{CaO}$ ,  
0 a 10% em peso % de  $\text{MgO}$ ,  
com a condição de que a soma dos pesos de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  é de 20 % em peso a 40% em peso %, sendo que cada porcentagem em peso é baseada no peso total do vidro dissolúvel,

sendo que a proporção em peso do componente polimérico em relação ao vidro dissolúvel é de 10: 1 a 1: 2.

3. Compósito polimérico desintegrável, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o vidro dissolúvel compreende um ou mais dos seguintes itens: fibra de vidro contínua; fibra de vidro picada; um tecido de vidro; um tapete de fibra de vidro; uma folha de fibra de vidro; uma trança de fibra de vidro; uma fibra de vidro móvel; um produto pré-impregnado de fibra de vidro; um pó de vidro; contas de vidro; ou flocos de vidro.

4. Compósito polimérico desintegrável, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o vidro dissolúvel compreende fibra de vidro.

5. Compósito polimérico desintegrável, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a fibra de vidro dissolúvel apresenta um diâmetro médio de 5 microns a 500 micrones.

6. Compósito polimérico desintegrável, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o vidro dissolúvel compreende fibra de vidro contínua.

7. Compósito polimérico desintegrável, de acordo com a reivindicação 1, em que o vidro dissolúvel compreende um ou mais silicatos de sódio ou silicatos de potássio.

8. Compósito polimérico desintegrável, caracterizado pelo fato de que compreende:

um componente polimérico compreendendo um ou mais dos seguintes: um éster de cianato curado; um poliéster insaturado reticulado; ou uma resina éster de vinila reticulada e

vidro dissolúvel compreendendo:

de 55 a cerca de 80 % em peso de  $\text{SiO}_2$ ,

0 a 35% em peso % de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,

0 a 35 % em peso de  $\text{K}_2\text{O}$ ,

0 a 20 % em peso de  $\text{CaO}$ ,

0 a 10% em peso % de  $\text{MgO}$ ,

com a condição de que a soma dos pesos de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  seja de 20% em peso % a 40% em peso,

sendo que cada porcentagem em peso é baseada no peso total do vidro dissolúvel,

sendo que o vidro é o silicato de sódio com a fórmula  $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2$ ,

sendo que a proporção em peso de  $\text{SiO}_2$  em relação de  $\text{Na}_2\text{S}$  é de 3,22:1 a 1:1.

9. Compósito polimérico desintegrável, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o componente polimérico compreende um éster de cianato curado.

10. Compósito polimérico desintegrável, caracterizado pelo fato de que compreende:

um componente polimérico compreendendo um ou mais dos seguintes: um éster de cianato curado; um poliéster insaturado reticulado; ou uma resina éster de vinil reticulada,

vidro dissolúvel compreendendo:

de 55 a 80 % em peso de  $\text{SiO}_2$ ,

0 a 35% em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,

0 a 35 % em peso de  $K_2O$ ,  
0 a 20 % em peso de  $CaO$ ,  
0 a 10% em peso % de  $MgO$ ,  
com a condição de que a soma dos pesos de  $Na_2O$  e  $K_2O$  é de 20 % em peso a 40% em peso %,

sendo que cada porcentagem em peso é baseada no peso total do vidro dissolúvel,

sendo que o componente polimérico compreende um éster de cianato curado e pelo menos 70 por cento dos grupos funcionais de cianato são ciclotrimerizados.

11. Compósito polimérico desintegrável, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o éster de cianato curado é derivado de um ou mais dos seguintes: resorcinol; p,p'-di-hidroxi-difenilo; o,p'-di-hidroxi-difenilmetano; 2,2-bis(4-hidroxi-fenil)propano(bisfenol A); tetrametilbisfenol F; hexafluorobisfenol A; bisfenol E; bisfenol M; dicitropentadienil bisfenol; o,p'-di-hidroxi-difenilmetano; p,p'-di-hidroxi-difenilpropano; p,p'-di-hidroxi-difenilsulfona; sulfeto de p,p'-di-hidroxi-difenil; óxido de p,p'-di-hidroxi-difenilo; 4,4'-metilenobis (2,6-dimetilfenol); p,p',p''-tri-hidroxi-trifenil etano; di-hidroxi-naftaleno; ou um polímero novolac contendo mais de duas porções fenol por molécula.

12. Compósito polimérico desintegrável, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o componente polimérico compreende um poliéster insaturado reticulado.

13. Compósito polimérico desintegrável, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o componente polimérico compreende um éster vinílico reticulado.

14. Compósito polimérico desintegrável, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o compósito compreende ainda um aditivo que compreende um ou mais dos seguintes itens:  $CaO$ ;

MgO; Ca(OH)<sub>2</sub>; Mg(OH)<sub>2</sub>; Mg; Zn; um formato de sódio ou potássio; um octoato de Zn ou Mn ou Cu ou Co; um naftenato de Zn ou Mn ou Cu ou Co; fibras de aramida; fibras de náilon; fibras biodegradáveis celulósicas; um polímero solúvel em água ou biodegradável diferente do componente polimérico.

15. Artigo, caracterizado pelo fato de que compreende um compósito polimérico, como definido na reivindicação 1.

16. Artigo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que é ferramenta de fundo de poço bombeável compreendendo um tampão, um tampão de conexão direta, um tampão de obstrução, um tampão de cimentação, um tampão de fraturamento, um componente de um tampão de fraturamento, um tampão de tela de contas de controle de perfuração em areia, um tampão de dispositivo de controle de influxo, um tampão polimérico, um tampão de cimentação de desaparecimento, um tampão de cimentação, uma esfera, uma esfera desviadora, uma esfera de deslocamento e assentamento, um protetor de elemento de limpeza, um registrador flutuante, uma pinça bombeável, uma sapata flutuante ou um dardo.

17. Artigo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que é uma ferramenta de fundo de poço que inibe fluxo compreendendo uma vedação, um tampão de tela de fraturamento de conta de alta pressão, um tampão de tubo de base de tela, um revestimento para uma esfera e um assentamento, um elemento de engaxetamento de compressão, um elemento de engaxetamento expansível, um O-ring, uma vedação ligada, uma vedação de bala, uma vedação de válvula de segurança de subsuperfície, uma vedação de aba pendente de válvula de segurança de subsuperfície, uma vedação dinâmica, um anel V, um anel de suporte, uma vedação de broca de perfuração, um tampão de orifício de liner, um disco atmosférico, um disco de câmara atmosférica, uma barreira de detritos, um tampão de

liner de estimulação de perfuração, um tampão de dispositivo de controle de influxo, uma aba pendente, um assento, um assento de esfera, um disco de conexão direta, um disco linear de perfuração, um tampão de válvula de elevação de gás, uma aba pendente de controle de perda de fluido, uma vedação de bomba submersível elétrica, um tampão de cisalhamento, uma válvula de aba pendente, uma válvula de elevação de gás ou uma luva.

18. Método para desintegrar um artigo, como definido em qualquer uma das reivindicações 15 a 17, caracterizado pelo fato de que compreende expor o artigo a um fluido aquoso a uma temperatura de 25 °C a 300 °C.

19. Método, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o artigo é exposto ao fluido aquoso a uma pressão de 0,689 Mpa (100 psi) a 103,42 MPa (15.000 psi).

20. Método, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o fluido aquoso é água ou salmoura ou uma solução alcalina de um ou mais dos seguintes: Na; K; Ca; Mg; Li; ou Ce.

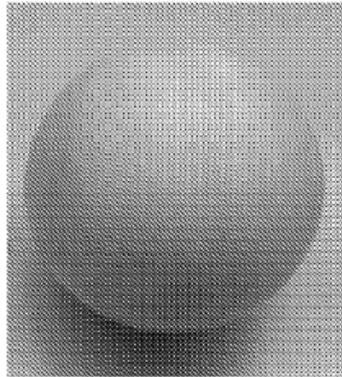


FIG. 1

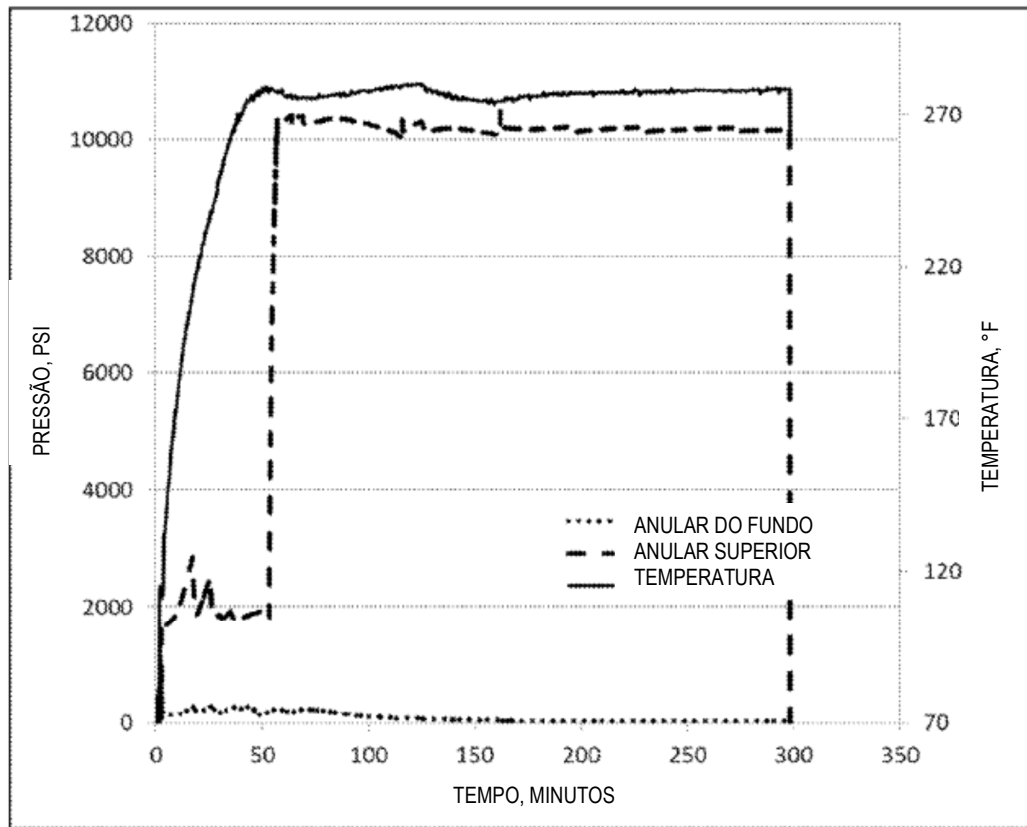


FIG. 2

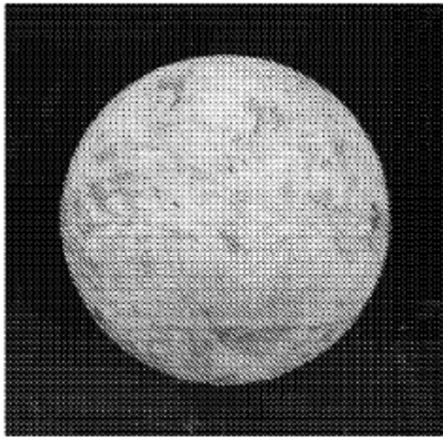


FIG. 3