

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

(21) **PI 0618797-8 A2**

(22) Data de Depósito: 07/11/2006
(43) Data da Publicação: 18/09/2012
(RPI 2176)



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

C09K 8/62
C09K 8/64
C09K 8/80
C11D 1/62
A61K 31/14

(54) **Título:** COMPOSIÇÕES VISCOELÁSTICAS
POLICATIÔNICAS

(30) **Prioridade Unionista:** 07/11/2005 US 60/734,465

(73) **Titular(es):** STEPAN COMPANY

(72) **Inventor(es):** Paul W. Knox

(74) **Procurador(es):** GUERRA ADV

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006043383 de
07/11/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/056392 de
18/05/2007

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÕES VISCOELÁSTICAS
POLICATIÔNICAS. Composições viscoelásticas são divulgadas no
presente documento contendo uma quantidade eficaz de um ou mais
compostos de amônio quaternário policatiônico randômico ou
estruturalmente definidos para controle da viscoelasticidade da
composição. Em um aspecto, a presente tecnologia fornece
compostos de amônio quaternário policatiônico que abrangem
composto bis-quaternário. Os compostos bisquaternários da presente
tecnologia podem ser simétricos ou dissimétricos. Em outro aspecto, a
presente tecnologia fornece fluidos de tratamento de poço
viscoelástico abrangendo água, e, no mínimo, um composto de amônio
quaternário policatiônico que abrange um composto bis-quaternário.
Em outro aspecto, a presente tecnologia fornece carboxilatos
policatiônicos. As composições viscoelásticas preferidas da presente
tecnologia mantêm a viscoelasticidade em uma temperatura maior de
que aproximadamente 80°C, preferivelmente maior do que
aproximadamente 100° C ou 110°C, quando a quantidade de um ou
dos compostos quaternários policatiônicos for menor do que
aproximadamente 10% por peso, com base no peso total da
composição.



COMPOSIÇÕES VISCOELÁSTICAS POLICATIÔNICAS

O presente pedido reivindica o benefício de aguardar o Pedido Provisional Norte-Americano com Nº Serial 60/734.465. O conteúdo da qual é, neste ato, incorporado por referência.

5 CAMPO DA INVENÇÃO

A tecnologia atualmente descrita geralmente relaciona-se com compostos de amônio quaternário policatiônico e composições viscoelásticas policatiônicas criadas com isso. As composições viscoelásticas policatiônicas da presente tecnologia são adequadas para uso em uma variedade de aplicações onde a viscoelasticidade é uma característica desejável. Exemplos dessas aplicações incluem, por exemplo, fluidos hidráulicos, desemulsificadores, espumantes, argilas orgânicas, agentes de espessamento, biocidas e fluidos de perfuração.

Uma ou mais composições viscoelásticas policatiônicas preferidas da presente tecnologia conferem propriedades reológicas úteis às soluções aquosas em concentrações relativamente baixas de princípios ativos (por exemplo, compostos quaternários gêmeos). As propriedades reológicas úteis fornecidas por uma ou mais composições preferidas da presente tecnologia incluem, por exemplo, viscoelasticidade, viscosidade elevada, pseudoplasticidade e redução do arrasto em fluidos motores.

20 HISTÓRICO DA INVENÇÃO

Alguns exemplos de compostos de amônio bis-quaternário ou quaternário policatiônico foram estudados e relatados. Por exemplo, Patente Norte-Americana Nº 4.734.277, para Login, emitida em 29 de março de 1988, descreve a preparação de certos compostos bis-quaternários reagindo aminas terciárias com um epóxido adequado, como epiclorohidrina, e ainda divulga que os compostos de

amônio bis-quaternário resultantes têm utilidade como um aditivo em aplicações cosméticas, como condicionadores de cabelo, loções cutâneas, etc.

Como outro exemplo, Pedido de Patente Pública Norte-Americano 2004/0067855, para Hughes, *et al.*, publicado em 8 de abril de 2004, divulga certos compostos de amônio bis-quaternário ou quaternário catiônico, oligomérico úteis em um fluido de tratamento de poço viscoelástico para controlar a viscoelasticidade desse fluido.

Hidrocarbonos como petróleo, gás natural, etc., são obtidos de uma formação geológica subterrânea através da perfuração de um poço que penetra na formação contendo hidrocarbono. Esse resultado da perfuração fornece uma via de fluxo parcial para o hidrocarbono, tipicamente petróleo, para atingir a superfície. A fim de o petróleo viajar da formação ao poço (e finalmente para a superfície), deve haver uma via de fluxo suficientemente desimpedida através da formação rochosa (por exemplo, arenito, carbonatos) que geralmente ocorre quando poros da rocha de tamanho e quantidade suficientes estão presentes.

Um impedimento comum para produção de petróleo é o “dano” à formação, que obstrui os poros da rocha e impede o fluxo do petróleo. Além disso, a depleção de zonas próximas ao poço causa um declínio gradual na produção. Geralmente, técnicas usadas para aumentar a permeabilidade da formação e fornecer condutos para o poço são referidas como “estimulação”. Géis aquosos são muitas vezes usados em diferentes processos de estimulação de poço.

Por exemplo, em um processo de fraturamento, que é um tipo de técnica de estimulação de poço, quebras ou fissuras (fraturas) são criadas em formações subterrâneas. Géis são usados nos processos de fraturamento como o meio que transfere energia do lado exterior da formação subterrânea para as

localizações específicas dentro da formação subterrânea a fim de criar as fraturas desejadas. A energia para criar as fraturas é transferida principalmente como pressão contra a formação, bombeando o fluido de fraturamento no poço onde é direcionado para porções desejadas da formação subterrânea. Os géis são fluidos
5 relativamente incompressíveis, e a pressão é exercida contra a formação subterrânea até a força ser suficiente para fraturar a formação. Uma vez que a fratura é criada, a alta viscosidade do gel é importante já que este flui para as quebras e fissuras recentemente formadas. Como o fluido de fraturamento flui para a fratura, este carrega propante (por exemplo, pequenas partículas de areia, cerâmica
10 ou outro material duro) para a fratura. Uma vez que a força do bombeamento do fluido de fraturamento é removida, o propante permanece nas fraturas, o qual evita que as fraturas se fechem. O fluido de fraturamento é, então, removido do poço, e o poço é preparado para recuperação de quantidades adicionais de hidrocarbono(s).

A tecnologia mais antiga utiliza polímeros polissacarídeos para formar
15 os géis aquosos utilizados como fluidos de fraturamento. Muitas vezes, os géis de polissacarídeo são ligados de forma cruzada usando aditivos como titanatos, zirconatos ou boratos. Uma vez que o processo de fraturamento é concluído, esses géis normalmente exigem um processo separado para removê-los do poço, que tipicamente exige uma quantidade significativa de tempo e produtos químicos de
20 tratamento de poço adicionais. Além disso, a remoção completa do gel de polímero é raramente atingível e o polímero que permanece no poço pode fechar os poros da formação rochosa, dessa forma, evitando que o hidrocarbono flua através e a partir dos poros.

Agentes gelificantes não-poliméricos (NPGs) são desenvolvimentos
25 tecnológicos mais recentes que fornecem alternativas aos géis polissacarídeos. Os

NPGs são surfactantes e comumente são compostos de amônio quaternário (catiônico) ou compostos anfotéricos. NPGs particularmente desejados formam soluções viscoelásticas (VESs) porque certas propriedades das VESs provam ser úteis para os processos de estimulação de poço. Uma dessas propriedades é a capacidade de uma VES suportar propante em viscosidades menores do que uma solução de polímero. Outra propriedade útil é a redução da fricção entre o fluido motor e as superfícies contatadas por este. Uma característica especialmente útil dos géis de VES é que, em contato com hidrocarbonos, os géis se quebram com uma queda aguda resultante na viscosidade. Em viscosidade menor, a remoção do fluido de fraturamento do poço não exige produtos químicos de tratamento de poço adicionais, e exige menos tempo e equipamento do que os agentes gelificantes poliméricos. Os géis surfactantes de NPG podem também ser quebrados por outros meios. Além disso, diferente dos agentes gelificantes polissacarídeos, os NPGs têm substancialmente menos tendência de obstruir os poros produtores de hidrocarbono na formação subterrânea.

Os NPGs são também úteis em outras aplicações de tratamento de poço. Por exemplo, eles podem reduzir a perda de fluido de fraturamento nas formações subterrâneas; reduzem a produção de água dos poços; formam géis para limpeza do poço; e reduzem a fricção entre as soluções de fluido e os objetos sólidos.

A aplicação dos surfactantes viscoelásticos nos fluidos sem espuma e com espuma, usados para fraturamento de formações subterrâneas foi descrita em diversas patentes, por exemplo, EP 0835983 B1, para Brown *et al.*, emitida em 17 de dezembro de 2003; Patente Norte-Americana nº 5.258.137, para Bonekamp *et al.*, emitida em 2 de novembro de 1993; Patente Norte-Americana nº 5.551.516, para

Norman *et al.*, emitida em 3 de setembro de 1996; Patente Norte-Americana nº 5.964.295, para Brown *et al.*, emitida em 12 de outubro de 1999; e Patente Norte-Americana nº 5.979.557, para Card *et al.*, emitida em 16 de junho de 1999.

O uso de surfactantes viscoelásticos para tratamentos de desligamento
5 de água e para acidificação seletiva é discutido no Pedido de Patente Britânico Nº GB 2332224 A, para Jones *et al.*, publicado em 16 de junho de 1999; e Chang F.F., Love T., Affeld C. J., Blevins J.B., Thomas R. L. e Fu D. K., “Estudo de caso de uma nova técnica de desvio ácido nos reservatórios de carbonato”, Sociedade de Engenheiros Petrolíferos, 56529, (1999).

10 Desenvolvimentos mais recentes nesse campo podem ser encontrados no Pedido de Patente Pública Norte-Americano Nº 2004/0102330 A1, para Zhou, *et al.*, publicado em 27 de maio de 2004, que descreve surfactantes de VES monoméricos separáveis; e Pedido de Patente Pública Norte-Americano Nº 2004/0067855 A1, para Hughes, *et al.*, publicado em 8 de abril de 2004, que
15 descreve surfactantes de VES aniônicos ou catiônicos oligoméricos (incluindo formas diméricas e triméricas).

NPGs catiônicos convencionais usados no campo de recuperação de hidrocarbono utilizam alquilaminas com uma cadeia de carbono hidrofóbico simples. Para ser útil nas aplicações de fraturamento, as cadeias hidrófobas de NPGs
20 catiônicos convencionais são preferível e predominantemente 18 átomos de carbono na extensão e mais preferivelmente maiores do que 18. Um exemplo de um material comercialmente disponível é o ClearFRAC™, comercialmente disponível da Schlumberger-Doll Research (“Schlumberger”, Ridgefield, Connecticut), isto é, erucil-N,N-di-(2-hidroxietil)-N-cloreto de metilamônio (EHMAC), que é declarado como
25 fornecedor de desempenho nas temperaturas mais altas de aplicação (até

aproximadamente 250°F (aproximadamente 121°C)) de atualmente qualquer fluido de fraturamento viscoelásticos comercialmente disponível. Esse produto de forma relatada contém menos de 3% de cadeias de carbono hidrofóbico de 18 carbonos ou menos. Já que o intermediário usado para criar o EHMAC deve ser purificado para
5 remover os componentes com cadeias alquil de 18 carbonos ou menos, o EHMAC custa substancialmente mais para produzir do que outros materiais catiônicos de alquilamina. O custo alto de EHMAC limita a quantidade de processos de estimulação para os quais este é usado em uma base repetida.

Uma alternativa comercialmente disponível a ClearFRAC™ é o fluido
10 de fraturamento surfactante AquaClear™, comercialmente disponível da BJ Services Company ("BJ Services", Houston, Texas). Esta também usa uma alquilamina quaternária, mas custa menos porque um intermediário extensivamente purificado não é exigido. Entretanto, a temperatura de aplicação máxima do AquaClear™ é de aproximadamente 170°F (aproximadamente 76,7°C), que é substancialmente menor
15 do que 250°F (aproximadamente 121°C) da ClearFRAC™.

Enquanto possuem algumas vantagens óbvias sobre os géis polissacarídeos, os géis NPG convencionais também possuem algumas desvantagens. Uma delas é a limitação de temperatura dos géis surfactantes NPG convencionais. Assim como a profundidade aumenta, a temperatura do buraco do
20 poço comumente também aumenta, e pode freqüentemente exceder 250°F (aproximadamente 121°C). Atualmente, a tecnologia de surfactante NPG convencional falha nessas condições, enquanto os géis polissacarídeos continuam a realizar suas funções. Outra desvantagem é o custo, em que o custo do material para géis polissacarídeos é substancialmente menor do que aquele para os géis
25 surfactantes NPG.

Mais uma desvantagem dos surfactantes NPG convencionais é sua toxicidade ao ambiente e sua fraca biodegradabilidade. Por causa de as alquilaminas catiônicas não se quebrarem rapidamente no ambiente, elas tendem a se acumular. Os compostos quaternários de alquilamina também são tóxicos a

5 muitas formas de vida, dessa forma, eles podem ter um impacto destrutivo, particularmente nos ambientes em que eles se acumulam. Algumas áreas do mundo impuseram restrições regulatórias sobre produtos químicos com base no perigo destes ao ambiente. Por exemplo, no Mar do Norte, os produtos químicos tais como alqualimina catiônica, são restritos ou banidos inteiramente.

10 Dessa forma, há uma necessidade para agentes gelificantes, em particular, agentes gelificantes viscoelásticos, que podem fornecer todas ou a maioria das vantagens da tecnologia de NPG convencional, e que (1) podem fornecer propriedades viscoelásticas em temperaturas mais altas (maiores do que 80°C ou 176°F, e preferivelmente maiores do que 110°C ou 230°F); (2) são mais

15 eco-amigáveis; e/ou (3) são mais custo-eficazes. A tecnologia atualmente descrita aborda essas necessidades.

RESUMO BREVE DA INVENÇÃO

Foi surpreendentemente descoberto que os compostos de amônio quaternário policatiônico da tecnologia atualmente descrita que possuem, no

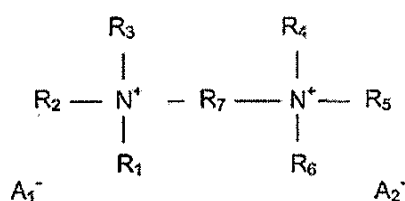
20 mínimo, dois locais catiônicos, conectados através de um ligante, podem ser usados como princípios ativos para formar composições viscoelásticas com propriedades distintas e úteis.

Certas composições viscoelásticas da presente tecnologia podem ser usadas em, por exemplo, fluidos de tratamento de poço, fluidos de perfuração,

25 agentes de espessamento, fluidos de completação, fluidos de desvio e muitas outras

aplicações onde composições aquosas espessas ou gelificadas são desejadas.

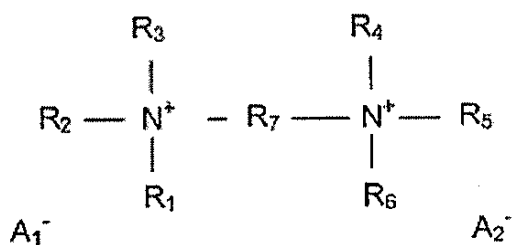
Por exemplo, em, no mínimo, uma configuração, a presente tecnologia fornece um fluido de tratamento de poço viscoelástico que abrange água, e, no mínimo, um composto de amônio quaternário policatiônico para controlar a viscoelasticidade da composição, em que, no mínimo, um composto de amônio quaternário policatiônico abrange um composto bis-quaternário da seguinte fórmula geral:



- onde R₂, R₃, R₄ e R₅ são membros independentemente selecionados de: (a) grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono; ou (b) grupos de hidrocarbila substituído tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono; ou alternativamente onde R₂ e R₃ são membros de um anel heterocíclico e R₄ e R₅ são membros de um anel heterocíclico diferente ou são independentemente selecionados do grupo (a) conforme definido acima ou do grupo (b) conforme definido acima; onde R₇ é um membro selecionado do grupo consistindo de grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 2 a 30 átomos de carbono e grupos de hidrocarbila substituído tendo de aproximadamente 2 a 30 átomos de carbono; onde R₁ e R₆ são membros independentemente selecionados de: grupo (a) conforme definido acima; grupo (b) conforme definido acima, e (c) grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 13 a 40 átomos de carbono ou grupos de hidrocarbila substituído tendo de 13 a aproximadamente 40 átomos de carbono; onde, no mínimo, um de R₁ ou R₆ é um membro do grupo (c) conforme definido acima; e onde A₁⁻ e A₂⁻ são independentemente selecionados do grupo consistindo de: (i) íons

inorgânicos negativamente carregados; (ii) moléculas orgânicas com um ou mais grupos funcionais negativamente carregados; e (iii) grupos funcionais negativamente carregados que são parte de R₁-R₇.

Como outro exemplo, em, no mínimo, uma configuração, a presente tecnologia fornece um fluido de tratamento de poço viscoelástico que abrange água e uma quantidade eficaz de, no mínimo, um composto de amônio quaternário policatiónico para controle da viscoelasticidade do fluido, onde, no mínimo, um composto de amônio quaternário policatiónico abrange um composto bis-quaternário dissimétrico da seguinte fórmula geral:



onde R₂, R₃, R₄ e R₅ são independentemente selecionados de: (a) grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono; ou (b) grupos de hidrocarbila substituído tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono; ou alternativamente onde R₂ e R₃ são membros de um anel heterocíclico, e R₄ e R₅ são membros de um anel heterocíclico diferente ou são independentemente selecionados do grupo (a) conforme definido acima ou grupo (b) conforme definido acima; onde R₇ é um membro selecionado do grupo consistindo de grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 2 a 30 átomos de carbono e grupos de hidrocarbila substituído tendo de aproximadamente 2 a 30 átomos de carbono; onde R₁ e R₆ são membros independentemente selecionados de: grupo (a) conforme definido acima; grupo (b) conforme definido acima, e (c) grupos de hidrocarbila ou grupos de hidrocarbila substituídos, onde os grupos de hidrocarbila ou grupos de

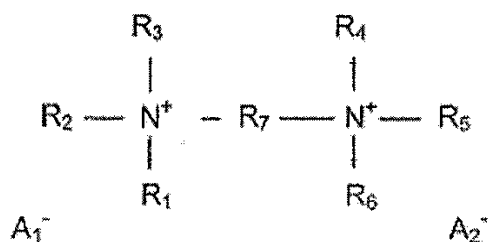
hidrocarbila substituído têm de aproximadamente 13 a 40 átomos de carbono e abrange carboxamidas, carboximidas, policarboxamidas, policarboximidas, carboxamidinas, carboximidinas, ésteres carboxílicos, ésteres policarboxílicos, ácidos carboxílicos, ácidos policarboxílicos, carboxilatos, policarboxilatos ou
 5 combinações destes; onde, no mínimo, um de R_1 , R_2 ou R_3 é diferente de cada um de R_4 , R_5 e R_6 ; e onde A_1^- e A_2^- são independentemente selecionados do grupo consistindo de: (i) íons inorgânicos negativamente carregados; (ii) moléculas orgânicas com um ou mais grupos funcionais negativamente carregados; e (iii) grupos funcionais negativamente carregados que são parte de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6
 10 ou R_7 .

Deve-se ser observado que os compostos bis-quaternários da presente tecnologia podem ser simétricos ou dissimétricos.

Ainda, os grupos de hidrocarbila ou hidrocarbila substituído da tecnologia atualmente descrita podem ser alifáticos, aromáticos, acíclicos ou cíclicos.

15 Além disso, os componentes dos compostos bis-quaternários da presente tecnologia podem ser derivados de qualquer fonte de ácido graxo, como animal, vegetal ou fontes de hidrocarbono.

Em algumas configurações da presente tecnologia, composições policatiônicas modificadas são fornecidas, nas quais moléculas policatiônicas
 20 possuem grupos funcionais químicos adicionais. Por exemplo, em, no mínimo, uma configuração, um carboxilato policatiônico da seguinte fórmula geral:



onde R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são independentemente selecionados de: (a) grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono; ou (b) grupos de hidrocarbila substituído tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono; ou alternativamente onde R_2 e R_3 são membros de um anel heterocíclico, e R_4 e R_5 são

5 membros de um anel heterocíclico diferente ou são independentemente selecionados do grupo (a) conforme definido acima ou grupo (b) conforme definido acima; onde R_1 e R_6 são membros independentemente selecionados de: grupo (a) conforme definido acima; grupo (b) conforme definido acima, e (c) grupos de hidrocarbila ou grupos de hidrocarbila substituídos, onde os grupos de hidrocarbila

10 ou grupos de hidrocarbila substituído têm de aproximadamente 13 a 40 átomos de carbono e abrange carboxamidas, carboximidas, policarboxamidas, policarboximidas, carboxamidinas, carboximidinas, ésteres carboxílicos, ésteres policarboxílicos, ácidos carboxílicos, ácidos policarboxílicos, carboxilatos, policarboxilatos ou combinações destes; onde R_7 é um ânion de carboxilato

15 contendo de aproximadamente 2 a 24 átomos de carbono; e onde A_1^- e A_2^- são independentemente selecionados do grupo consistindo de: (i) íons inorgânicos negativamente carregados; (ii) moléculas orgânicas com um ou mais grupos funcionais negativamente carregados; e (iii) grupos funcionais negativamente carregados que são parte de R_2 , R_3 , R_4 , R_5 ou R_7 .

20 Em comparação com surfactantes viscoelásticos convencionais; uma vantagem de, no mínimo, algumas configurações de compostos de amônio quaternário policatiônico ("*quats*" policatiônicos) da tecnologia atualmente descrita é que elas utilizam custo substancialmente menor, comodidade ou matérias-primas prontamente disponíveis. Por exemplo, em, no mínimo, algumas configurações, no

25 mínimo um de R_1 ou R_6 é derivado de um ácido carboxílico derivado de um óleo

animal ou vegetal.

A quantidade de compostos de amônio quaternário policatiônico da presente tecnologia em uma composição viscoelástica deve ser suficiente para fornecer a viscoelasticidade necessária para a composição e aplicação desejadas.

- 5 Por exemplo, em algumas configurações, a quantidade de composto de amônio quaternário policatiônico é menor do que aproximadamente 10% por peso com base no peso total da composição viscoelástica. Sistemas comerciais atuais tendem a usar *quats* policatiônicos em quantidade de 3% a 4% por peso, e certas configurações preferidas da presente tecnologia, dessa forma, oferecem a vantagem
- 10 de exigir menores quantidades de *quats* policatiônicos para atingir viscosidades de composição comparáveis ou notavelmente maiores.

- Em comparação com surfactantes de VES convencionais, um ou mais *quats* policatiônicos preferidos da presente tecnologia também tendem a ter maiores viscosidades em temperaturas maiores. Preferivelmente, a viscoelasticidade dessas
- 15 composições pode ser mantida em uma temperatura de, no mínimo, aproximadamente 80°C, alternativamente em temperaturas maiores do que aproximadamente 80°C, tais como em temperaturas de aproximadamente 85°C, aproximadamente 90°C, aproximadamente 95°C ou maiores. Mais preferivelmente, a viscoelasticidade dessas composições pode ser mantida em uma temperatura de, no
- 20 mínimo, aproximadamente 100°C, alternativamente em temperaturas maiores do que aproximadamente 100°C. Mais preferivelmente, a viscoelasticidade dessas composições pode ser mantida em uma temperatura de no mínimo aproximadamente 110°C, alternativamente de maior do que aproximadamente 110°C. Portanto, as temperaturas de trabalho úteis de fluidos de tratamento de poço,
- 25 com base na presente tecnologia, por exemplo, podem ser aumentadas conforme

comparadas com as temperaturas de trabalho úteis de fluidos de tratamento de poço com base na tecnologia convencional.

No mínimo, algumas configurações de géis viscoelásticos da presente tecnologia podem ser preparadas usando métodos na prática comercial atual (por exemplo, combinando compostos policatiônicos da presente tecnologia com cloreto de potássio (KCl) ou xileno sulfonato de sódio (SXS)), ou usando o princípio ativo em água sem aditivos em alguns casos.

Ainda, configurações preferidas de *quats* policatiônicos da presente tecnologia são mais suscetíveis do que compostos catiônicos de alquilamina convencionais a processos de degradação química natural, como hidrólise, dessa forma, eles se degradam no ambiente mais rápido do que os compostos catiônicos de alquilamina. Portanto, espera-se que configurações de compostos químicos preferidos da presente tecnologia sejam menos ambientalmente perigosos e se acumulem menos no ambiente do que catiônicos de alquilamina, por exemplo.

15 RESUMO BREVE DAS DIVERSAS VISÕES DOS DESENHOS

A Figura 1 é uma representação esquemática de, no mínimo, um composto de amônio bis-quaternário estruturalmente definido da presente tecnologia, consistindo de um fragmento ligante e dois fragmentos catiônicos, onde os dois fragmentos catiônicos são os mesmos ou diferentes e randomicamente ligados.

A Figura 2 é uma representação esquemática de, no mínimo, um método de criação de *quat* gêmeo randômico a partir de duas aminas terciárias e um substrato para fornecer o ligante. A Figura 2 mostra também que o ligante no *quat* gêmeo pode ser subsequentelemente modificado para produzir um *quat* gêmeo modificado.

A Figura 3 é uma representação esquemática de, no mínimo, um composto de amônio bis-quaternário da presente tecnologia, onde os dois fragmentos catiônicos são diferentes.

5 A Figura 4 é uma representação esquemática de, no mínimo, um método de etapas de criação de um composto de amônio bis-quaternário estruturalmente definido da presente tecnologia, onde o substrato para fornecer o ligante é uma epihalohidrina.

A Figura 5a mostra curvas de fluxo de uma VES contendo 3% de EHMAC em 4% de KCl (% de peso/peso).

10 A Figura 5b mostra uma estrutura molecular de EHMAC.

A Figura 6a mostra curvas de fluxo de uma VES contendo 3% de dicloreto de estearamidopropil dimetil amônio gêmeo (18APDMA-3(OH)-18-APDMA ou SAPDMA GQ) em 1,5% de KCl (% de peso/peso).

A Figura 6b mostra uma estrutura molecular de SAPDMA GQ.

15 A Figura 7a mostra curvas de fluxo de uma VES contendo 3% de dicloreto de (cetil/oleil)amidopropil-dimetil amônio gêmeo ((16APDMA/18:1APDMA)-3-(OH)-(16APDMA/18:1 APDMA)) em 1,5% de KCl (% de peso/peso).

A Figura 7b mostra uma estrutura molecular de (16APDMA/18:1APDMA)-3-(OH)-(16APDMA/18:1 APDMA).

20 A Figura 8a mostra curvas de fluxo de uma VES contendo 3% de dicloreto de oleamidopropil dimetil amônio-estearamidopropil-dimetil amônio gêmeo dissimétrico ((18:1APDMA)-3-(OH)-18-APDMA) em 1,5% de KCl (% de peso/peso).

A Figura 8b mostra uma estrutura molecular de (18:1APDMA)-3-(OH)-18 APDMA.

25 A Figura 9a mostra curvas de fluxo de uma VES contendo 3% de

sulfonato de tolueno de soyamidopropil dimetil amônio-estearamidopropil-cloreto de dimetil amônio gêmeo dissimétrico (SoyAPDMA-3-(OH)-18APDMA) em 0,75% de KCl (% de peso/peso).

5 A Figura 9b mostra uma estrutura molecular de SoyAPDMA-3-(OH)-18APDMA.

A Figura 9c mostra curvas de fluxo de uma VES contendo 1,25% de SoyAPDMA-3-(OH)-18APDMA em 1,5% de KCl (% de peso/peso).

10 A Figura 10a mostra curvas de fluxo de uma VES contendo 3% de dicloreto de amidopropil dimetil amônio alto erúxico de semente de colza gêmeo (HERAPDMA-3-(OH)-HERAPDMA ou HERAPDMA GQ) em 0,5% de SXS (% de peso/peso).

A Figura 10b mostra uma estrutura molecular de HERAPDMA GQ.

A Figura 10c mostra curvas de fluxo de uma VES contendo 2% de HERAPDMA GQ em 1,5% de KCl (% de peso/peso).

15 A Figura 11a mostra curvas de fluxo de uma VES contendo 3% de behenamidopropil dimetil amônio-dicloreto de amidopropil dimetil amônio alto erúxico de semente de colza gêmeo, dissimétrico (22APDMA-3-(OH)-HERAPDMA).

A Figura 11b mostra uma estrutura molecular de 22APDMA-3-(OH)-HERAPDMA.

20 A Figura 12a mostra curvas de fluxo de uma VES contendo 4% do BQ dissimétrico mostrado na Figura 12b em 25% de CaCl_2 (% de peso/peso).

A Figura 12b mostra uma estrutura molecular de dicloreto de amidopropil-dimetil amônio-trietilamônio alto erúxico de semente de colza, bis-quaternário (BQ) dissimétrico.

25 A Figura 12c mostra curvas de fluxo de uma VES contendo 2,5% do

BQ dissimétrico mostrado na Figura 12b em 25% de CaBr_2 (% de peso/peso).

A Figura 12d mostra curvas de fluxo de uma VES contendo 2,75% do BQ dissimétrico mostrado na Figura 12b em 6% de CaBr_2 (% de peso/peso).

A Figura 13a mostra curvas de fluxo de uma VES contendo 3% do PCC
5 mostrado na Figura 13b em água deionizada (% de peso).

A Figura 13b mostra uma estrutura molecular de dicloreto de amidopropil dimetil amônio bis-alto erúico de carboxilato policatiônico (PCC), de meio-éster de ftalato, na forma de sal de trietilamônio.

A Figura 14 mostra vesículas de distribuição de tamanho relativamente
10 uniforme, formadas pela hidratação de um filme de C65-GQ usando 0,1% de peso de CaCl_2 . A ampliação é de 200X.

A Figura 15 mostra vesículas sendo geradas de um filme seco de C65-GQ pela hidratação com 0,1% de xileno sulfonato de sódio.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

15 Definições e Convenções

Conforme usado no presente documento, o termo “acíclico” pertence aos compostos e/ou grupos alifáticos que são lineares ou ramificados, mas não cíclicos (também conhecidos como grupos “de cadeia aberta”).

Conforme usado no presente documento, o termo “alícíclico” pertence
20 aos compostos e/ou grupos que possuem um anel ou dois ou mais anéis (por exemplo, espiral, fundido, transposto), onde esse(s) anel(éis) não é(são) aromático(s).

Conforme usado no presente documento, o termo “aromático” pertence aos compostos insaturados com, no mínimo, um anel fechado de no mínimo 5
25 átomos, com todos os átomos do anel sendo co-planares ou quase co-planares e

covalentemente ligados e com todos os átomos do anel sendo parte de um sistema mesomérico. Conforme usado no presente documento, quando o substituinte “aromático” é monocíclico, este preferivelmente contém 5 ou 6 átomos no anel, e quando o substituinte “aromático” é policíclico, este preferivelmente contém 9 ou 10 átomos no anel, contidos em anéis fundidos.

Conforme usado no presente documento, os termos “carbo”, “carbila”, “hidrocarbono” e “hidrocarbila” pertencem aos compostos e/ou grupos que possuem apenas átomos de carbono e hidrogênio.

Conforme usado no presente documento, o termo “cíclico” pertence aos compostos e/ou grupos que possuem um anel ou dois ou mais anéis (por exemplo, espiral, fundido, transposto). Compostos com um anel podem ser referidos como “monocíclico” ou “mononuclear”, considerando-se que compostos com dois ou mais anéis podem ser referidos como “policíclicos” ou “polinucleares”.

Conforme usado no presente documento, o termo “heterocíclico” pertence aos compostos e/ou grupos cíclicos que possuem um anel heterocíclico, ou dois ou mais anéis heterocíclicos (por exemplo, espiral, fundido, transposto), onde esse(s) anel(éis) pode(m) ser alicíclico(s) ou aromático(s).

Conforme usado no presente documento, o termo “anel heterocíclico” pertence a um anel fechado de aproximadamente 3 a 10 átomos covalentemente ligados, mais preferivelmente aproximadamente 3 a 8 átomos covalentemente ligados, onde, no mínimo, um dos átomos do anel é um heteroátomo de anel multivalente, por exemplo, nitrogênio, fósforo, silicone, oxigênio e enxofre, embora mais comumente nitrogênio, oxigênio e enxofre.

Conforme usado no presente documento, o termo “hidrófobo” refere-se a segmentos hidrofóbicos de átomos em moléculas que incluem uma cadeia de

hidrocarbono reta ou ramificada de cinco ou mais átomos de carbono.

Conforme usado no presente documento, o termo “policatiônico” pertence a moléculas que possuem dois ou mais átomos que possuem uma carga elétrica positiva, preferivelmente em todos os pHs.

- 5 Conforme usado no presente documento, o termo “anel” pertence a um anel fechado de aproximadamente 3 a 10 átomos covalentemente ligados, mais preferivelmente aproximadamente 5 a 7 átomos covalentemente ligados.

- Conforme usado no presente documento, o termo “saturado” pertence a compostos e/ou grupos que não possuem nenhuma ligação dupla de carbono-carbono ou ligação tripla de carbono-carbono.
- 10

Conforme usado no presente documento, uma “reação de substituição” é definida de acordo com o *Compêndio de Terminologia Química de IUPAC* como “uma reação, elementar ou em etapas, na qual um átomo ou grupo em uma entidade molecular é substituído por outro átomo ou grupo”.

- 15 Conforme usado no presente documento, o termo “insaturado” pertence a compostos e/ou grupos que possuem, no mínimo, uma ligação dupla de carbono-carbono ou ligação tripla de carbono-carbono.

- Conforme usado no presente documento, composição “viscoelástica” (por exemplo, solução, fluido ou gel), significa que o módulo elástico (ou armazenamento) G' da composição é igual ou maior do que o módulo G'' conforme medido usando um reômetro de resistência oscilatória (como um Bohlin CVO 50 ou Instrumentos TA AR2000) no mínimo uma frequência entre 0,0001Hz e 1Hz e em 20°C. A medição desses módulos é ainda descrita em “Uma Introdução à Reologia”, por H. A. Barnes, J. F. Hutton e K. Walters, Elsevier, Amsterdam (1997). A divulgação dessas medições em “Uma Introdução à Reologia” é neste ato
- 20
- 25

incorporada por referência.

Descrição da Invenção

Ao mesmo tempo em que a tecnologia atualmente descrita é descrita neste ato em conexão com uma ou mais configurações preferidas, deve-se
5 compreender que esta não é limitada a essas configurações. Pelo contrário, a tecnologia atualmente descrita inclui todas as alternativas, modificações e equivalentes a essas configurações conforme possam ser incluídas dentro do espírito e escopo das reivindicações anexadas.

Em um primeiro aspecto, a tecnologia atualmente descrita relaciona-se
10 com composições viscoelásticas de *quats* policatiônicos que possuem, no mínimo, dois locais catiônicos. Os locais catiônicos dos *quats* policatiônicos da presente tecnologia são grupos funcionais químicos de amônio quaternário. As moléculas dos *quats* policatiônicos podem também ter outros grupos funcionais químicos. Adicionalmente, as moléculas dos *quats* policatiônicos podem ser simétricas ou
15 dissimétricas. Cada grupo funcional catiônico é conectado a outro grupo funcional catiônico por um “ligante”, e um exemplo desse arranjo é ilustrado pela Figura 1.

Em muitos casos, cada ligante é derivado de uma molécula que é capaz de se submeter a duas ou mais reações de substituição. O ligante pode ser o substrato de uma molécula em uma reação de substituição da molécula com uma
20 amina, embora o ligante possa ele mesmo ter grupos funcionais amina.

Em conformidade com, no mínimo, uma configuração da presente tecnologia, na reação de substituição, um átomo de nitrogênio de uma amina se liga a um átomo de carbono da molécula precursora ligante. Nessa reação de substituição, o nitrogênio de amina que forma uma ligação com o átomo de carbono
25 do substrato pode ser referido como o “nucleófilo”, ao mesmo tempo em que o

átomo ou o grupo que se desligou de um átomo do substrato é chamado de “grupo retirante”. Entretanto, não é necessário para o grupo retirante se desligar do substrato completamente. É apenas necessário para se tornar desligado do átomo de carbono que se anexou nitrogênio de amina para uma quantidade suficiente de

5 moléculas.

Uma pessoa com conhecimentos na área compreenderá que um nitrogênio de amina pode ser capaz de se submeter a mais de uma dessa reação de substituição. No geral, a quantidade de vezes que um nitrogênio de amina pode se submeter a uma reação de substituição é igual à quantidade de átomos de

10 hidrogênio ligados ao nitrogênio da amina livre mais uma. Para fins de discussão na presente divulgação, a quantidade de vezes que um nitrogênio de amina pode participar de uma reação de substituição é referida como sua funcionalidade teórica (“F”) (que é diferente dos grupos funcionais químicos). As aminas que podem elas mesmas se tornarem ligantes possuem funcionalidade teórica de aproximadamente

15 2 ou mais. Com misturas de aminas com diferente funcionalidade teórica, uma expressão de “funcionalidade média” é útil. A funcionalidade média é simplesmente os equivalentes de um grupo reativo, divididos pelos mols das moléculas reativas:

Funcionalidade Média = (equivalentes totais de funcionalidades teóricas)/(mols totais).

20 Dessa forma, uma mistura molar igual de dimetilamina, com uma funcionalidade de 2, e trimetilamina, com uma funcionalidade de 1, tem uma funcionalidade média de 1,5. Esses conceitos são importantes para percepções nesses fenômenos como ramificação de cadeia e terminação de cadeia em casos onde aminas não quaternárias são ligantes ou em *quat* policatiônicos maiores, onde

25 *quats* policatiônicos podem apresentar cadeias múltiplas e se tornar ligados em

rede.

Quando o grupo retirante é negativamente carregado, ele pode ser chamado de “nucleófugo”. Um nucleófugo pode permanecer na composição viscoelástica da presente tecnologia como o íon contrário negativo (ânion) a um
5 cátion de amônio quaternário. Um nucleófugo pode também ser convertido quimicamente em outro ânion, ou pode ser trocado com ânions de uma fonte externamente fornecida. Uma carga elétrica negativa de zero é mantida pela presença de íons contrários (ânions) em uma composição policatiônica. Os íons contrários aos cátions de amônio quaternário da presente tecnologia podem ser um
10 ou mais átomos inorgânicos negativamente carregados ou grupos funcionais de átomos e podem ser de uma ou mais moléculas orgânicas negativamente carregadas.

Um ligante na molécula de *quat* policatiônico pode ser hidrofílica, hidrofóbica ou essencialmente nenhuma destas. A presença de ambos os átomos
15 eletricamente carregados e/ou polares (que são hidrofílicos) e hidrófobo(s) no ligante promove a atividade da superfície da molécula. Ligantes preferidos são hidrofílicos, nos quais há átomos capazes de formar ligações de hidrogênio com água ou outras moléculas polares.

Composições viscoelásticas da presente tecnologia, como soluções
20 viscoelásticas (VESs) ou géis, podem ser preparadas através da combinação de *quats* policatiônicos da presente tecnologia com água e opcionalmente com aditivos adicionais, como sais inorgânicos, hidrótopos aniônicos ou surfactantes ou outros compostos orgânicos úteis (como ácidos carboxílicos ou policarboxílicos). A ordem da mistura tipicamente não é particularmente importante para atingir uma
25 composição viscoelástica.

Tipicamente, as soluções viscoelásticas e géis são preparados através da dissolução de compostos gelificantes em soluções base. Quaisquer meios mecânicos adequados para obtenção de uma solução homogênea é aceitável. Soluções base normalmente fornecem o volume das soluções viscoelásticas ou géis, tipicamente até aproximadamente 90% ou maior por peso. As soluções base podem abranger água. As soluções base podem também conter sal(is) e podem ter até aproximadamente sal com 65% de peso. Sais de haleto de metal (ou amônio) são usados mais comumente, mas outros sais de ácidos minerais inorgânicos podem também ser usados. Alternativamente, a solução base pode ser um composto orgânico polar dissolvido em água. Exemplos não-exaustivos desses compostos incluem ácido salicílico (ou sais deste), ácidos ftálicos (ou sais destes) ou ácidos sulfônicos orgânicos (ou sais destes).

Ao preparar géis viscoelásticos, bolhas de ar são freqüentemente capturadas nos géis e devem ser removidas antes das medições precisas de viscosidade poderem ser realizadas. Centrifugação, ultrasonificação em banhos com água quente e aquecimento em estufas em entre aproximadamente 70°C e 80°C durante a noite podem ser usadas para induzir géis sem bolhas.

Em, no mínimo, alguns aspectos, os *quats* policatiônicos da presente tecnologia podem ser fornecidos na forma de uma solução concentrada em um solvente orgânico (por exemplo, alcoóis, cetonas e glicol éteres) antes de serem misturados com água para criar uma composição viscoelástica aquosa para uma aplicação específica. Por exemplo, quando usados como um agente gelificante, os *quats* policatiônicos da presente tecnologia podem ser primeiramente dissolvidos em um álcool, como álcool isopropílico, preferivelmente com um pouco de água, para criar uma solução concentrada, na qual a concentração do princípio ativo pode ser

feita a mais alta possível, ao mesmo tempo em que mantém as propriedades de manuseio desejáveis, como fluidez. Concentrações adequadas do composto policatiônico podem variar de aproximadamente 20% a 60%, ou maiores, por peso. A solução de composto policatiônico concentrado pode, então, ser adicionada à
5 água, ou a uma solução aquosa de sal, ácidos orgânicos, etc., com mistura para criar uma composição viscoelástica (como uma solução ou gel), contendo uma quantidade eficaz dos *quats* policatiônicos da presente tecnologia, adequados para uso em uma ou mais aplicações de campo petrolífero.

Particularmente quando usados como fluidos de poço, as composições
10 viscoelásticas da tecnologia atualmente descrita são geralmente composições aquosas espessas e preferivelmente abrangem menos do que aproximadamente 10% de peso de *quats* policatiônicos da presente tecnologia. Por exemplo, em algumas configurações, as composições viscoelásticas podem abranger de aproximadamente 5% de peso a 8% de peso dos *quats* policatiônicos da presente
15 tecnologia. Mais especificamente, as composições viscoelásticas preferidas da presente tecnologia podem abranger qualquer quantidade de *quats* policatiônicos da presente tecnologia menor do que 10% de peso, tais como aproximadamente 8% de peso, aproximadamente 6% de peso, aproximadamente 5% de peso, aproximadamente 4% de peso, aproximadamente 3% de peso, aproximadamente
20 2,5% de peso, aproximadamente 2% de peso, aproximadamente 1,5% de peso ou aproximadamente 1% de peso. Em algumas configurações, as composições viscoelásticas da presente tecnologia abrangem menos de aproximadamente 1% de peso de *quats* policatiônicos, como aproximadamente 0,75% de peso, aproximadamente 0,5% de peso, aproximadamente 0,25% de peso ou
25 aproximadamente 0,1% de peso. Algumas composições viscoelástica da presente

tecnologia abrangem de aproximadamente 0,1% de peso a 5% de peso, de aproximadamente 0,25% de peso a 4% de peso, de aproximadamente 0,25% de peso a 3% de peso ou de aproximadamente 1,0% de peso a 2,0% de peso de *quats* policatiônicos da presente tecnologia.

- 5 Aditivos, como sais inorgânicos (eletrólitos), ácidos orgânicos, sais de ácidos orgânicos, poliácidos, sais de poliácidos, diácidos, sais de diácidos, surfactantes aniônicos, hidrótopos aniônicos, polímeros polianiônicos ou combinações destes, podem ser adicionados às composições viscoelásticas da presente tecnologia, dependendo das demandas da aplicação particular. Alguns
- 10 aditivos podem conferir viscosidades maiores às soluções viscoelásticas em temperaturas elevadas, conforme comparados com os mesmos sistemas sem esses aditivos. Entretanto, aditivos não são exigidos em todas as aplicações e composições da presente tecnologia.

- Sais inorgânicos que podem ser úteis como aditivos em composições
- 15 viscoelásticas incluem, por exemplo, sais de haleto (predominantemente brometos e cloretos) de metais alcali (como sódio, potássio, cério) ou metais terrestres alcalinos (como cálcio e magnésio). Alguns sais inorgânicos preferidos para uso em soluções viscoelásticas da presente tecnologia incluem, entre outros, cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl), cloreto de amônio (NH₄Cl), cloreto de cálcio (CaCl₂),
- 20 brometo de sódio (NaBr), brometo de cálcio (CaBr₂) e brometo de zinco (ZnBr₂), formato de potássio (KHCOO), cloreto de cério (CsCl), brometo de cério (CsBr) ou combinações destes.

- Exemplos de outros aditivos podem incluir ácidos orgânicos (por exemplo, ácido carboxílico ou sulfônico), diácidos, poliácidos e sais desses ácidos.
- 25 Moléculas orgânicas carregando carga(s) negativa(s), tipicamente derivadas de

ácidos orgânicos podem ser usadas para fornecer íons contrários orgânicos. Por exemplo, sais de ortoftalato podem ser preparados misturando-se anidrido oftálico em água com bases, como hidróxidos de metal alcali (NaOH ou KOH) ou aminas terciárias (por exemplo, trietilamina). Os ácidos orgânicos, ou seus sais, podem

5 também estar presentes como grupos pendentes nas cadeias de polímero. Esses polímeros são referidos no presente documento como polímeros polianiônicos.

Hidrótopos também são úteis em certas circunstâncias. Exemplos de hidrótopos adequados incluem xileno sulfonato de sódio (SXS), cumeno sulfonato de sódio (SCS) e xileno sulfonato de amônio (AXS). Surfactantes aniônicos podem

10 também fornecer propriedades desejáveis em conjunto com certos *quats* policatiônicos da presente tecnologia, usados como princípios ativos.

Em algumas configurações preferidas da presente tecnologia para uso como fluidos de tratamento de poço viscoelásticos em campos petrolíferos, esses fluidos contêm composições viscoelásticas conforme descrito acima, como

15 composições de água e, no mínimo, um composto de amônio quaternário policatiônico da presente tecnologia para controlar a viscoelasticidade da composição. Em algumas dessas configurações, os fluidos de tratamento de poço da presente tecnologia ainda abrangem um propante. Propantes adequados para uso como a presente tecnologia podem ser, entre outros, partículas pequenas de

20 areia, cerâmica ou outros materiais duros.

Quats policatiônicos da presente tecnologia tendem a ter viscosidades maiores em temperaturas maiores conforme comparados com NPGs convencionais. Em uma ou mais configurações preferidas, os *quats* policatiônicos da presente tecnologia fornecem viscoelasticidade assim como as composições viscoelásticas da

25 presente tecnologia mantêm viscoelasticidade em uma temperatura de no mínimo

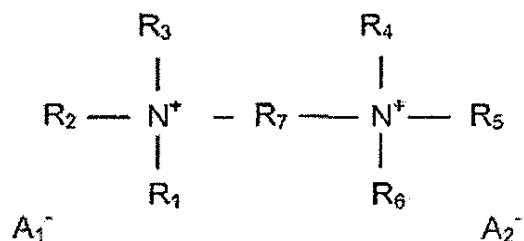
aproximadamente 80°C ou maior do que aproximadamente 80°C, como em temperaturas de aproximadamente 85°C, 90°C, 95°C ou maior. Mais preferivelmente, a viscoelasticidade de soluções viscoelásticas da presente tecnologia pode ser mantida em uma temperatura de, no mínimo, aproximadamente 100°C ou maior do que aproximadamente 100°C. Mais preferivelmente, a viscoelasticidade das soluções viscoelásticas da presente tecnologia pode ser mantida em uma temperatura de, no mínimo, aproximadamente 110°C ou maior do que aproximadamente 110°C.

Compostos de Amônio Bis-Quaternário Randômicos

Moléculas de composto de amônio bis-quaternário (*"bis-quat"*) que possuem dois átomos de amônio quaternário ou dois ou mais hidrófobos são comumente chamados de compostos quaternários "gêmeos" e podem ser referidos como GQs posteriormente.

Em conformidade com algumas configurações, a tecnologia atualmente descrita fornece composições viscoelásticas contendo no mínimo um GQ resultante de reações de substituição randômicas. Essa composição viscoelástica pode ser chamada de composição de GQ "randômico". No processo de substituição, os átomos de nitrogênio de amina são quaternizados e se tornam catiônicos.

A seguinte fórmula ilustra uma estrutura geral de uma molécula *bis-quat* usada nas composições *bis-quat* randômicas dessa configuração:



Em algumas configurações de moléculas *bis-quat* da presente

tecnologia, tendo essa estrutura geral, R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são membros independentemente selecionados de: (a) grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono; ou (b) grupos de hidrocarbila substituído tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono. Alternativamente, 5 R_2 e R_3 podem ser membros de um anel heterocíclico, preferivelmente um anel heterocíclico contendo 5 ou 6 átomos de carbono. Nessas configurações, R_4 e R_5 podem ser membros de um anel heterocíclico diferente ou podem ser independentemente selecionados do grupo (a) conforme definido acima ou do grupo (b) conforme definido acima. Quando R_4 e R_5 são membros de um anel heterocíclico 10 diferente, esse anel contém preferivelmente 5 ou 6 átomos de carbono.

Adicionalmente, em algumas configurações dessas moléculas *bis-quat* da presente tecnologia, R_1 e R_6 podem ser membros independentemente selecionados do grupo (a) conforme definido acima, grupo (b) conforme definido acima, ou (c) grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 13 a 40 átomos de 15 carbono ou grupos de hidrocarbila substituídos tendo de aproximadamente 13 a 40 átomos de carbono. Em algumas dessas configurações, os grupos de hidrocarbila ou grupos de hidrocarbila substituídos do grupo (c) podem abranger carboxamidas, carboximidas, policarboxamidas, policarboximidas, carboxamidinas, carboximidinas, ésteres carboxílicos, ésteres policarboxílicos, ácidos carboxílicos, ácidos 20 policarboxílicos, carboxilatos, policarboxilatos ou combinações destes.

Em algumas configurações particularmente preferidas, no mínimo, um de R_1 ou R_6 é um membro do grupo (c) e em algumas dessas configurações, podem ainda abranger um anel de hidrocarbila cíclico ou um anel heterocíclico. Em algumas configurações, R_1 ou R_6 são ambos escolhidos do grupo (c), enquanto em outros, 25 apenas R_1 ou R_6 é escolhido do grupo (c). Em, no mínimo, uma configuração, R_1 é

selecionado do grupo (c) e R_6 é selecionado do grupo (a) ou grupo (b). Em, no mínimo, uma configuração, cada um de R_4 , R_5 e R_6 é um grupo de hidrocarbila tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono ou grupo de hidrocarbila substituído tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono. Em algumas configurações

5 preferidas, no mínimo, um de R_1 ou R_6 é derivado de um ácido carboxílico tendo de aproximadamente 13 a 40 átomos de carbono, e mais preferivelmente de aproximadamente 16 a 22 átomos de carbono. Em algumas configurações particularmente preferidas, o ácido carboxílico é derivado de um óleo animal ou vegetal.

10 Quando, no mínimo, um de R_1 , R_2 ou R_3 e, no mínimo, um de R_4 , R_5 ou R_6 forem hidrófobos, o *bis-quat* é um *quat* gêmeo (GQ).

Os grupos de hidrocarbila de grupos (a), (b) e (c) podem ser arranjados em qualquer combinação quimicamente racional, incluindo alifática, aromática, acíclica ou cíclica.

15 Em configurações da presente tecnologia onde qualquer um de R_1 ou R_6 é selecionado do grupo (b), os grupos de hidrocarbila substituídos do grupo (b) podem ter um ou mais substituintes selecionados de hidroxila (-OH), alcoxi, ariloxi, carbonato éster, carbamato, sulfonato, fosfinato, fosfito, fosfato, fosfonato ou combinações destes. Em algumas dessas configurações, os substituintes alcoxi ou

20 ariloxi têm a fórmula geral – OR, onde R é um grupo de hidrocarbila tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono.

Em produção real, amins das quais os locais de amônio quaternário podem ser formados são algumas vezes, elas próprias, misturas nas quais os substituintes R em cada molécula de amina podem ser semelhantes, mas não

25 idênticos. Por exemplo, amins derivadas de ácidos graxos de óleo vegetal são

normalmente misturas. Cada um dos substituintes R nas aminas nessas misturas está em conformidade com as descrições acima com relação a R_1 - R_6 . Essas misturas de amina podem ser muito complexas. A quantidade teórica de possíveis combinações de pares de amina cresce muito rapidamente já que a quantidade de tipos de amina excede aproximadamente três e se torna muito ampla já que a quantidade de tipos de aminas diferentes excede aproximadamente cinco. A função de distribuição de produto real para as possíveis combinações é uma mistura estatística que reflete as populações dos vários componentes de amina, mas também reflete as reatividades relativas dos diferentes componentes. Em, no mínimo, uma composição de GQ randômica da tecnologia atualmente descrita, cada molécula de GQ é formada por um par de moléculas de amina, o mesmo tipo ou diferente, randomicamente atendido. Ao mesmo tempo em que não estritamente precisa, essa composição é chamada de "randômica" para os fins de divulgação.

Na fórmula fornecida acima com relação a uma estrutura geral de uma molécula *bis-quat* da presente tecnologia, R_7 pode ser um membro selecionado de: grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 2 a 30 átomos de carbono, ou grupos de hidrocarbila substituídos tendo de aproximadamente 2 a 30 átomos de carbono. Por exemplo, em algumas configurações da presente tecnologia, R_7 abrange grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 3 a 8 átomos de carbono ou grupos de hidrocarbila substituídos tendo de aproximadamente 3 a 8 átomos de carbono. Em configurações preferidas desse tipo, R_7 tem uma configuração linear. Assim como outro exemplo, em algumas configurações da presente tecnologia, R_7 abrange grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 9 a 21 átomos de carbono ou grupos de hidrocarbila substituídos tendo de aproximadamente 9 a 21 átomos de carbono. Em configurações preferidas desse tipo, R_7 tem uma

configuração abrangendo uma estrutura de anel.

Na configuração da presente tecnologia onde qualquer um de R_7 é um grupo de hidrocarbila substituído, o grupo de hidrocarbila pode ter um ou mais substituintes selecionados de hidroxila, alcoxi, ariloxi, carbonato éster, carbamato, ácido sulfônico, sulfonato, ácido fosfínico, fosfinato, ácido fosforoso, fosfito, ácido fosfórico, fosfato, fosfonato ou combinações destes. Em algumas dessas configurações, os substituintes alcoxi ou ariloxi têm a fórmula geral – OR, onde R é um grupo de hidrocarbila tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono.

Há diversas características que podem ser preferidas para R_7 conforme usado na presente tecnologia. Por exemplo, em, no mínimo, algumas configurações particularmente preferidas, o R_7 é hidrofílico. Assim como outro exemplo, em, no mínimo, algumas configurações, R_7 é um grupo de hidrocarbila substituído que não é um hidroxialquilenos.

Em várias configurações da presente tecnologia, R_7 pode ser derivado de várias fontes. Por exemplo, R_7 pode ser derivado de um éster de ácido dissulfônico de um diol primário, um diol secundário, um derivado deste, ou uma combinação deste. Assim como outro exemplo, R_7 pode ser derivado de uma epihalohidrina. Ainda, R_7 pode ser derivado de um éter bis-glicidil. Em, no mínimo, algumas configurações, R_7 pode ser derivado de um hidrocarbono di-haloalquil contendo de aproximadamente 2 a 12 átomos de carbono, no qual os dois átomos de halogênio são anexados aos diferentes átomos de carbono saturados primários ou secundários. Em algumas dessas configurações, o hidrocarbono di-haloalquil pode ser substituído por um ou mais substituintes de hidroxil, alcoxi ou ariloxi adicionais, e preferivelmente, os substituintes adicionais não são anexados a um dos átomos de carbono que carregam halogênio. Em algumas configurações preferidas,

o hidrocarbono di-haloalquil é selecionado de: dicloroetano, 1,3-dicloro-2-propanol, 1,4-dibromobutano, di-(clorometil)benzenos ou derivados destes.

Os grupos de ânion A_1 e A_2 na fórmula acima são selecionados independentemente e podem ser:

- 5 1) íons inorgânicos negativamente carregados;
- 2) moléculas orgânicas com um ou mais grupos funcionais negativamente carregados, que podem ser, entre outros, carboxilato, sulfonato ou fosfato; ou
- 3) grupo(s) funcional(is) negativamente carregado(s) que são parte de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 ou R_7 , que pode(m) ser, entre outros, carboxilato, sulfonato ou fosfato.

10 Em conformidade com, no mínimo, algumas configurações da tecnologia atualmente descrita, no mínimo, uma porção dos hidrófobos na molécula de GQ, preferivelmente, no mínimo, uma porção dos hidrófobos em R_1 - R_6 da fórmula acima é derivada de um ácido carboxílico. Em, no mínimo, uma configuração preferida, no mínimo, um de R_1 ou R_6 é derivado de um ácido carboxílico. Ácidos

15 carboxílicos adequados para uso com a presente tecnologia preferivelmente possuem de aproximadamente 13 a 40 átomos de carbono, e mais preferivelmente possuem de aproximadamente 16 a 22 átomos de carbono.

Em, no mínimo, uma configuração preferida, o ácido carboxílico é derivado de um ácido graxo, como um óleo animal ou vegetal. Ácidos carboxílicos

20 derivados de ácidos graxos tipicamente contêm de aproximadamente 8 a 24 átomos de carbono.

Ácidos carboxílicos (e seus derivados, incluindo, entre outros, ésteres, carboxamidas, carboxamidinas, anidridos, cloretos de acila e nitrilas) podem também ser derivados de outras fontes. Ácidos carboxílicos de outras fontes oferecem uma

25 variedade maior de estruturas do que aqueles encontrados em ácidos graxos

comuns (na maioria cadeias lineares), como compostos cíclicos, aromáticos e polifuncionais. Ácido não-graxo derivado de ácidos carboxílicos pode ser usado com a presente tecnologia quando suas características estruturais conferirem propriedades úteis às composições viscoelásticas.

5 Preferivelmente, no mínimo, um hidrófobo é covalentemente ligado a um substituinte no átomo de nitrogênio catiônico através de um grupo funcional de éster, carboxamida ou carboxamidina. Hidrófobos podem também ser ligados aos fragmentos ligantes das moléculas de GQ através de grupos funcionais de éster, carboxamida ou carboxamidina. Não sendo ligado por nenhuma teoria, acredita-se
10 que os surfactantes nos quais os hidrófobos são anexados através desses grupos funcionais são biodegradados mais facilmente do que aqueles nos quais os hidrófobos são anexados como grupos funcionais de hidrocarbila.

Um método prontamente acessível para preparar GQs é através de reações de substituição entre m mols de um substrato e $2m$ mols de uma amina terciária (tendo uma funcionalidade teórica de 1), onde “ m ” é um número usado aqui
15 para ilustrar a razão de mols de substrato a mols de amina terciária, e onde o substrato possui $2m$ equivalentes de grupos funcionais (grupos retirantes) que podem se tornar um nucleófilo em reações de substituição. A funcionalidade teórica líquida do produto é zero, já que os $2m$ mols de aminas terciárias reagem
20 nos $2m$ equivalentes dos locais com grupos retirantes. A formação de uma quarta ligação ao nitrogênio de amina quaterniza a amina terciária, e, dessa forma, gera um local catiônico.

Qualquer molécula que possua dois grupos retirantes adequados pode servir como um substrato para formar o fragmento ligante em uma molécula de GQ.
25 Substratos preferidos são aqueles nos quais o ligante derivado do substrato separa

os dois átomos de nitrogênio catiônicos em aproximadamente 2 a 12 átomos. Substratos adequados podem conter outros grupos funcionais, como grupos hidroxila, contanto que eles não bloqueiem a reação entre a amina e o substrato. Grupos funcionais podem também se tornar anexados ao fragmento ligante através

5 de reações químicas adicionais subsequêntes às reações de quaternização.

A Figura 2 ilustra esse método. Na Figura 2, a molécula do substrato tem dois grupos retirantes, X e Y, e fornece dois locais que podem reagir com duas moléculas de amina. Como nucleófilos na reação de substituição, um ou ambos de X e Y podem se tornar Ânion₁ (A₁) ou Ânion₂ (A₂) para a molécula de GQ resultante,

10 mas não necessariamente. X e Y podem, eles mesmos, reagirem ainda após as reações de substituição iniciais. Por exemplo, um nucleófilo de alcóxido pode ser convertido em um ânion de carboxilato através de reação com um ácido anidro. A Figura 2 também mostra que o GQ resultante pode ser modificado através de uma reação subsequente com [Z], que contém um grupo Z funcional que pode ser ligado

15 ao GQ, para criar o GQ modificado.

Exemplos de substratos prontamente acessíveis que podem formar os fragmentos ligantes através de reações de substituição incluem, entre outros:

- hidrocarbonos de di-haloalquil (cíclico ou acíclico, alifático ou aromático) contendo de aproximadamente 2 a 18 átomos de carbono nos quais os dois átomos

20 de halogênio são anexados a átomos de carbono saturados primário ou secundários diferentes;

- hidrocarbonos de di-haloalquil substituído (cíclico ou acíclico, alifático ou aromático) contendo de aproximadamente 2 a 18 átomos de carbono nos quais os dois átomos de halogênio são anexados a átomos de carbono saturados primário ou

25 secundários diferentes, e nos quais o hidrocarbono é adicionalmente substituído

com hidroxila (-OH); ou alcoxi e ariloxi (-OR, onde R é um grupo hidroxila tendo de aproximadamente 1 a 24 átomos de carbono), contanto que os substituintes adicionais não estejam anexados a um dos átomos de carbono que carregam o halogênio;

- 5
- ésteres de ácido dissulfônico de diols primários, diols secundários ou uma combinação destes;
 - epihalohidrinas, ou
 - éteres bis-glicidil

Solventes não são necessários para preparar composições de GQ

10 randômicas da tecnologia atualmente descrita. Entretanto, composições de GQ randômicas são preferivelmente preparadas em solventes para auxiliar no processamento e no manuseio. Exemplos de solventes que podem ser usados na presente tecnologia incluem, por exemplo, metanol, etanol, 2-propanol, 1-propanol, 2-butanona, acetona, éteres glicol e água. No geral, solventes orgânicos com no

15 mínimo solubilidade em água parcial são adequados, contanto que eles não interfiram nas reações químicas envolvidas na criação de *bis-quats* ou GQs. Muitos dos *bis-quats* se solidificam quando estão sendo resfriados para aproximadamente temperatura ambiente, dessa forma, os solventes são comumente preferidos para facilitar o manuseio.

20 Geralmente, ao criar GQs randômicos, a amina (preferivelmente uma amidoamina terciária) ou mistura de amina pode ser dissolvida em um solvente compatível à água. Água pode ser usada como um co-solvente em níveis de aproximadamente 1% a 99% por peso da composição de solvente.

Então, se um substrato de epihalohidrina for usado, ácido pode ser

25 adicionado lentamente à solução em quantidade suficiente para reagir com metade

dos equivalentes da amina terciária. Uma vez que neutralização parcial da amina estiver concluída, o substrato (por exemplo, epiclorohidrina) pode ser adicionado à solução lentamente, tipicamente durante um período de aproximadamente 15 minutos a 2 horas. A temperatura durante a adição do substrato é preferivelmente de aproximadamente 25°C a 100°C e mais preferivelmente de aproximadamente 40°C a 70°C. A carga total de substrato é preferivelmente de aproximadamente 0,5 a 0,6 mol por mol de amina terciária. Preferivelmente, um leve excesso do substrato, por exemplo, de aproximadamente 0,52 mol por mol de amina terciária, é usado para atingir quaternização suficiente assim como níveis baixos de amina livre e sal de amina estão presentes no produto final.

Após a carga do substrato estar completa, o processo é continuado até a reação do substrato estar completa. O grau de completação da reação pode ser determinado por métodos de titulação, por exemplo, por titulação de amina livre residual e níveis de sal de amina, e por titulação de conteúdo de halóide por métodos de nitrato de prata. Se necessário, substrato adicional é carregado para reduzir níveis de amina livre e sal de amina para níveis aceitavelmente baixos. Níveis aceitavelmente baixos são preferivelmente assim como, no mínimo, aproximadamente 90% dos equivalentes de amina terciária inicial total, carregados são convertidos em compostos de amônio quaternário (aproximadamente 90% de conversão molar). Uma vez que a reação estiver completa, propriedades como concentração de ativos e pH são ajustadas (se desejado) através da adição de solventes adicionais (para ativos) e ácidos ou bases (para ajuste de pH).

Alguns *bis-quats* da presente tecnologia podem ser usados como princípios ativos em composições gelificantes. A adição de composições gelificantes sólidas, não diluídas à água freqüentemente faz com que os sólidos se tornem

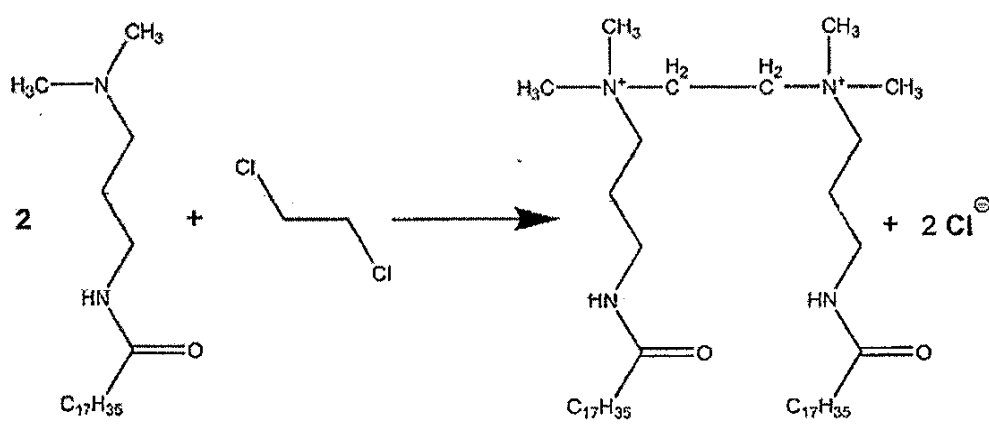
revestidos com gel e a dissolução se torne difícil e possa exigir aquecimento adicional, mistura e tempo. A formulação dos *bis-quats* ou GQs da presente tecnologia com solventes orgânicos, ou misturas de solventes orgânicos e água é preferida, porque esta fornece composições líquidas que se dissolvem eficientemente quando adicionadas a uma solução a ser gelificada ou se tornar espessa. Em exemplos onde solventes orgânicos mínimos são desejados, como em agentes gelificantes sólidos ativos altos, técnicas de dissolução mecânicas, como misturadores de alta pressão, podem ser usadas para preparar soluções gelificantes.

- Os seguintes esquemas de reações específicos ainda demonstram métodos de preparação de compostos bis-quaternários randômicos da presente tecnologia.

Esquema de Reação 1:

- Nesse esquema, o ligante é derivado de 1,2-dicloroetano. A amina terciária é o estearamidopropil dimetilamina (SAPDMA), derivado do ácido esteárico e 3-dimetilaminopropil-1-amina. Os átomos de cloro são nucleófilos, que se tornam os íons contrários negativos (cloreto) que mantêm uma carga elétrica líquida de zero (equilíbrio de carga). O produto é *quat* gêmeo de estearamidopropil gêmeo.

ESQUEMA 1

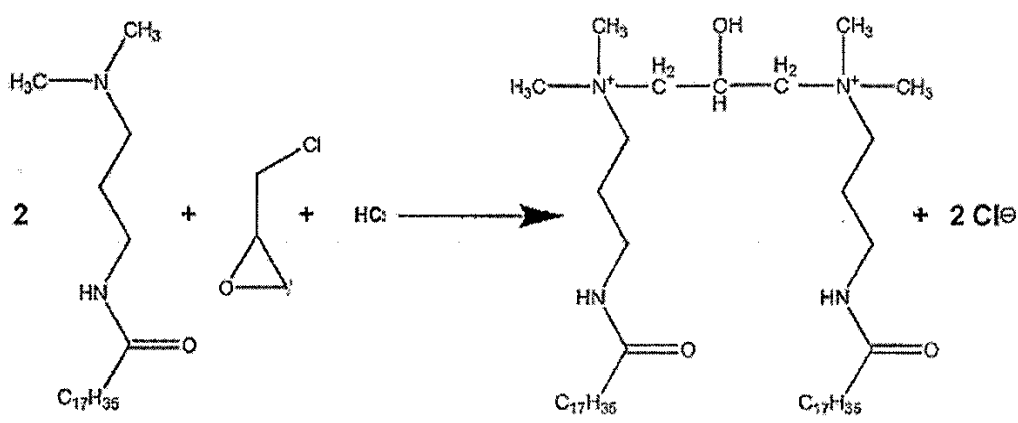


Uma prática comum na literatura relacionada com surfactantes gêmeos é usar uma notação condensada para descrever o hidrófobo e o ligante (também referido como “espaçador”). Em geral, a notação usada é $m-n-m$, onde m é o comprimento da cadeia do carbono hidrofóbico na alquilamina e n é a quantidade de átomos de carbono no ligante. Modificações a essa notação são usadas nessa divulgação para descrever *quats* policatiônicos. Alguma designação é exigida para notar que os hidrófobos nos *bis-quats* no Esquema 1 não são de alquilaminas, mas, na verdade, eles são de amidopropil dimetilaminas (APDMA). A notação usada posteriormente para esse tipo de GQ é 18APDMA-2-18APDMA. Esse exemplo de notação especifica que ambos os hidrófobos possuem 18 átomos de carbono que são parte de um amidopropil dimetilaminas e que o ligante é uma cadeia de dois átomos de carbono (etileno).

Esquema de Reação 2:

Nesse esquema, a epíclorohidrina é usada para formar o ligante. Um mol de ácido, ácido clorídrico reage com um mol da amina terciária. A epíclorohidrina reage com o sal de cloridrato de amina (através do grupo funcional de oxirano) e a amina terciária livre (através do grupo de clorometil) para formar o GQ. O GQ nesse caso pode ser representado pela notação 18APDMA-3(OH)-18APDMA. O ligante nesse caso tem 3 átomos de carbono, mas também inclui um grupo hidroxila, que é indicado pela (OH). Conforme no Esquema 1, os íons contrários negativos são cloreto.

ESQUEMA 2

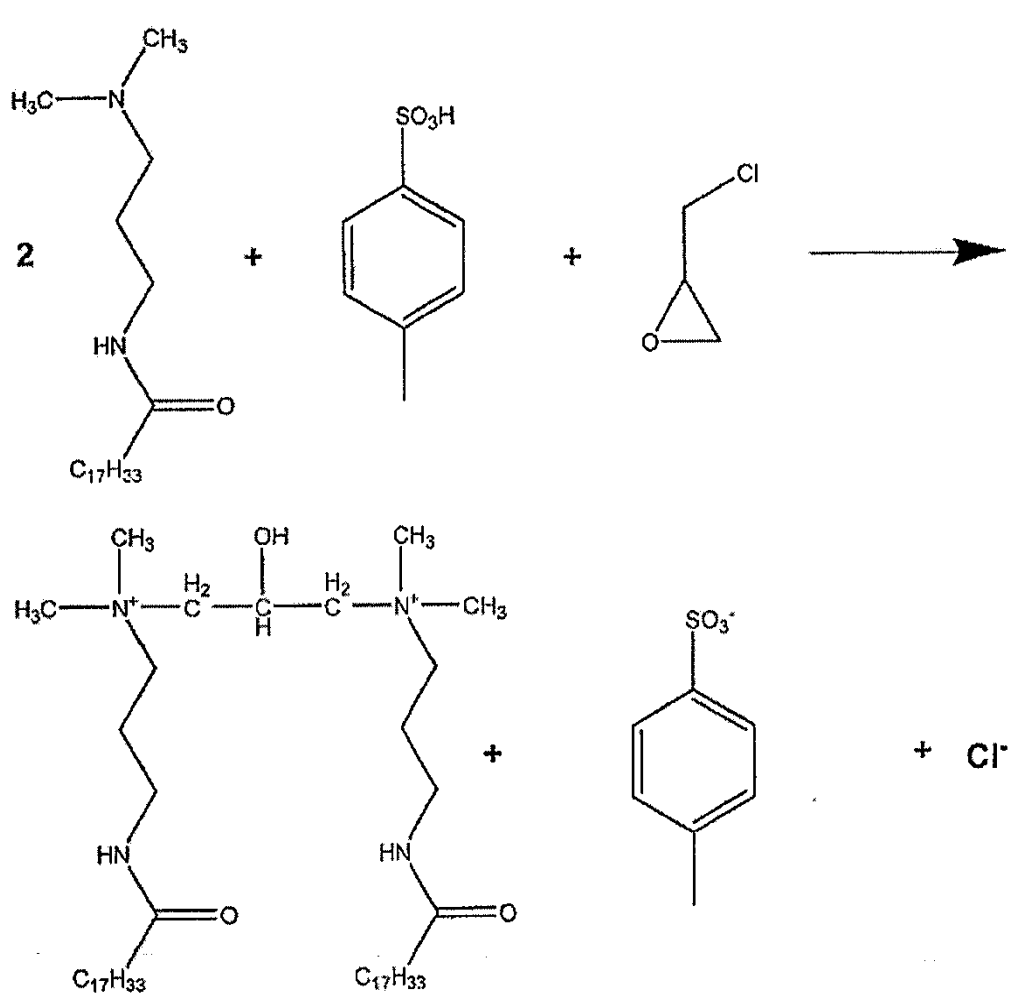


Esquema de Reação 3:

Como no Esquema de Reação 2, esse esquema usa dois mols de amina terciária com um mol de um ácido e o ligante é derivado de epichlorohidrina.

- 5 Entretanto, nesse esquema de reação, o ácido é ácido para tolueno sulfônico (PTSA). O resultado desse aspecto do Esquema de Reação 3 é que metade dos íons contrários negativos para esse GQ é o ânion de tolueno sulfonato, enquanto a outra metade exigida para atingir equilíbrio de carga é cloreto. Íons contrários de sulfonato orgânico, especialmente aromáticos, são desejáveis em alguns casos
- 10 porque eles conferem propriedades úteis às composições da presente tecnologia, por exemplo, eles promovem formação de vesícula.

ESQUEMA 3

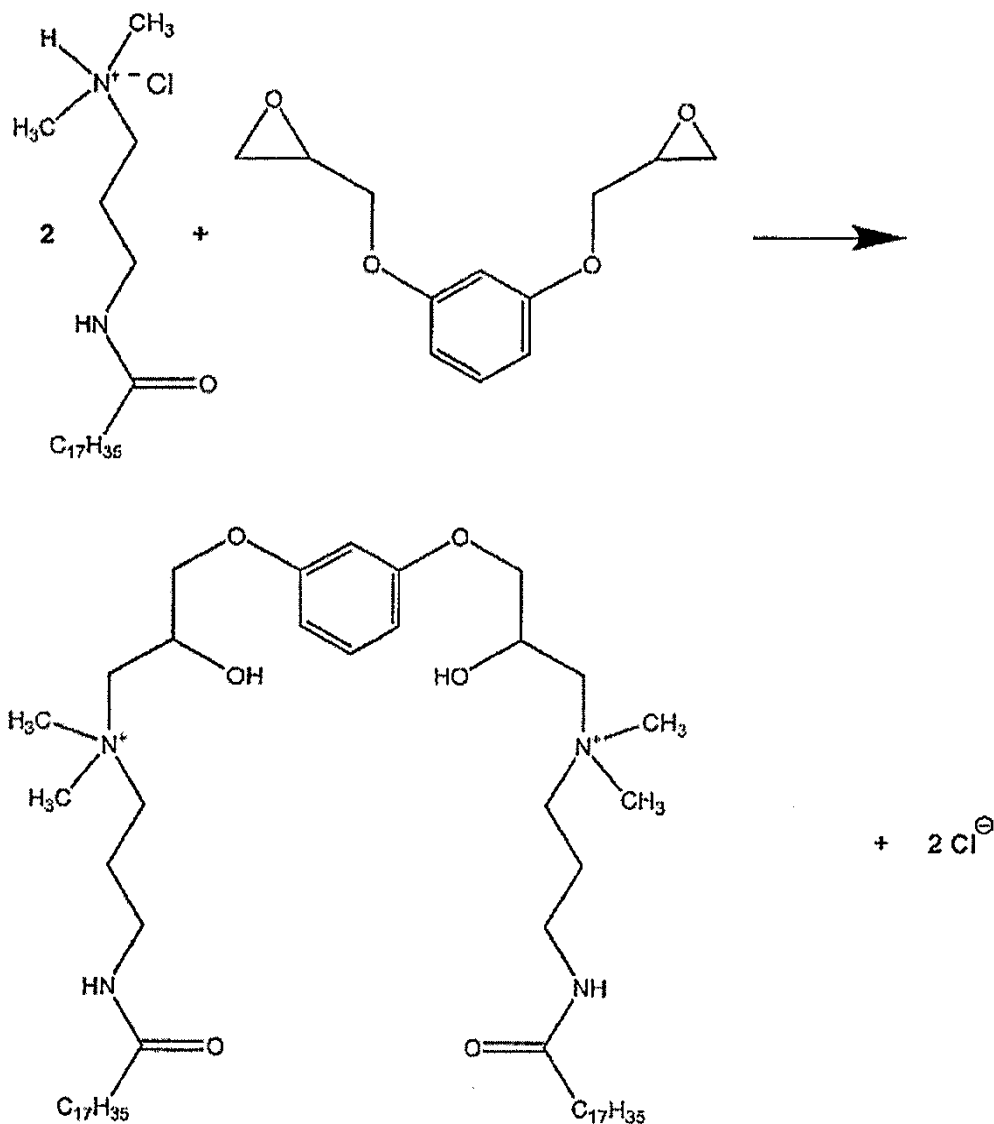


- A notação para esse GQ também difere daquela no Esquema de Reação 2, porque o hidrófobo é oleil nesse caso, em vez de estearil ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}$ em vez de $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$). A presença de ligações duplas nos ácidos graxos e seus derivados é comumente notada pela quantidade de átomos de carbono no ácido graxo, seguida por dois pontos, seguidos pela quantidade de ligações duplas na molécula. Dessa forma, o ácido oléico pode ser notado por 18:1. Aplicando essa notação à notação de GQ descrita anteriormente, o GQ do Esquema 3 se torna 18:1APDMA-(OH)-18:1APDMA. Os íons contrários no GQ não são especificados na notação diminuída.
- 10 Esquema de Reação 4:

Esse esquema de reação usa um composto de diglicidil para formar o

ligante.

ESQUEMA 4



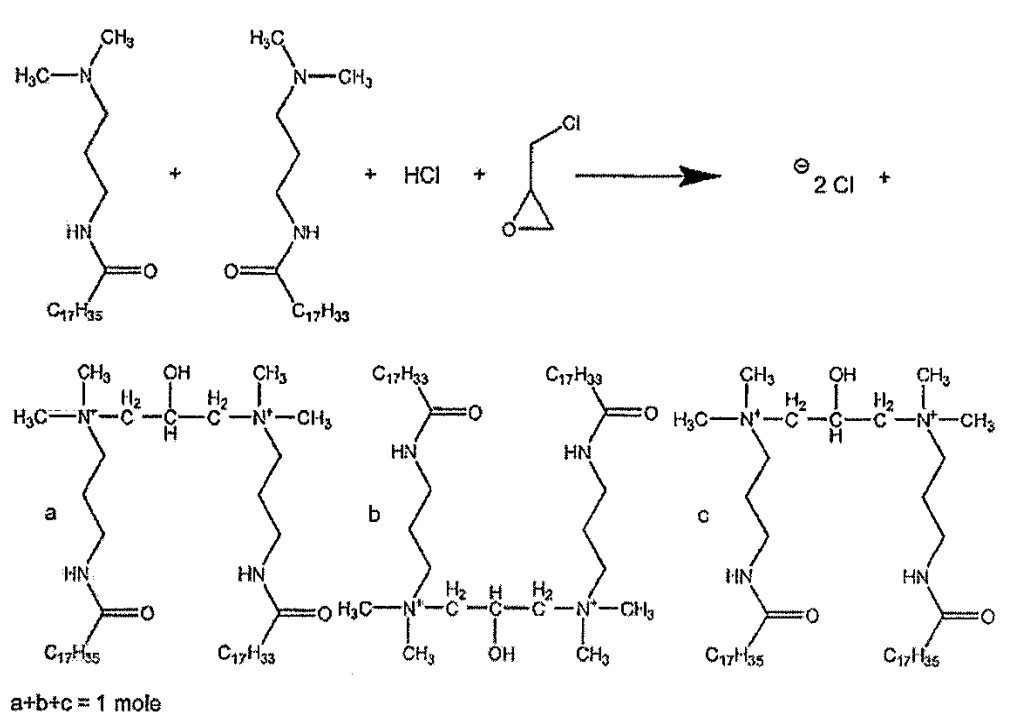
Nesse esquema, o composto de diglicidil é resorcinol diglicidil éter
 5 (RDGE). Para reações de aminas com ligantes diglicidil, as aminas são primeiro totalmente neutralizadas com um ácido (tipicamente clorídrico, PTSA ou ácido xileno sulfônico). O sal de amina, então, reage com as funcionalidades de oxirano do composto de diglicidil para formar o GQ. Ao usar a notação diminuída para GQs dos compostos de diglicidil, uma abreviação para o composto de diglicidil é usada, isto é,

18APDMA-RDGE-18APDMA para esse GQ (nenhuma indicação é usada para as duas hidroxilas nesse caso).

Note que esse esquema pode ser usado para produzir compostos livres de sais halóides pelo uso de ácido sulfônico para neutralizar as amina. Outros diglicidil éteres (DGE), como DGE de trietilenoglicol, DGE de butanediol e DGE de bisfenol também podem ser usados.

Esquema de Reação 5:

ESQUEMA 5



O Esquema de Reação 5 usa uma mistura de diferentes amidoaminas para criar uma mistura randômica de GQs. Nesse caso, dois diferentes tipos de amidoaminas (estearil = 18 e oleil = 18:1) são usados nas quantidades equimolares. Quando uma mistura de amina é usada, a composição do produto é uma mistura estatística determinada pelas reatividades relativas e concentrações das diferentes amina. Qualquer quantidade de diferentes amidoaminas pode ser usada, contanto que os mols totais da amina terciária sejam suficientes para reagirem com 1 mol do

substrato (epiclorohidrina nesse esquema).

A mistura do produto desse exemplo contém 18APDMA-3(OH)-18APDMA, 18:1APDMA-3(OH)-18APDMA e 18:1APDMA-3(OH)-18:1APDMA.

Esquema de Reação 6:

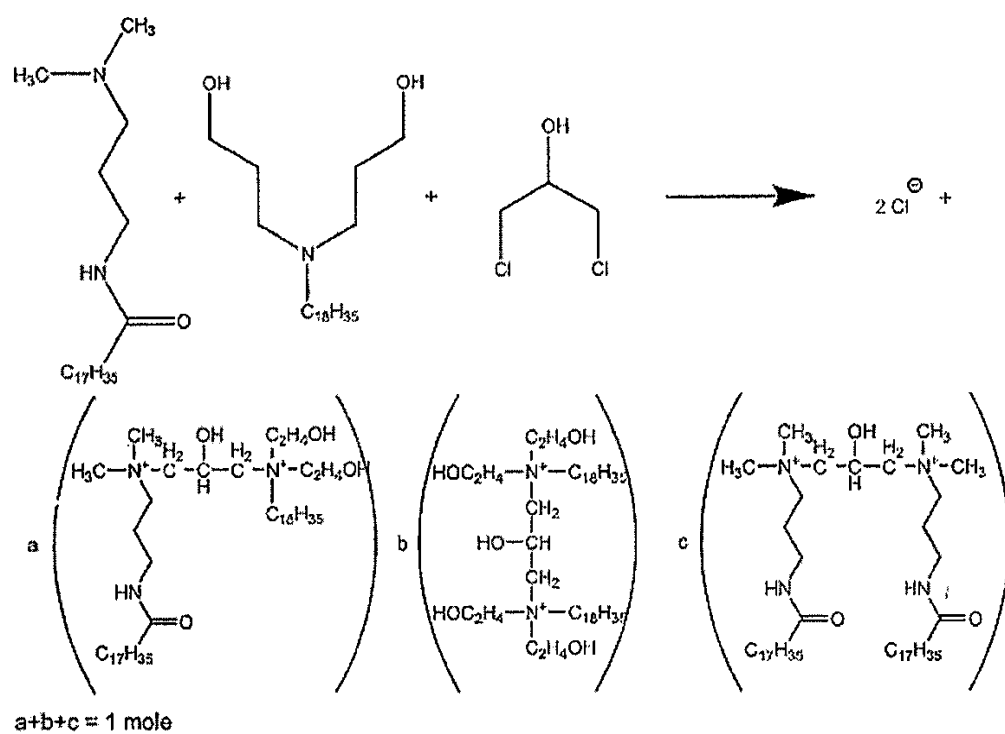
5 Nesse esquema, uma amidoamina (estearamidopropil dimetilamina) é usada com um bis-hidroxietil-alquilamina para criar uma composição de GQ com 1,3-dicloro-2-propanol como o substrato para fornecer o ligante no GQ. Conforme discutido acima, quando uma mistura de aminas é usada, a composição do produto é uma mistura estatística determinada pelas reatividades relativas e concentrações das

10 diferentes aminas, que é chamada de uma composição de GQ randômico na presente tecnologia. Qualquer quantidade de amidoaminas e alquilaminas diferentes pode ser usada, contanto que os mols totais da amina terciária sejam suficientes para reagirem com 1 mol do ligante.

O ligante nesse caso (2-hidroxipropil) é o mesmo conforme aquele

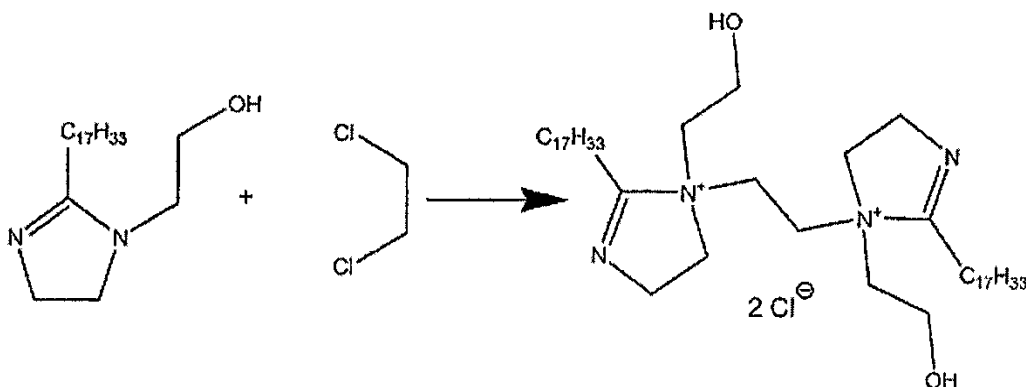
15 derivado a partir do uso de epiclorohidrina como um substrato. Para notação diminuída, o grupo hidroxietil é abreviado por HE com um 2 subscrito porque há dois deles. Essa mistura consiste de 18APDMA-3(OH)-18HE₂, 18HE₂-3(OH)-18HE₂ e 18APDMA-3(OH)-18APDMA.

ESQUEMA 6



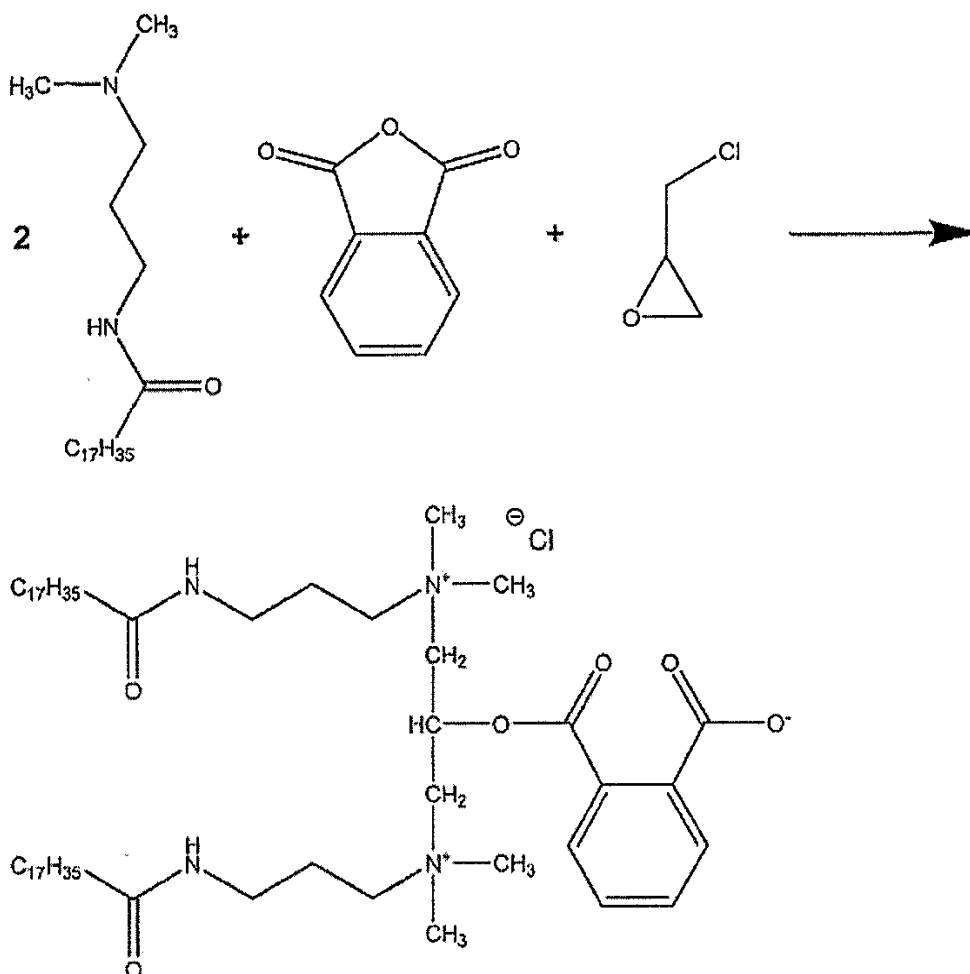
Esquema de Reação 7:

Esse esquema de reação mostra um método de preparo de uma composição de GQ randômico de uma amidoamina (estearamidopropil dimetilamina) e um éster amina, usando epiclorohidrina como o substrato. Notação diminuída para éster aminas é EA, como um subscrito para indicar a quantidade de substituintes hidrofóbicos no nitrogênio que possuem ligações de éster. Dessa forma, 18EA₁-3(OH)-18EA₁ é o terceiro GQ mostrado no Esquema de Reação 7, no qual ambos os nitrogênios quaternários possuem substituintes hidrofóbicos com ligações de éster.



Esquema de Reação 9:

Nesse esquema, um derivado de ácido carboxílico de ácido não-graxo é usado para preparar uma composição de GQ. Da mesma forma que no Esquema de Reação 2, dois mols de um ácido graxo derivado de amidopropil dimetilaminas são fornecidos como as aminas terciárias e o ligante é derivado de epíclorohidrina. Entretanto, esse *bis-quat* não é preparado usando HCl, mas, na verdade, usando um derivado de ácido dicarboxílico, anidrido orto-ftálico. Os nucleófilos da epíclorohidrina nesse caso podem ser formalmente considerados como sendo um equivalente de cloreto e um equivalente de ânion alcóxido (derivado da abertura do anel do oxirano). O ânion alcóxido é “agarrado” pela reação subsequente com o anidrido orto-ftálico para formar o meio éster de ftalato. O ânion de carboxilato também formado durante esse processo fornece um equivalente de íon contrário negativamente carregado aos nitrogênios catiônicos. O equivalente adicional de íon contrário vem do equivalente de cloreto. Compostos como esses, nos quais, no mínimo, uma porção do íon contrário é também covalentemente ligado à molécula catiônica, fornecem certos efeitos de desempenho desejados em suas composições, como solubilidade à água elevada, ou propriedades de viscoelasticidade, gelificação, espessamento ou redução do arrasto melhoradas.



Bis-quats Dissimétricos ou Estruturalmente Definidos

Em conformidade com, no mínimo, algumas configurações, a tecnologia atualmente descrita fornece *bis-quats* estruturalmente definidas, que podem ser, por exemplo, GQs dissimétricos ou *bis-quats* não-gêmeos dissimétricos.

Conforme usado no presente documento, uma composição *bis-quat* é descrita como “estruturalmente definida” se a distribuição dos componentes simétricos na composição policatiônica é diferente da distribuição que, de outra forma, seria obtida pelo processo randômico conforme descrito acima. Conforme usado no presente documento, “distribuição dos componentes simétricos” significa os pares entre $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ e $\text{NR}_4\text{R}_5\text{R}_6$.

Bis-quats estruturalmente definidos da presente tecnologia podem ser formados através do que pode ser chamado de processo de etapas. Pontos importantes do processo de etapas incluem que, no mínimo, dois tipos diferentes de aminas de funcionalidade teórica 1 são usados para fornecer dois equivalentes de aminas que podem reagir com um mol de um substrato de funcionalidade teórica 2, e também que as reações químicas que formam os *bis-quats* são conduzidas em uma maneira que dissimetria ou um grau substancial de definição estrutural nas moléculas do produto é estabelecido. A Figura 3 ilustra esquematicamente um arranjo dissimétrico.

10 Cada um dos fragmentos catiônicos conforme mostrado na Figura 3 pode ser derivado de uma mistura de diferentes aminas. Portanto, duas misturas de diferentes aminas podem ser usadas para cada um dos fragmentos catiônicos. Em conformidade com, no mínimo, uma configuração da presente tecnologia, as composições das duas misturas devem ser diferentes (diferentes na composição química, nas concentrações de componentes parecidos, ou ambas).

Quando misturas de aminas são derivadas de petróleos que ocorrerem naturalmente (vegetal ou animal), então, muitos dos componentes de ácido graxo são idênticos (embora eles possam estar presentes em diferentes quantidades). Se as duas misturas de amina usadas por fragmentos 1 e 2 catiônicos da Figura 3 diferirem apenas na fonte de seus hidrófobos derivados de ácido graxo, então, é provável que um processo de etapas para preparação de *quats* policationicos produzirá alguns componentes policationicos que não sejam dissimétricos. Entretanto, a distribuição dos diferentes ácidos graxos é relativamente única para cada uma das fontes. Por exemplo, os ácidos graxos derivados de óleo de soja tipicamente incluem aproximadamente 7 ácidos graxos diferentes. Ácidos graxos de

óleo de milho tipicamente incluem aproximadamente 5 ácidos graxos diferentes, todos dos quais são encontrados nos ácidos graxos de soja, mas em diferentes proporções. Portanto, se o fragmento 1 catiônico for derivado de soja, enquanto o fragmento 2 catiônico foi derivado de milho, então, a composição de *bis-quat* dos dois conterá componentes simétricos. Entretanto, as proporções dos componentes *bis-quats* simétricos e dissimétricos formados pelo processo de etapas são diferentes das proporções que são obtidas quando o processo de etapas da tecnologia atualmente descrita não é usada. Quando as aminas são misturadas antes da quaternização, em um processo conforme descrito acima para composição de GQ randômica, uma mistura estatística determinada pelas reatividades relativas e concentrações das diferentes aminas resultará.

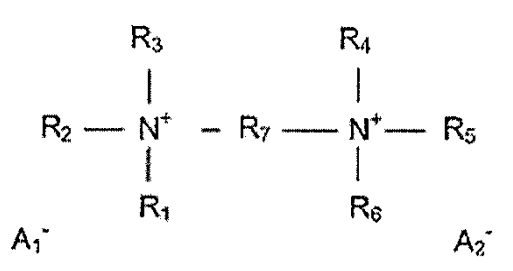
Uma pessoa de conhecimentos comuns da área compreenderá também que enquanto uma reação pode ser substancialmente seletiva para um certo grupo retirante sobre outro, não é necessário para esta ser 100% seletiva para os fins da presente tecnologia. Dessa forma, mesmo quando as misturas de amina usadas no processo de etapas não tiverem componentes comuns, é possível que algumas quantidades de compostos policatiônicos simétricos sejam formadas. Portanto, para fins da tecnologia atualmente descrita, uma composição bis-catiônica é descrita como estruturalmente definida se a distribuição dos componentes simétricos na composição policatiônica for diferente da distribuição que, de outra forma, seria obtida por um processo randômico.

Preferivelmente, as duas misturas de amina são selecionadas de modo que elas tenham características distintas significativas, como aminas alcoxiladas com aminas substituídas como dimetil, ou os hidrófobos derivados de ácidos graxos possuem características distintas como grau de saturação e quantidades de cadeia

de carbono com comprimentos de aproximadamente 18 e maiores. O processo de etapas pode aumentar as quantidades de *quats* policatiônicos dissimétricos sobre a qual seria obtida pelo processo randômico conforme descrito acima.

Em conformidade com a tecnologia atualmente descrita, a definição estrutural das composições policatiônicas é tipicamente aparente através de seu efeito nas propriedades físicas das composições viscoelásticas como tendência para cristalizar, ponto de fusão, solubilidade em água e outros solventes e nas propriedades reológicas conferidas a suas soluções. Algumas ou todas as propriedades de uma composição policatiônica estruturalmente definida normalmente são diferentes de uma composição policatiônica não estruturalmente definida, criada a partir dos mesmos componentes por um processo randômico.

Semelhante àquela de uma molécula *bis-quat* em uma composição randômica, a estrutura das moléculas *bis-quat* dissimétricas em uma ou mais composições *bis-quat* estruturalmente definidas da tecnologia atualmente descrita pode ser representada pela seguinte fórmula geral:



Em algumas configurações de moléculas *bis-quat* dissimétricas da presente tecnologia, tendo essa estrutura geral, R_2 , R_3 , R_4 e R_5 podem ser membros independentemente selecionados de (a) grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono ou (b) grupos de hidrocarbila substituído tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono. Alternativamente, R_2 e R_3 podem ser membros de um anel heterocíclico, preferivelmente um anel heterocíclico

contendo 5 ou 6 átomos de carbono. Nessas configurações, R_4 e R_5 podem ser membros de um anel heterocíclico diferente ou podem ser independentemente selecionados do grupo (a) conforme definido acima ou do grupo (b) conforme definido acima; Quando R_4 e R_5 são membros de um anel heterocíclico diferente, esse anel contém preferivelmente 5 ou 6 átomos de carbono.

Adicionalmente, em algumas configurações dessas moléculas *bis-quats* dissimétricas da presente tecnologia, R_1 e R_6 podem ser membros independentemente selecionados do grupo (a) conforme definido acima, grupo (b) conforme definido acima, ou (c) grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 13 a 40 átomos de carbono ou grupos de hidrocarbila substituídos tendo de aproximadamente 13 a 40 átomos de carbono. Em algumas dessas configurações, os grupos de hidrocarbila ou grupos de hidrocarbila substituídos do grupo (c) podem abranger carboxamidas, carboximidas, policarboxamidas, policarboximidas, carboxamidinas, carboximidinas, ésteres carboxílicos, ésteres policarboxílicos, ácidos carboxílicos, ácidos policarboxílicos, carboxilatos, policarboxilatos ou combinações destes.

Em algumas configurações particularmente preferidas, no mínimo, um de R_1 ou R_6 é um membro do grupo (c) e em algumas dessas configurações, podem ainda abranger um anel de hidrocarbila cíclico ou um anel heterocíclico. Em algumas configurações, R_1 ou R_6 são ambos escolhidos do grupo (c), enquanto em outros, apenas R_1 ou R_6 é escolhido do grupo (c). Em, no mínimo, uma configuração, R_1 é selecionado do grupo (c) e R_6 é selecionado do grupo (a) ou grupo (b). Em, no mínimo, uma configuração, cada um de R_4 , R_5 e R_6 é um grupo de hidrocarbila tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono ou grupo de hidrocarbila substituído tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono. Em algumas configurações

preferidas, no mínimo, um de R₁ ou R₆ é derivado de um ácido carboxílico tendo de aproximadamente 13 a 40 átomos de carbono, e mais preferivelmente de aproximadamente 16 a 22 átomos de carbono. Em algumas configurações particularmente preferidas, o ácido carboxílico é derivado de um óleo animal ou
5 vegetal.

Além disso, em configurações de moléculas *bis-quat* dissimétricas da presente tecnologia, no mínimo, um de R₁, R₂ ou R₃ é diferente de cada um de R₄, R₅ e R₆.

Os grupos de hidrocarbila de grupos (a), (b) e (c) podem ser arranjados
10 em qualquer combinação quimicamente racional, incluindo alifática, aromática, acíclica ou cíclica.

Em configurações da presente tecnologia onde qualquer um de R₁ ou R₆ é selecionado do grupo (b), os grupos de hidrocarbila substituídos do grupo (b) podem ter um ou mais substituintes selecionados de hidroxila (-OH), alcoxi, ariloxi,
15 carbonato éster, carbamato, sulfonato, fosfinato, fosfito, fosfato, fosfonato ou combinações destes. Em algumas dessas configurações, os substituintes alcoxi ou ariloxi têm a fórmula geral – OR, onde R é um grupo de hidrocarbila tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono.

Na fórmula fornecida acima com relação a uma estrutura geral de uma
20 molécula *bis-quat* da presente tecnologia, R₇ pode ser um membro selecionado de: grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 2 a 30 átomos de carbono, ou grupos de hidrocarbila substituídos tendo de aproximadamente 2 a 30 átomos de carbono. Por exemplo, em algumas configurações da presente tecnologia, R₇ abrange grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 3 a 8 átomos de carbono
25 ou grupos de hidrocarbila substituídos tendo de aproximadamente 3 a 8 átomos de

carbono. Em configurações preferidas desse tipo, R₇ tem uma configuração linear. Assim como outro exemplo, em algumas configurações da presente tecnologia, R₇ abrange grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 9 a 21 átomos de carbono ou grupos de hidrocarbila substituídos tendo de aproximadamente 9 a 21 átomos de carbono. Em configurações preferidas desse tipo, R₇ tem uma configuração abrangendo uma estrutura de anel. Em outra configuração preferida ainda, R₇ abrange um anel ou anéis aromáticos substituídos.

Nas configurações da presente tecnologia onde qualquer um de R₇ é um grupo de hidrocarbila substituído, o grupo de hidrocarbila pode ter um ou mais substituintes selecionados de hidroxila, alcoxi, ariloxi, carbonato éster, carbamato, ácido sulfônico, sulfonato, ácido fosfínico, fosfinato, ácido fosforoso, fosfito, ácido fosfórico, fosfato, fosfonato ou combinações destes. Em algumas dessas configurações, os substituintes alcoxi ou ariloxi têm a fórmula geral – OR, onde R é um grupo de hidrocarbila tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono.

Há diversas características que podem ser preferidas para R₇ conforme usado na presente tecnologia. Por exemplo, em, no mínimo, algumas configurações particularmente preferidas, o R₇ é hidrofílico. Assim como outro exemplo, em, no mínimo, algumas configurações, R₇ é um grupo aromático substituído. Ainda em outro exemplo, em, no mínimo, algumas configurações, R₇ é um grupo de hidrocarbila substituto que não é um hidroxialquileno.

Em diferentes configurações da presente tecnologia, R₇ pode ser derivado de várias fontes. Por exemplo, em algumas configurações preferidas, R₇ é derivado de um substrato incluindo dois locais reativos com diferentes reatividades. Assim como outro exemplo, R₇ pode ser derivado de um éster de ácido dissulfônico de um diol primário, um diol secundário, um derivado deste, ou uma combinação

deste. Assim como outro exemplo, R_7 pode ser derivado de uma epihalohidrina. Ainda, R_7 pode ser derivado de um éter bis-glicidil. Em, no mínimo, algumas configurações, R_7 pode ser derivado de um hidrocarbono di-haloalquil contendo de aproximadamente 2 a 12 átomos de carbono, no qual os dois átomos de halogênio são anexados aos diferentes átomos de carbono saturados primários ou secundários, e onde os dois átomos de halogênio possuem diferentes reatividades. Em algumas dessas configurações, os dois átomos de halogênio são diferentes. Em algumas configurações, o hidrocarbono di-haloalquil pode ser substituído por um ou mais substituintes de hidróxi, alcoxi ou ariloxi adicionais, e os substituintes adicionais não são anexados a um dos átomos de carbono que carregam halogênio. Ainda, o hidrocarbono di-haloalquil pode ter um grupo bromoalquil primário ou um grupo cloroalquil secundário.

Os grupos de ânion A_1 e A_2 na fórmula acima são selecionados independentemente e podem ser:

- 1) íons inorgânicos negativamente carregados;
- 2) moléculas orgânicas com um ou mais grupos funcionais negativamente carregados, que podem ser, entre outros, carboxilato, sulfonato ou fosfato; ou
- 3) grupo(s) funcional(is) negativamente carregado(s) que são parte de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 ou R_7 , que pode(m) ser, entre outros, carboxilato, sulfonato ou fosfato.

Quando houver uma ou mais cadeias de carbono hidrofóbico anexadas a cada átomo de nitrogênio quaternário na fórmula acima, o *bis-quat* é um *quat* gêmeo (GQ). Quando houver apenas uma cadeia hidrofóbica por dois átomos de nitrogênio quaternário, o *bis-quat* é um *bis-quat* não-gêmeo. Foi surpreendentemente descoberto que os *bis-quats* não-gêmeos da presente tecnologia, tendo um hidrófobo em um átomo de nitrogênio quaternário e nenhum

hidrófobo no outro átomo de nitrogênio quaternário, exibem algumas propriedades particularmente úteis e inesperadas. Por exemplo, esses *bis-quats* têm a capacidade de formar géis viscoelásticos em uma ampla variação de concentrações de sal (por exemplo, de aproximadamente 5% por peso a 75% por peso de sal). Soluções

5 salinas (salmouras) com concentrações salinas acima de aproximadamente 20% por peso possuem densidades substancialmente maiores do que aquela de água e são usadas em fluidos de serviço de poço com relação às vantagens que a maior densidade ou concentrações salinas conferem.

Algumas técnicas de composições e formulação de soluções de

10 salmoura livres de sólidos para uso nos fluidos de serviço de poço são ensinadas em Fluidos de Completação e Manutenção de Poços, por Kenneth L. Bridges, Monografia SPE Volume 19 (Sociedade de Engenheiros Petrolíferos, Richardson, Texas, 2000), o conteúdo da qual é incorporado no presente documento por referência. Essas soluções de salmoura podem ser formuladas para uma variação

15 de densidades, de aproximadamente 9,7 a 22,5 libras por galão, para uso em fluidos de completção aquosos onde a densidade maior relativa à água é vantajosa. Por exemplo, no processo de completção de poço, uma transição de um processo de perfuração ou estimulação é feita já que o poço é preparado para produzir hidrocarbonos. O fluido de completção serve para controlar pressões de formação

20 e pode também fornecer proteção contra ou remoção de dano de formação.

Exemplos de soluções de salmoura que podem ser adequadas para uso com a presente tecnologia podem conter um tipo de sal, ou podem conter combinações ou misturas de sais. Por exemplo, algumas soluções de salmoura contêm água e até aproximadamente 25% ou 26% por peso de cloreto de sódio, até

25 aproximadamente 24% por peso de cloreto de potássio, até aproximadamente 47%

por peso de brometo de sódio, até aproximadamente 40% por peso de cloreto de cálcio ou até aproximadamente 66% por peso de brometo de cálcio. Alguns outros exemplos de soluções de salmoura contêm combinações ou misturas de dois ou mais sais. Soluções de salmoura contendo brometo de zinco, por exemplo, 5 preferivelmente, também contêm, no mínimo, um ou dois outros sais, como brometo de cálcio e/ou cloreto de cálcio. Um exemplo de salmoura contendo brometo de zinco para uso em um fluido de completação é uma composição contendo aproximadamente 52,8% por peso de brometo de zinco (ZnBr_2), aproximadamente 22,8% de brometo de cálcio (CaBr_2) e aproximadamente 24,4% de água, com a 10 solução resultante tendo uma densidade de aproximadamente 19,2 libras por galão em aproximadamente 60°C.

O espessamento ou a gelificação de soluções de salmoura podem conferir vantagens adicionais, como vazamento de fluido reduzido na formação e menor dano na formação. Configurações particularmente preferidas de *bis-quats* 15 não-gêmeos da presente tecnologia podem espessar soluções de salmoura e formar géis viscoelásticos de aproximadamente 3% por peso a aproximadamente 10% por peso de *bis-quat* por peso da composição.

Na presente tecnologia, definição estrutural pode ser estabelecida por um processo de etapas, no qual, na primeira etapa, um equivalente de uma amina 20 terciária (ou uma mistura de aminas terciárias) é reagido seletivamente em um local reativo no substrato. Isso cria um composto de amônio quaternário catiônico intermediário no qual o átomo de nitrogênio quaternário carrega um substituinte que possui um nucleóforo, dessa forma, uma reação de substituição subsequente pode, então, ocorrer com um segundo equivalente de uma amina terciária diferente (ou 25 uma mistura diferente de aminas terciárias). Na conclusão da segunda etapa, a

composição contém *bis-quats*, que são estruturalmente definidos em que, para, no mínimo, uma preponderância das moléculas, cada molécula contém um nitrogênio catiônico derivado da primeira etapa (primeiro equivalente de amina(s) terciária(s)) e um átomo de nitrogênio catiônico derivado da segunda etapa (segundo equivalente de amina(s) terciária(s)). Para realizar esse processo de etapas, é necessário atingir

5 seletividade substancial entre as reações com os dois grupos retirantes no substrato.

O substrato para fornecer o fragmento ligante do composto de amônio bis-quaternário dissimétrico da presente tecnologia pode ser designado pela seguinte estrutura:



15 X e Y representam átomos ou grupos funcionais de átomos anexados aos átomos de carbono reativos no substrato. Os átomos de carbono são reativos onde X e Y são nucleófilos adequados nas reações de substituição com aminas terciárias. Além disso, os locais reativos no substrato são reativos a diferentes graus sob condições adequadas, de maneira que uma reação de substituição pode acontecer

20 em um local enquanto deixa o outro local reativo substancialmente intacto.

Por exemplo, X e Y podem ser pares diferentes de átomos de halogênio, especialmente cloro e brometo, ou cloro e iodo. Os grupos cloroalquil são geralmente menos reativos do que os grupos bromoalquil ou iodoalquil em reações de substituição, quando os grupos alquil são os mesmos. Controlando

25 cuidadosamente as condições de reação para minimizar a reação no local reativo

que carrega um átomo de cloro, reação seletiva em um local reativo carregando ou um átomo de brometo ou um átomo de iodo pode ocorrer na primeira etapa conforme descrito acima. Na segunda etapa, amina adicional pode ser reagida com o grupo cloroalquil sob condições suficientes para ocorrer essa reação, dessa forma, gerando os *bis-quats* estruturalmente definidos.

Outros fatores também podem aumentar a seletividade de reação entre os locais reativos no substrato. Por exemplo, um carbono primário é geralmente mais suscetível a reações de substituição do que um átomo de carbono secundário devido a impedimento estérico. Um local reativo de bromoalquil primário é geralmente mais reativo do que um grupo bromoalquil secundário, que é geralmente mais reativo do que um grupo cloroalquil secundário (que é menos reativo do que um grupo cloroalquil primário). Dessa forma, um grupo bromoalquil primário pode ser reagido com maior seletividade na presença de um grupo cloroalquil secundário em vez de primário. Fatores adicionais que afetam as reatividades de substratos na reação de substituição são descritos mais completamente no Capítulo 10 da quinta edição da *March's Advanced Organic Chemistry*, por Michael B. Smith e Jerry March (2001), que é incorporada no presente documento por referência. Dentro desse capítulo, os grupos retirantes são classificados por capacidade de se tornarem um nucleóforo em reações de substituição em átomos de carbono saturados. Pares adequados de X e Y podem ser selecionados dessas classificações de modo que seletividade de reação adequada seja alcançada. Para atingir os *bis-quats* dissimétricos descrito aqui, é suficiente que os grupos X e Y estejam anexados aos locais reativos que podem ser reagidos primeiramente em uma preponderância de um local, seguido por uma segunda reação no restante dos locais.

Uma categoria de substratos preferidos nesse processo é

epihalohidrinas. Em uma epihalohidrina, X e Y são um grupo clorometil e um grupo funcional de oxirano. Conforme ilustrado na Figura 4, reação substancialmente seletiva com a funcionalidade de oxirano pode ocorrer. Na Figura 4, primeiro, um primeiro equivalente de amina(s) terciária(s) é neutralizado com um ácido, de
5 maneira que apenas sais de amônio de hidrogênio terciário estão presentes. Esses sais de amônio são, então, reagidos com as epihalohidrinas através de funcionalidade de oxirano. Já que, essencialmente, nenhuma amina livre está presente, pouca ou nenhuma reação ocorre no grupo funcional de halometil. Uma vez que a reação entre os sais de oxirano e amônio estiver completa, o segundo
10 equivalente de diferente(s) amina(s) terciária(s) é reagido com a composição resultante da primeira etapa. A amina livre reage com o grupo funcional de halometil nessa etapa, dessa forma, estabelecendo a definição estrutural descrita anteriormente.

Na Figura 4, X pode ser um átomo de cloro, brometo ou iodo. HA é um
15 ácido neutralizante e A^- é a base conjugada do ácido. Exemplos não-exaustivos de ácidos adequados incluem halóides de hidrogênio ou suas soluções aquosas; ácidos oxo inorgânicos, como ácido nítrico; ácidos alquilaril-sulfônicos, como ácido metanossulfônico e ácidos alfa-olefina sulfônicos; ácidos alquilaril-sulfônicos como ácido toluenossulfônico, ácido xilenossulfônico e ácido dodecilbenzenossulfônico e
20 ácidos arilaquil-sulfônicos.

Por exemplo, a fim de criar um *bis-quat* dissimétrico ou estruturalmente definido usando uma epihalohidrina como o substrato, a primeira amina terciária (ou mistura de amina), preferivelmente uma amidoamina terciária, é primeiro dissolvido em um solvente compatível com água. A água é usada como um co-solvente em
25 níveis de aproximadamente 1% a 99% por peso da composição de solvente. Ácido

pode, então, ser adicionado lentamente à solução em quantidade suficiente para reagir com tudo da primeira amina terciária. Uma vez que a neutralização da amina estiver completa, epihalohidrina pode ser adicionada à solução lentamente, tipicamente de aproximadamente 15 minutos a 2 horas. A temperatura durante a
5 adição da epihalohidrina é preferivelmente de aproximadamente 25 a 100°C. A carga total de epihalohidrina é preferivelmente de aproximadamente 1,0 a 1,2 mols por mol da primeira amina terciária. Preferivelmente, um excesso discreto de epihalohidrina, como aproximadamente 1,03 mol por mol de primeira amina terciária, é usado para realizar quaternização mais completa, de maneira que níveis baixos de amina livre e
10 sal de amina estão presentes no produto final.

Após a carga de epihalohidrina estar completa, o processo pode ser continuado até a reação da primeira amina estar completa. O grau de reação de completção da primeira amina pode ser determinado pelos métodos de titulação, por exemplo, pela titulação de amina livre residual e níveis de sal de amina. Se
15 necessário, epihalohidrina adicional é carregada para reduzir níveis de amina livre e sal de amina a níveis aceitáveis. Níveis aceitáveis da primeira etapa são preferivelmente aqueles que, no mínimo, aproximadamente 90% dos equivalentes de amina totais carregados sejam convertidos em compostos de amônio quaternário (aproximadamente 90% de conversão molar). Uma vez que a reação da primeira
20 amina for suficiente, uma segunda amina (preferivelmente diferente da primeira amina) é lentamente carregada à solução da etapa 1, preferivelmente durante aproximadamente 15 minutos a 4 horas. A quantidade da segunda amina carregada é de aproximadamente um mol por mol de epihalohidrina. A temperatura durante a adição da segunda amina é preferivelmente de aproximadamente 25°C a 100°C.
25 Novamente, o processo é continuado até o grau de reação, conforme determinado

por métodos de titulação, ser aceitável. Se necessário, epihalohidrina adicional pode ser carregada para atingir um nível aceitável de conversão de reagente, como aproximadamente 90% de conversão molar mínima para compostos de amônio quaternário. Uma vez que o grau de conversão for aceitável, propriedades como

5 concentrações de ativos e pH podem ser ajustadas (se desejada) através da adição de solventes adicionais (para ativos) e ácidos para bases (para ajuste de pH).

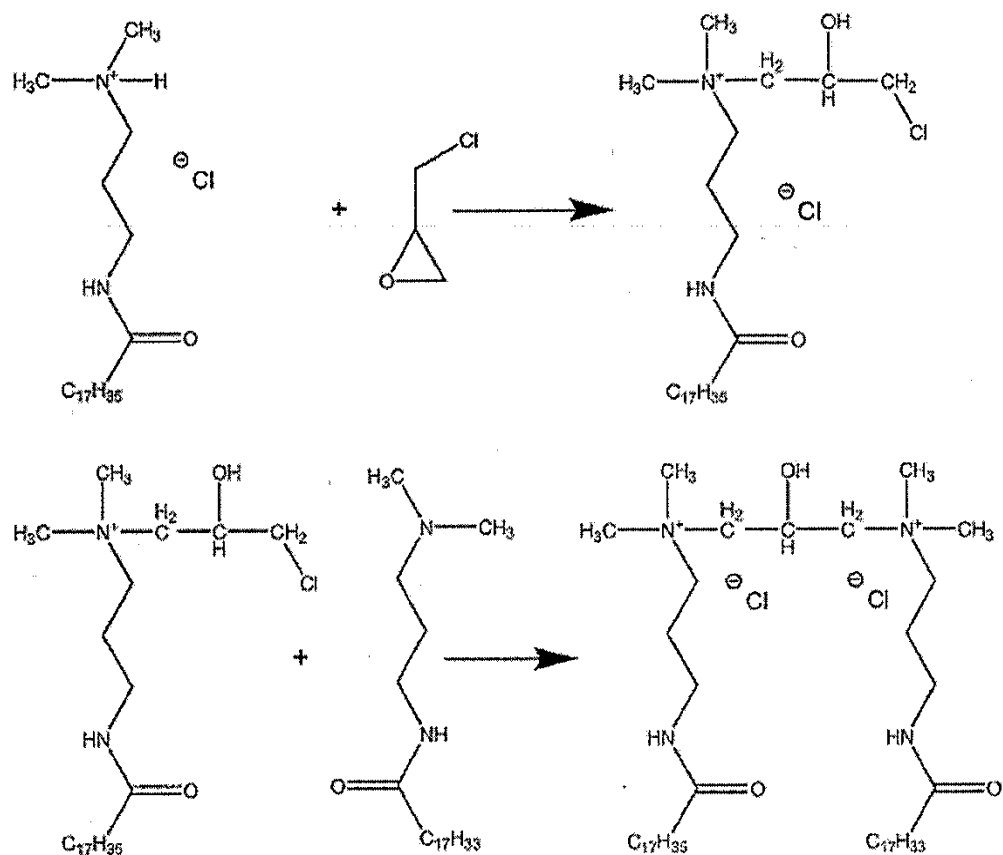
Os seguintes esquemas de reação fornecem ilustrações mais específicas do processo de etapas e as composições estruturalmente definidas da tecnologia atualmente descrita.

10 Esquema de Reação 10:

O Esquema de Reação 10 usa os mesmos componentes nas mesmas razões conforme aqueles no Esquema de Reação 5 descrito acima. Diferente do Esquema de Reação 5, que produz uma mistura estatística (isto é, uma composição de GQ randômica) determinada pelas reatividades relativas e concentrações das

15 diferentes aminas, o Esquema de Reação 10 produz composição de GQ estruturalmente definido contendo uma quantidade muito maior de 18ADPMA-3(OH)-18:1APDMA dissimétrico, e muito menos de 18:1ADPMA-3(OH)-18:1APDMA e 18APDMA-3(OH)-18APDMA.

ESQUEMA 10



Como uma composição estruturalmente definida é muitas vezes preferida, porque, enquanto o componente 18APDMA pode fornecer viscoelasticidade superior e viscosidade maior sobre o 18:1APDMA, o 18APDMA-3(OH)-18APDMA é um sólido em aproximadamente 42% de peso de princípios ativos em uma mistura de água e 2-propanol e é mais difícil de manusear para criar soluções ou géis viscoelásticos. Além disso, soluções viscoelásticas à base de 18APDMA-3(OH)-18APDMA tendem a se tornar nebulosas a opacas quase em temperatura ambiente, devido à tendência do hidrófobo C18 saturado de fazer com que o *bis-quat* de cristalize. Por outro lado, o 18:1APDMA-3(OH)-18:1APDMA é uma pasta macia em aproximadamente 50% de peso de princípios ativos em água e 2-propanol, dessa forma, é mais fácil manusear para criar soluções ou géis viscoelásticos. O 18:1APDMA-3(OH)-18:1APDMA pode fornecer géis viscoelásticos

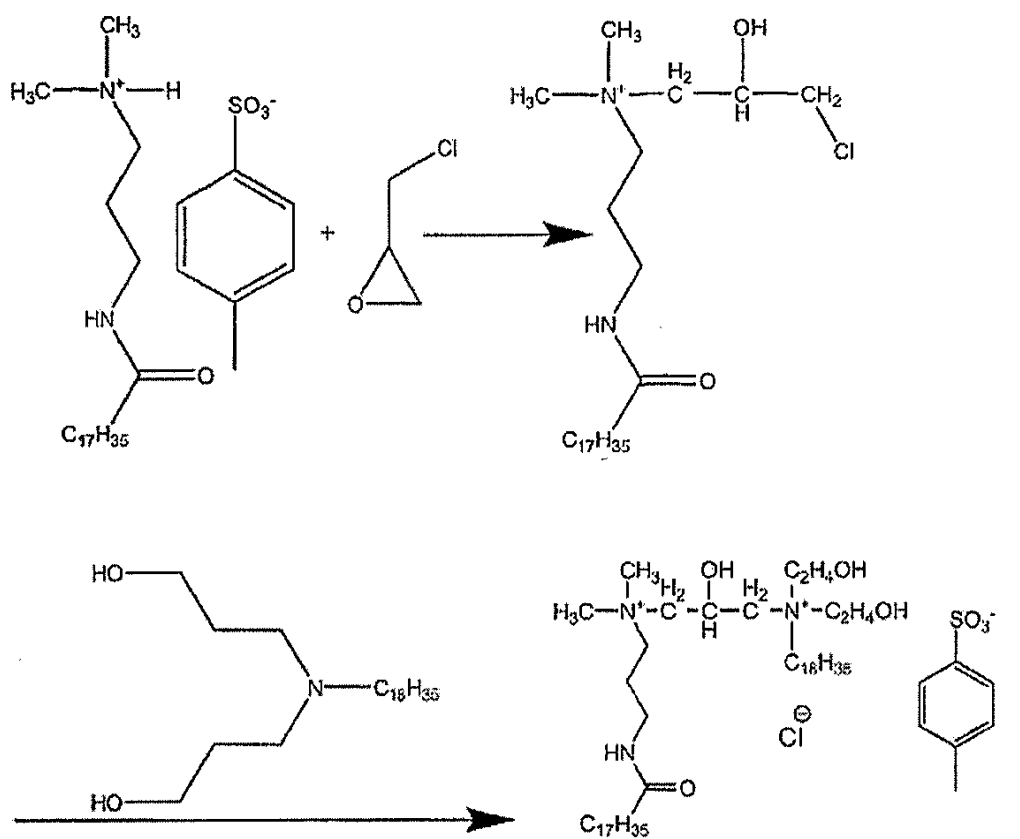
claros em temperatura ambiente, mas não fornece viscosidades tão altas quanto o 18APDMA-3(OH)-18APDMA, especialmente em temperaturas mais altas. O *bis-quat* de 18APDMA-3(OH)-18:1APDMA dissimétrico, por outro lado, é um líquido em temperatura ambiente em uma solução de aproximadamente 50% de peso de princípio ativo com 2-propanol e água. Além disso, suas soluções ou géis viscoelásticos são claros a discretamente nebulosos em temperatura ambiente e possuem viscosidade maior do que géis comparáveis feitos de 18APDMA-3(OH)-18:1APDMA.

Uma pessoa com conhecimento comum na área compreenderá que derivados esteáricos (C18) e oleílicos (C18:1) comercialmente disponíveis tipicamente contêm de aproximadamente 5% a 40% (por peso) de outros componentes de ácido graxo (que não foram representados no esquema abaixo). Se os outros componentes forem levados em consideração, as composições ainda são estruturalmente definidas, com quantidade elevadas do *bis-quat* de 18APDMA-3(OH)-18:1APDMA dissimétrico.

Esquema de Reação 11:

Esse esquema de reação usa os mesmos componentes que no Esquema de Reação 6 descrito acima. O Esquema 11 não fornece a mistura estatística de *bis-quats* randômicos, produzida no Esquema 6, mas fornece um nível elevado de 18APDMA-3(OH)-18HE₂ bis-catiônico dissimétrico e menos do 18HE₂-3(OH)-18HE₂ bis-catiônico simétrico e 18APDMA-3(OH)-18:1APDMA. Esse esquema também ilustra o uso de ácido para tolueno sulfônico para produção de compostos bis-catiônicos estruturalmente definidos.

ESQUEMA 11



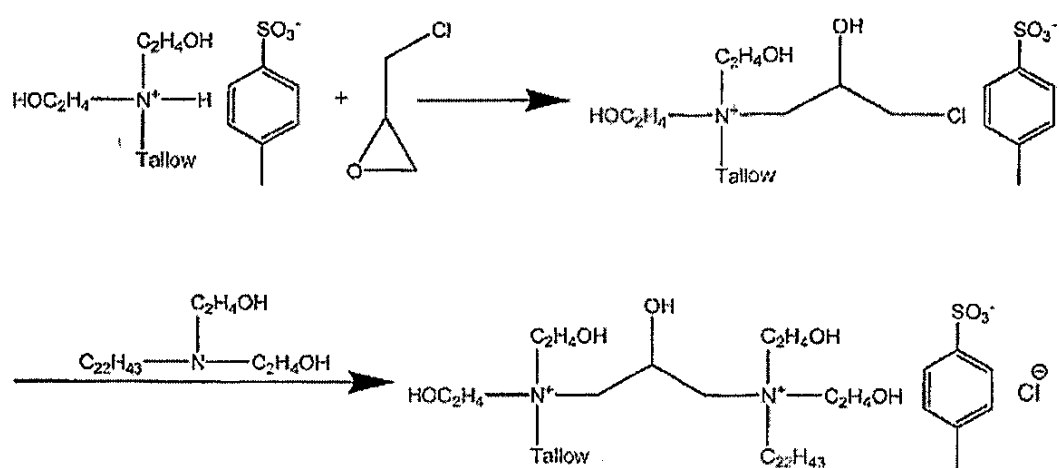
De forma semelhante, o Esquema de Reação 7 descrito acima pode também ser modificado para um processo de duas etapas, que produziria uma composição estruturalmente definida com 18EA₁-3(OH)-18APDMA elevado.

5 Esquema de Reação 12:

O Esquema de Reação 12 ilustra o processo de preparação de uma composição *bis-quat* estruturalmente definida de derivados de alquilamina. O derivado de amina graxa (etoxilato) é uma mistura na qual cadeias alquil são aquelas que ocorrem em sebo animal. Por exemplo, sebo de gordura bovina derivado de amina contém cadeias C_{14} - C_{18} , que tipicamente contêm combinações de 0 a 3 ligações duplas. A outra amina, erucil-dihidroxietilamina, é tipicamente derivada de óleo de semente de colza erúcico alto ($C_{22:1}$). Apenas o componente dissimétrico elevado, (14-18)HE₂-3(OH)-(22:1)HE₂, é representado no esquema

abaixo.

ESQUEMA 12



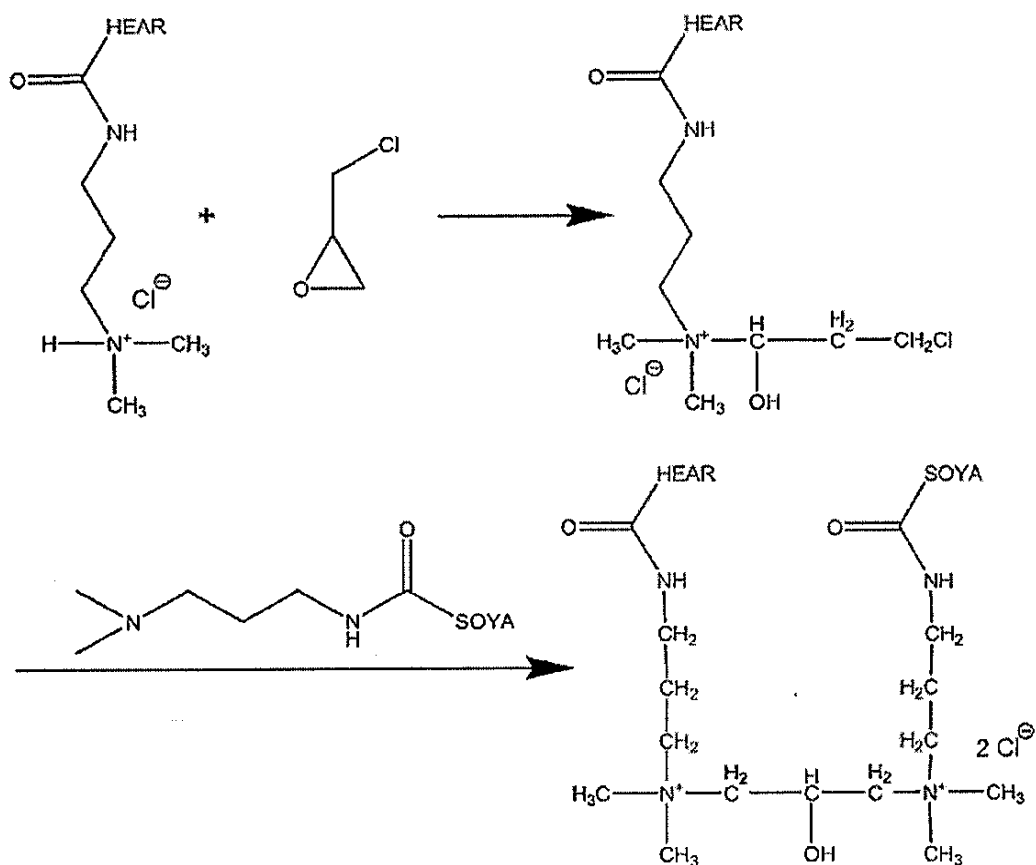
Esquema de Reação 13:

- 5 O Esquema de Reação 13, conforme mostrado abaixo, ilustra um processo particularmente útil e composição para composições policationicas estruturalmente definidas.

O primeiro equivalente de aminas é uma mistura de amidoaminas derivadas de óleo de semente de colza erúcico alto (HEAR), que possui uma
 10 concentração especialmente alta de comprimento de cadeia hidrofóbica C₂₂:1, mas também inclui cadeias C₁₆-C₂₀ com de 0 a 3 ligações duplas. A segunda etapa usa uma mistura de amina derivada de óleo de soja (Soja), que inclui C₁₂-18:1, onde i pode ser de 0 a 3. A composição estruturalmente definida resultante é particularmente desejável porque combina um componente de amidoamina de
 15 HEAR que pode fornecer excelentes propriedades reológicas a composições aquosas quando for incorporada em um *bis-quat*, mas tem um custo maior, com um componente de amidoamina de Soja, que tem um custo baixo e pode fornecer desempenho moderado quando for incorporado em um *bis-quat*. Dessa maneira, as propriedades do *bis-quat* estruturalmente definido são superiores a uma mistura dos

bis-quats separados com base somente na amidoamina de HEAR ou amidoamina de Soja.

ESQUEMA 13



5 COMPOSTOS POLICATIÔNICOS MODIFICADOS

Em conformidade com uma outra configuração, a presente tecnologia fornece composições policatiônicas modificadas, nas quais as moléculas policatiônicas possuem grupos funcionais químicos adicionais que, por exemplo, podem ser aniônicos em algumas variações de pH. Essas composições

10 policatiônicas modificadas podem ser obtidas através de reações químicas subsequentelemente realizadas nas moléculas policatiônicas já formadas ou concomitantemente com a formação das moléculas policatiônicas. Composições

policatiônicas modificadas tendo um grau substancial de definição estrutural são especialmente desejadas na presente tecnologia.

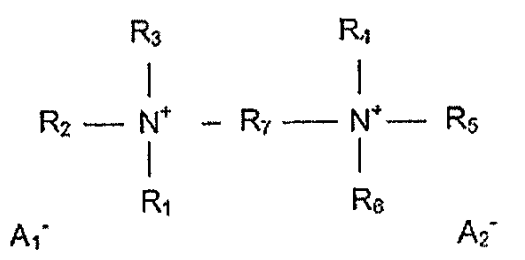
Por exemplo, um grupo dos compostos policatiônicos modificados que fornecem propriedades úteis são carboxilatos policatiônicos ("PCCs"). Um PCC pode ser formado pela acilação de um composto policatiônico com um anidrido de ácido dicarboxílico. O composto policatiônico deve ter um grupo funcional hidroxila (ou grupos), como o grupo hidroxila formado através de quaternização de aminas terciárias com uma epihalohidrina. O novo produto tem os componentes policatiônicos originais mais um novo ligante éster e um ácido carboxílico ou grupo funcional de ânion de carboxilato. Já que um anidrido de ácido reage com água e outros materiais hidroxílicos, esses devem ser substancialmente removidos antes de iniciar acilação do composto policatiônico. O grupo de ácido livre gerado pela acilação é preferivelmente neutralizado, mas não necessariamente.

Os PCCs da presente tecnologia demonstram resultados inesperados e úteis e eles podem reduzir amplamente ou eliminar completamente a exigência de sais, surfactantes catiônicos ou outros aditivos. O uso de PCCs em composições viscoelásticas da presente tecnologia pode ser particularmente desejável em aplicações quando sais não forem disponíveis, ou quando possível contaminação do solo com sais não for aceitável.

Em, no mínimo, uma configuração usando um PPC da presente tecnologia, uma composição viscoelástica é fornecida a qual abrange água e uma quantidade eficaz de, no mínimo, um composto de amônio quaternário policatiônico para controlar a viscoelasticidade da composição, onde, no mínimo, um composto de amônio quaternário policatiônico abrange um composto de amônio quaternário policatiônico funcional de carboxilato. Em, no mínimo, uma configuração preferida, o

composto de amônio quaternário policationico funcional de carboxilato é produzido através da conversão de, no mínimo, um nucleófilo de alcóxido em um composto de amônio quaternário a um grupo de carboxilato com um anidrido de ácido.

Em, no mínimo, uma configuração, um carboxilato policationico da presente tecnologia tem a seguinte fórmula geral:



Na estrutura geral estabelecida acima, R₇ é preferivelmente um ânion de carboxilato contendo de aproximadamente 2 a 24 átomos de carbono. R₁ a R₆ podem ser selecionados de acordo com as descrições estabelecidas acima para outros tipos de compostos bis-quaternários gêmeos da presente tecnologia. Por exemplo, em, no mínimo, algumas configurações, R₂, R₃, R₄ e R₅ podem ser membros independentemente selecionados de: (a) grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono; ou (b) grupos de hidrocarbila substituído tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono. Alternativamente, R₂ e R₃ podem ser membros de um anel heterocíclico, e R₄ e R₅ podem ser membros de um anel heterocíclico diferente ou podem ser independentemente selecionados do grupo (a) conforme definido acima ou do grupo (b) conforme definido acima.

Em algumas configurações, R₁ e R₆ podem ser membros independentemente selecionados do grupo (a) conforme definido acima, grupo (b) conforme definido acima, ou (c) grupos de hidrocarbila ou grupos de hidrocarbila substituído, onde os grupos de hidrocarbila ou grupos de hidrocarbila substituído

possuem de aproximadamente 13 a 40 átomos de carbono e abrangem carboxamidas, carboximidas, policarboxamidas, policarboximidas, carboxamidinas, carboximidinas, ésteres carboxílicos, ésteres policarboxílicos, ácidos carboxílicos, ácidos policarboxílicos, carboxilatos, policarboxilatos ou combinações destes. Em
5 algumas configurações preferidas, no mínimo, um de R_1 ou R_6 é um membro do grupo (c) e pode ainda abranger um anel de hidrocarbila cíclico ou um anel heterocíclico.

Em carboxilatos policatiônicos da presente tecnologia, ânions A_1^- e A_2^- podem ser independentemente selecionados de: (i) íons inorgânicos negativamente
10 carregados; (ii) moléculas orgânicas com um ou mais grupos funcionais negativamente carregados; e (iii) grupos funcionais negativamente carregados que são parte de R_2 , R_3 , R_4 , R_5 ou R_7 . Em algumas configurações particularmente preferidas, A_1^- ou A_2^- é um grupo funcional negativamente carregado que é parte de R_7 .

15 A preparação de um PCC da presente tecnologia pode começar com um precursor, como um *quat* policatiônico randômico ou estruturalmente definido, preparado pelos métodos descritos acima. Se um solvente de álcool tiver sido usado na preparação do precursor, o solvente de álcool deve ser removido pela destilação, evaporação em filme fino ou quaisquer outros métodos adequados para remoção de
20 solventes voláteis. Preferivelmente, o precursor é preparado em um solvente não-alcoólico, como acetona ou metil etil cetona ("MEK"). A água contida na solução do precursor deve também ser removida. A remoção da água ("secagem") pode ser afetada pela destilação azeotrópica de solvente da solução de precursor. Preferivelmente, a destilação é continuada até o conteúdo de água ser de
25 aproximadamente 0,5% ou menos da concentração de princípio ativo (% de peso). O

solvente seco pode ser adicionado para substituir o solvente e a água removida durante o processo de secagem em uma base de peso igual, a fim de manter a concentração de princípio ativo. O conteúdo de água pode ser determinado pela titulação de Karl-Fisher.

5 Uma vez que a solução de precursor estiver seca, um mol de anidrido de ácido dicarboxílico pode ser carregado à solução. Se o PCC tiver de ser fornecido como um sal de amina terciária, então, a amina terciária pode ser carregada nesse ponto também. Se o PCC tiver de ser fornecido como um sal de metal, ou uma amina que reagiria com a funcionalidade do anidrido for usada, a neutralização do
10 carboxilato pode ser obtida após a etapa de acilação ser concluída na etapa de ajuste de pH. A mistura pode ser aquecida a, de aproximadamente, 30°C a 100°C para facilitar a dissolução e a reação do anidrido do ácido. A conclusão da reação de acilação pode ser determinada pela titulação. Assim como será compreendido pelas pessoas com conhecimento na área, a titulação específica exigida depende da
15 forma da carboxilato, que pode estar na forma de ácido ou sal. Uma vez que a acilação for concluída (preferivelmente aproximadamente 90% de conversão molar a éster), propriedades como concentração de ativos e pH podem ser ajustadas (se desejado) através da adição de solventes (para ativos) e ácidos ou bases (para ajuste de pH).

20 O Esquema de Reação 9 acima mostra um PCC exemplar que é obtido concomitantemente com a formação da molécula policatiônica. Um método alternativo de preparação desse PCC é preparar o GQ como no Esquema de Reação 2, e, então, acilar o grupo de hidroxila com anidrido ortoftálico em uma etapa separada. Um anidrido é empregado em qualquer método e quaisquer solventes
25 usados devem ser secos e não reagir com o anidrido.

Aplicações Exemplares de Composições de Quat Policatiônico

Compostos policatiônicos da presente tecnologia são adequados para uma ampla variedade de aplicações onde composições aquosas espessas ou gelificadas são desejadas, incluindo na agricultura, limpadores, cuidado pessoal, desinfetantes, transferência de gene, etc.

Por exemplo, pesticidas borrifados, algumas vezes, utilizam aditivos para minimizar o impulso do spray. Algumas composições policatiônicas da presente tecnologia podem ser usadas como agentes de controle de impulso para reduzir o impulso do spray.

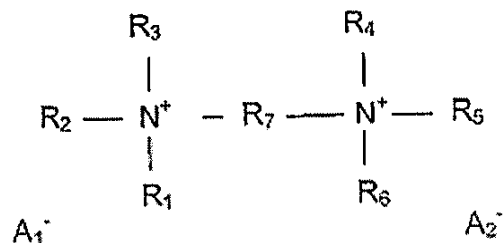
Como outro exemplo, géis formados de composições policatiônicas da presente tecnologia podem ser usados para suspender pesticidas granulares e outros agentes insolúveis em água. Sabe-se que certos pesticidas podem ser usados na forma de ácido ou sal de ácido, como o herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético. Um pesticida de ácido pode ser incorporado em um processo de preparação de composições policatiônicas da presente tecnologia, contanto que o ácido do pesticida forneça, no mínimo, uma porção dos íons contrários aos locais catiônicos. Essas composições são de fins múltiplos, em que o gel viscoso colará nas folhas de plantas alvo para distribuir mais eficientemente o componente herbicida. Essas composições podem também ser formuladas com menos compostos orgânicos voláteis e outros componentes inertes (que são liberados no ambiente) que estão em produtos comerciais atuais.

Algumas composições policatiônicas da presente tecnologia podem ser usadas em limpadores e géis de limpeza para melhorar o contato nas superfícies verticais. Por exemplo, quats policatiônicos da presente tecnologia podem substituir polissacarídeos em géis de limpeza conforme aqueles descritos no Pedido de

Patente Norte-Americano Nº 2004/0097385, a Chen, *et al.*, publicado em 20 de maio de 2004 ou podem ser usados para criar composições de limpeza viscoelásticas de fase estável conforme aquelas descritas na Patente Norte-Americana Nº 5.833.764, a Rader, *et al.*, emitida em 10 de novembro de 1998, para ralos abertos.

5 Algumas composições policatiônicas da presente tecnologia podem ser usadas em composições de cuidado pessoal, como sabonetes gel, xampus e condicionadores. Algumas configurações de composições policatiônicas da presente tecnologia podem formar soluções viscoelásticas aquosas estáveis na água. Em algumas configurações, essas soluções viscoelásticas são claras, em vez de
10 nebulosas, opacas ou foscas, que podem resultar em propriedades estéticas elevadas em composições de cuidado pessoal. Algumas configurações de composições policatiônicas da presente tecnologia podem fornecer ou aumentar as propriedades de condicionamento em composições de cuidado pessoal para pele e/ou cabelo, como rinsabilidade, facilidade de pentear (em cabelo úmido e/ou seco),
15 sensação (na pele e/ou cabelo), desembaraço e controle estático. Com relação a composições de cuidado pessoal específicas, algumas configurações de composições policatiônicas da presente tecnologia podem ser usadas para substituir alguns ou todos os surfactantes em soluções surfactantes viscoelásticas aquosas para a limpeza de cabelo ou pele conforme aquelas descritas na Patente Norte-
20 Americana Nº 5.965.502., a Balzer, emitida em 12 de outubro de 1999.

Em, no mínimo, uma configuração, uma composição de cuidado pessoal usando *quats* policatiônicos da presente tecnologia pode abranger uma composição viscoelástica clara abrangendo água e, no mínimo, um composto de amônio quaternário policatiônico abrangendo um composto bis-quaternário da
25 seguinte fórmula geral:



Na formulação acima, R₂, R₃, R₄ e R₅ podem ser membros independentemente selecionados de: (a) grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono; ou (b) grupos de hidrocarbila substituído tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono. Alternativamente, R₂ e R₃ podem ser membros de um anel heterocíclico, e R₄ e R₅ podem ser membros de um anel heterocíclico diferente ou podem ser independentemente selecionados do grupo (a) conforme definido acima ou do grupo (b) conforme definido acima. Na estrutura de *quat* policatiônico, R₇ pode ser um membro selecionado do grupo consistindo de grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 2 a 30 átomos de carbono, e grupos de hidrocarbila substituído tendo de aproximadamente 2 a 30 átomos de carbono. Adicionalmente, R₁ e R₆ podem ser membros independentemente selecionados de: grupo (a) conforme definido acima; grupo (b) conforme definido acima, e (c) grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 13 a 40 átomos de carbono ou grupos de hidrocarbila substituído tendo de 13 a aproximadamente 40 átomos de carbono. No mínimo, um de R₁ ou R₆ deve ser um membro do grupo (c) conforme definido acima. Ainda, os ânions, A₁⁻ e A₂⁻, podem ser independentemente selecionados do grupo consistindo de: (i) íons inorgânicos negativamente carregados; (ii) moléculas orgânicas com um ou mais grupos funcionais negativamente carregados; e (iii) grupos funcionais negativamente carregados que são parte de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ ou R₇.

A capacidade de soluções viscoelásticas usando *quats* policatiônicos

da presente tecnologia formar suspensões estáveis tendo material particulado suspenso a esse respeito é também benéfica na área de cuidado pessoal. Exemplos de particulados incluem, por exemplo, entre outros, agentes anti-caspa, abrasivos (por exemplo, noz esmagada ou cascas de damasco, sílica, celulose), agentes
5 bloqueadores solares (por exemplo, óxido de zinco), pigmentos, brilho e materiais micro-encapsulados (por exemplo, vitaminas, minerais, fragrâncias, contas de polímero), podem ser usados na formação de suspensões viscoelásticas em composições de cuidado pessoal.

Agentes branqueadores como peróxido de hidrogênio podem ser
10 gelificados usando compostos policatiônicos da presente tecnologia para criar composições branqueadoras aquosas espessas. Por exemplo, Patente Norte-Americana Nº 4.800.036, emitida em 24 de janeiro de 1989 e Patente Européia Nº EP 0298172, emitida em 11 de janeiro de 1989, ambas de Rose, *et al.*, ensinam composições branqueadoras aquosas espessas com um surfactante viscoelástico.
15 Alguns *quats* policatiônicos da presente tecnologia podem ser usados para essas aplicações. Alguns compostos quaternários da presente tecnologia também têm propriedades bactericidas.

A espessura e as propriedades viscoelásticas de composições viscoelásticas da presente tecnologia podem estar relacionadas com formação de
20 vesícula ou outros fenômenos. Conforme mostrado nas Figuras 14 e 15, alguns *quats* policatiônicos da presente tecnologia demonstraram formação de vesícula.

Conforme conhecido na área, micela demonstra uma variedade de formas, como haste ou vermiforme. Uma característica importante de micela é que as moléculas surfactantes que compõem a micela são orientadas de modo que as
25 porções hidrofílicas das moléculas formem a superfície externa em volta de uma

região de centro interno, na qual as porções hidrofóbicas das moléculas residem. O raio do centro é aproximadamente igual ao comprimento da cadeia de hidrófobo completamente estendida. A quantidade média de moléculas surfactantes em uma micela é a quantidade de agregação e pode variar de diversas moléculas a mais de cem para surfactantes catiônicos típicos. Micelas são estruturas dinâmicas em equilíbrio com moléculas surfactantes livres na solução. Moléculas surfactantes trocadas dentro e fora da micela com alta frequência. Por causa de as micelas serem tão pequenas para serem observadas por microscopia de luz, microscopia de elétron é usada.

Formação de vesícula pode fornecer propriedades úteis adicionais diferentes de espessamento. As vesículas são mais ou menos auto-conjuntos surfactantes esféricos. Essencialmente, uma vesícula é uma estrutura lamelar de camada dupla na qual as extremidades se dobraram e se uniram para formar uma esfera. As vesículas podem ter múltiplas camadas duplas, que criam esferas concêntricas. O centro de uma vesícula é um compartimento que contém o solvente aquoso usado para dissolver o surfactante inicialmente, mas essencialmente livre de moléculas surfactantes. As vesículas podem ser manipuladas de uma maneira que o compartimento interno seja usado como um carregador de outras moléculas. A quantidade de moléculas surfactantes que compõe vesículas é muito maior do que nas micelas, comumente de aproximadamente 10 a 1000 vezes maior. Além disso, embora as vesículas também sejam estruturas dinâmicas, a taxa de trocas de moléculas surfactantes nas vesículas é muito menor do que aquelas na micela. Conforme Zana descreve as vesículas na página 26 de *Dynamics of Surfactant Self-Assemblies* (2005), “a vida de uma vesícula deve ser extremamente longa e as vesículas podem provavelmente ser consideradas como “congeladas” na escala de

tempos laboratoriais (semanas a meses ou anos)". Muitas vesículas são amplas o suficiente para serem observadas em um microscópio de luz.

Outra característica importante de vesículas é que uma vesícula tem uma parte interna e uma parte externa. A parte interna anexa algo da fase aquosa, e possivelmente outras moléculas dissolvidas na água. As vesículas podem ser usadas para distribuir moléculas atraídas em ambientes em que elas podem não ter normalmente acesso devido a instabilidades químicas, etc. Em contraste, o interior de uma micela está em um "estado quase líquido" de acordo com a página 14 de *Dynamics of Surfactant Self-Assemblies (2005)*, de Zana.

A formação de vesícula espontânea foi observada para GQs e PCCs da tecnologia atualmente descrita em um microscópio de luz (ilustrado nas Figuras 14 e 15). A formação de vesícula foi observada quando compostos policatiônicos são expostos para diluir soluções de sal ou diluir soluções de surfactante aniônico. Os PCCs foram observados para formar vesículas em água deionizada.

Na área de transferência de gene, vesículas são análogos sintéticos de lipossomas – essencialmente vesículas biológicas ocorrendo naturalmente. Vesículas sintéticas podem ser infundidas com, por exemplo, moléculas de medicamento. As vesículas podem, então, ser usadas para distribuir o medicamento como parte do tratamento. Vesículas catiônicas foram consideradas como sendo úteis na terapia genética para a distribuição de material genético. Entretanto, compostos catiônicos de alquilamina e eteramina convencionais exibem toxicidade a muitos organismos que limita o uso *in vivo* destas, enquanto compostos catiônicos derivados de esteramina são menos tóxicos, mas também menos estáveis. Os *quats* policatiônicos de amidoamina da presente tecnologia demonstraram formação de vesícula e podem ser menos tóxicos do que *quats* de alquilamina, mas mais estáveis

do que *quats* derivados de esteramina.

Além de fraturar fluidos conforme descrito anteriormente na presente aplicação, alguns compostos policatiônicos da presente tecnologia podem ser usados em outros fluidos de recuperação de hidrocarbono no campo petrolífero, que
5 incluem, por exemplo, outros fluidos de estimulação (como fluidos de acidificação), fluidos de perfuração, agentes de espessamento, fluidos de completação, fluidos de desvio, etc.

Em aplicações de campo petrolífero, a acidificação é um processo de bombeamento de ácido em um poço para remover danos de formação ou outros
10 materiais, de modo que a produção seja elevada. Nesse processo, ácidos espessos são desejáveis porque eles fornecem acidificação mais eficiente em certos tipos de zonas subterrâneas, por exemplo, formações de alta permeabilidade. Outras aplicações de acidificação usam emulsões invertidas de ácido aquoso em um óleo, por exemplo, diesel e querosene. Alguns compostos policatiônicos da tecnologia
15 atualmente descrita, conforme descrito acima, podem ser usados como agentes de espessamento de ácido ou para formar emulsões invertidas com ácido e petróleo.

Certas composições de *quat* policatiônico da presente tecnologia podem ser usadas em fluidos de perfuração. A classe especial de fluidos de perfuração usada para perfurar poços mais profundos é chamada de lodos de
20 perfuração devido à consistência espessa. Os lodos de perfuração normalmente exigem propriedades adicionais além dos fluidos de perfuração simples que podem prevenir dano à formação subterrânea, prevenir corrosão e fadiga da tubulação de perfuração e permitir a aquisição de informações sobre a formação que está sendo perfurada. Os fluidos e lodos de perfuração podem ser subclassificados usando
25 diversas características, como alcalinidade de fase de fluido, fase contínua de água

ou petróleo, etc. Além dos *quats* policatiônicos da presente tecnologia, as composições de lodo de perfuração podem ainda incluir os componentes tradicionais como bactericidas, inibidores de corrosão, emulsificadores, perda de fluido e agentes de controle de viscosidade, aditivos de controle de argila, etc.

5 Fluidos de perfuração à base de água usam vários polímeros como agentes de espessamento para aumentar a viscosidade dos fluidos de perfuração e melhorar a capacidade dos fluidos de remover pedaços soltos. Alguns *quats* policatiônicos da tecnologia atualmente descrita podem ser usados como agentes de espessamento para esses fluidos ou lodos de perfuração.

10 Agentes de espessamento adequados para uso em fluidos de perfuração à base de petróleo incluem argilas orgânicas. Estas são argilas tratadas com vários compostos para torná-las compatíveis com os fluidos orgânicos. Quando colocados em um fluido de perfuração à base de petróleo, elas espessam o fluido, melhorando a capacidade do fluido de carregar os pedaços soltos para a superfície.

15 Algumas composições policatiônicas da presente tecnologia podem ser usadas como composições de tratamento para criar argilas orgânicas.

 Alguns fluidos de perfuração são emulsões de água em petróleo. Essas emulsões muitas vezes incluem salmouras que podem ajustar a densidade do fluido de perfuração. O controle da densidade do fluido de perfuração é importante para
20 prevenir o dano da formação e perda de fluido de perfuração. Fluidos de perfuração de alta densidade fornecem suporte à formação circundante que, sob sua própria pressão, pode entrar em colapso no buraco do poço se fluidos de menor densidade tiverem sido usados. A preparação da formação e a recuperação de hidrocarbono seriam, então, mais complicadas. A alta potência de eletrólito de salmouras de alta
25 densidade pode também reduzir a permeação dos fluidos de poço na formação (que

deve mais tarde ser recuperada) e eles podem reduzir a hidratação da argila xistosa e argila na formação. Alguns *quats* policatiônicos da presente tecnologia podem ser usados para espessamento ou emulsificação das salmouras nos fluidos de perfuração.

- 5 Durante as operações de perfuração, a formação subterrânea e revestimento do poço entram em contato com uma variedade de materiais que podem ter efeitos adversos nas operações futuras ou produção de hidrocarbono. A tubulação de revestimento precisa ser cimentada e o cimento precisa aderir à formação e vários materiais usados no fluido de perfuração podem prevenir isso.
- 10 Fluidos de completação são usados para lavar esses materiais da formação. Já que a densidade dos fluidos de completação pode afetar o poço de forma semelhante como os fluidos de perfuração acima, uma variedade de salmouras ou outros materiais são usados. Hidrocarbonos, olefinas, etc. são circulados para remover os lodos à base de petróleo. Pímulas gelificadas são adicionadas para empurrar esses
- 15 materiais através do poço. As propriedades de formação de gel de certos compostos policatiônicos da presente tecnologia podem fornecer composições para essas aplicações. Além disso, pímulas de gel são empurradas através do poço com outros fluidos como salmouras, que podem exigir modificação da viscosidade. Alguns compostos policatiônicos da presente tecnologia mostraram ter essa modificação da
- 20 viscosidade a uma variedade de salmouras e água.

- Outra função do fluido de completação é remover a matéria particulada e restos de outros materiais usados na operação de perfuração do revestimento, como lubrificação da tubulação. Os vários materiais adicionados à lubrificação da tubulação podem obstruir a formação e causar dano às zonas de produção. Como
- 25 esses materiais são removidos das articulações no cordão do revestimento, eles

podem se assentar na zona de produção. Através da viscosificação do fluido de
completação, esse tipo de assentamento pode ser minimizado. Além disso, o bolo
no filtro, formado durante a operação de perfuração muitas vezes exige tratamentos
especiais, como enzimas ou peróxido de hidrogênio, para realizar a remoção
5 suficiente. Algumas composições de composto policatiônico da presente tecnologia
podem fornecer composições úteis, novas ou melhoradas para formulação de
tratamento de remoção de bolo no filtro.

Alguns fluidos de completção como aqueles que usam brometo de
zinco, brometos/cloretos de césio, ou salmouras de formato são muito caros. A fim
10 de realizar a limpeza/remoção de fragmentos exigida, amplos volumes são
convencionalmente exigidos. Alguns compostos policatiônicos da presente
tecnologia podem ser usados como agentes de gelificação para esses compostos
caros para diminuir os volumes exigidos pela diminuição da quantidade de
salmouras caras que vazam na formação subterrânea (muitas vezes causando dano
15 na formação).

Formações subterrâneas possuem diferentes propriedades, como
permeabilidade diferente, que podem afetar as maneiras em que matérias fluem
para dentro ou fora das formações. Certos produtos químicos podem alterar a
permeabilidade através da formação de géis que podem bloquear o transporte de
20 matéria através de zonas mais porosas. O transporte de matéria é, então, desviado
para outras zonas, das quais hidrocarbono pode ser recuperado ou para as quais
tratamentos adicionais podem ser aplicados (por exemplo, acidificação). Alguns
compostos policatiônicos da presente tecnologia podem ser usados como agentes
de gelificação nesses fluidos de desvio.

25 Certas composições policatiônicas da presente tecnologia podem

também ser usadas como aditivos para vários processos na recuperação de hidrocarbono, por exemplo, em controle de perda de fluido, inibição de corrosão, inibição de escala, estabilização de argila, redução de arrasto, demulsificação, controle de hidrato de gás, etc.

5 Aditivos de perda de fluido, ou agentes de redução de filtrado, são muitas vezes usados para minimizar a perda de fluidos de processo nas formações durante vários processos, por exemplo, perfuração ou fraturamento. Isso ajuda a evitar certos tipos de dano na formação e reduz a despesa de fluidos de processo perdidos, alguns dos quais custam caro. Convencionalmente, a prevenção de perda
10 de fluido pode ser dividida em três categorias por mecanismo, onde (1) partículas macroscópicas obstruem os poros da formação para formar um bolo no filtro com permeabilidade reduzida, (2) partículas microscópicas formam um gel na camada limite entre os fluidos e a formação porosa e (3) uma resina química é injetada e curada irreversivelmente na formação. Alguns compostos policatiônicos da presente
15 tecnologia podem ser usados como aditivos de perda de fluido que podem formar um gel na camada limite para prevenir perda de fluido.

Corrosão e deposição de escala são os dois problemas que mais custam nas indústrias de petróleo. Corrosão pode ocorrer não apenas nas operações de estimulação e recuperação, mas em operações de transporte e
20 refinamento também. Alguns compostos de amônio quaternário policatiônico da presente tecnologia podem fornecer composições úteis, novas ou melhoradas para inibição da corrosão entre as várias operações relacionadas com hidrocarbono.

Deposição de escala também ocorre em várias operações na indústria petrolífera. Escalas podem conter carbonatos de cálcio e ferro, sulfatos de bário e
25 estrôncio, óxidos e sulfatos de ferro e sais de magnésio. Inibidores de escala podem

agir como inibidores termodinâmicos através da reação ou complexo com substâncias formadoras de escala, de modo que um equilíbrio químico é estabelecido que suprime o crescimento de cristal. Poliaminas, quaternários, aminosulfonatos e aminofosfonatos são alguns exemplos de classes químicas de inibidores de escala. Surfactantes podem também agir como inibidores de escala através da supressão da aderência de cristais a superfícies de metal. Alguns compostos policatiônicos da presente tecnologia fornecem inibidores de escala úteis, novos ou melhorados em cada uma dessas classes.

Sabe-se que o inchaço devido à hidratação da argila ou argila xilosa nas formações subterrâneas é uma das causas mais importantes de instabilidade no buraco do poço. As argilas podem inchar como um resultado de hidratação da superfície ou de pressão osmótica devido a gradientes de concentração de cátion entre a argila e a água circundante. Alguns compostos policatiônicos da presente tecnologia fornecem estabilizadores de argila úteis e novos que podem inibir ou reduzir a hidratação da argila xilosa.

No campo petrolífero, aditivos químicos que podem reduzir o arrasto são usados, por exemplo, em tubulações para transporte de líquido, em aplicações de perfuração e em fraturamento. O arrasto em um fluido conforme este flui através dos tubos ou nos buracos de poço limita as pressões que podem ser originadas, aumenta as demandas e os custos de equipamentos e aumenta demandas de energia. Certos surfactantes catiônicos são conhecidos como sendo agentes de redução de arrasto e a viscoelasticidade está também freqüentemente associada com redução do arrasto. Polímeros também são usados como redutores de arrasto, mas quando eles são usados, um sério problema na eficácia de redutores de arrasto na degradação de cadeia de polímeros através de deformações de cisalhamento em

fluxo turbulento. Alguns compostos policatiônicos da presente tecnologia fornecem redutores de arrasto que não sofrem a degradação por deformação de cisalhamento.

Quando petróleo cru é produzido, a maioria deste ocorre emulsificado com água. Demulsificadores químicos são usados para separar a água dos hidrocarbonos antes do transporte. Em refinarias, o petróleo cru é algumas vezes emulsificado em água fresca, seguido por demulsificação, para reduzir o conteúdo de sal do óleo cru. Algumas composições policatiônicas da presente tecnologia podem fornecer composições úteis, novas ou melhoradas que podem ser usadas como demulsificadores.

Ainda, as composições policatiônicas da presente tecnologia podem também funcionar como inibidores de hidrato de gás, como inibidores de cristal ou através de outros mecanismos. Hidratos de gás são tipos de clatratos nos quais água e hidrocarbonos formam compostos de adição cristalina. O composto hospedeiro, água, forma cristais, e o composto convidado, hidrocarbonos como metano, são detidos em espaços livres entre os cristais de água. Os hidratos de gás podem se formar em tubulações, formando depósitos sólidos que reduzem o diâmetro do tubo ou mesmo os obstrui. Alguns *quats* policatiônicos da presente tecnologia podem inibir a formação de hidrato de gás.

A presente tecnologia será melhor compreendida por referência aos seguintes exemplos. Esses exemplos são fornecidos para descrever configurações específicas da invenção e demonstram como elas funcionam. Fornecendo esses exemplos específicos, os inventores não limitam o escopo da invenção. Será compreendido pelas pessoas que têm conhecimento na área que o escopo total da invenção abrange o objetivo definido pelas reivindicações que concluem que essa especificação e quaisquer equivalentes das reivindicações.

Exemplos

Exemplos 1: Síntese de SoyAPDMA-3(OH)-18APDMA Estruturalmente Definido

Um balão volumétrico de 1000ml com pescoço 5 foi carregado com aproximadamente 40g de água deionizada (DI), aproximadamente 91,4g de 2-propanol, 179g de estearamidopropil dimetilamina (SAPDMA) (482,5mmol) e 91,8g de ácido para tolueno sulfônico ("PTSA") diidratado (482,5mmol). A mistura foi misturada e aquecida a aproximadamente 50°C. Aproximadamente 46g (497mmol) de epíclorohidrina foi adicionada ao reator em gotas durante 2 horas com o reator ainda em aproximadamente 50°C. O valor do pH da mistura de reação alterou de aproximadamente 4,5 (quando a adição de epíclorohidrina começou) a 4,85 (quando a adição terminou).

Após reter a mistura de reação em aproximadamente 50°C durante um adicional de 2 horas, o pH se tornou 5,17. A temperatura da solução foi, então, elevada para aproximadamente 70°C. Aproximadamente 173g (482,5mmol) de soyamidopropil dimetilaminas (SoyAPDMA) foram adicionados em gotas ao reator. O valor de pH da solução de reação foi monitorado de modo que o pH não excedesse 8,0. A carga de SoyAPDMA foi concluída em 30 minutos e o pH nunca excedeu 7,0 durante esse tempo. A solução foi sustentada em aproximadamente 70°C durante 2 horas. A solução de reação foi, então, resfriada e deixada descansando durante a noite antes de ser amostrada com relação à amina livre e cloridrato de amina, conforme segue.

A titulação com KOH seguida por HCl revelou que a mistura de reação teve um conteúdo de sal de amina (como o cloreto) de aproximadamente 4%. Amina livre não pôde ser titulada porque o tosilato interfere na titulação por HCl. Na verdade, aproximadamente 5g de epíclorohidrina foi adicionado para consumir o sal

de amina não reagido. A mistura de reação foi sustentada durante aproximadamente 2 horas em aproximadamente 70°C e foi, então, titulada novamente. O conteúdo resultante de sal de amina (como cloreto) foi de aproximadamente 2%. A mistura de reação foi resfriada e seu valor de pH foi de 6,8. Diversas gotas de HCl a 20% foram adicionadas até o pH ser de aproximadamente 6. Análise de sólido em um equilíbrio da umidade mostrou um conteúdo sólido de aproximadamente 60,2%.

Esse exemplo produziu um *quat* gêmeo (GQ) estruturalmente definido no qual uma mistura de amina foi saturada e a outra foi amplamente insaturada.

Exemplo 2: Síntese de HERAPDMA-GO Simétrico

Aproximadamente 119g de 2-propanol e 177,4g de amidopropil-N,N-dimetilamina de semente de colza, erúxico alto (HERAPDMA) foram adicionados a um balão volumétrico de 1000ml de pescoço 5. Uma mistura de aproximadamente 24,3g de uma solução de 37% de HCl por peso e 5,7g de água foi adicionada ao balão volumétrico em gotas durante aproximadamente 15 minutos com agitação vigorosa e resfriamento de ar para minimizar aquecimento. No final da adição, a temperatura da solução atingiu 55°C e o pH foi de 7,2. O poço de funil de adição foi enxaguado com água, e, então, a epiclorohidrina foi adicionada durante um período de 90 minutos e o pH foi continuamente monitorado. A temperatura da solução quando a adição de epiclorohidrina começou era de aproximadamente 50°C. A temperatura da solução de reação aumentou para aproximadamente 67°C durante a primeira hora e, então, permaneceu lá durante aproximadamente outros 45 minutos após o qual a temperatura começou a cair. Aquecimento foi, então, fornecido para aumentar a temperatura para aproximadamente 70°C e o aquecimento foi sustentado durante 4 horas antes de ser terminado.

Uma amostra da solução de reação resultante foi titulada com relação

a cloridrato de amina e amina livre. O resultado mostrou que a solução de reação continha 4,0% de sal e 3,07% de amina livre por peso com base no peso total da amostra de solução. Um adicional de 10g de epíclorohidrina foi adicionado. Após a solução de reação ter sido sustentada a 70°C durante aproximadamente 2 horas, o calor foi desligado. Após outras 2 horas, a solução resultante foi amostrada com relação à amina livre e sal de amina novamente. Esta continha aproximadamente 2% de amina livre e sal de amina combinado (1,01% e 0,98%, respectivamente). O valor de pH foi de aproximadamente 6,7. Diversas gotas de HCl a 20% foram adicionadas para ajustar o pH a aproximadamente 5,5.

10 Exemplo 3: Síntese de HERAPDMA-PCC

167g do produto do Exemplo 2 contendo 110g (118mmol) de HERAPDMA-GQ foram destilados de água e solvente de álcool através de destilação da solução sob vácuo em um evaporador rotatório de filme fino. Três porções de solvente MEK (100g) foram destiladas da mistura para obter um nível de água de 0,3% (determinado pela titulação de Karl-Fisher). Então, aproximadamente 17,5g (118mol) de anidrido ftálico foram adicionados à mistura com aproximadamente 12g (121 mmol) de trietilamina. A mistura foi, então, sustentada em refluxo em aproximadamente 88°C durante uma hora. O anidrido dissolvido dentro dos primeiros 15 minutos e uma solução clara foram obtidos.

20 Após a mistura ter sido sustentada em refluxo em aproximadamente 88°C durante uma hora, a solução foi resfriada. Uma pequena amostra foi coletada e o solvente foi evaporado da amostra. Um espectro de IR do resíduo seco claramente mostrou um sinal de éster, mas nenhum sinal de anidrido foi detectável.

A mistura de reação foi novamente colocada em um evaporador rotatório de filme fino e o excesso de trietilamina e uma porção do MEK foram

25

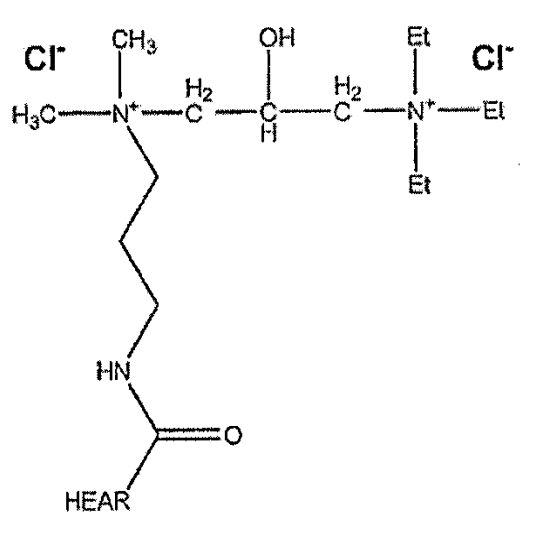
removidos. Uma mistura grossa, nebulosa foi obtida, que foi, então, diluída com aproximadamente 45g de metanol para obter uma solução de âmbar clara com um conteúdo de sólidos de aproximadamente 50,1%. Essa solução foi, então, usada para preparar géis viscoelásticos.

5 Exemplo 4: Síntese de um *Bis-quat* de HERAPDMA Não-Gêmeo

Aproximadamente 50,6g de água, 84,2g de 2-propanol e 145,8g de HERAPDMA foram adicionados a um balão volumétrico de 500ml com pescoço 5 com agitação, nitrogênio, refluxo e uma sonda de pH. Em seguida, aproximadamente 40g de HCl a 37% foram adicionados lentamente à mistura com
10 agitação vigorosa. A mistura de reação foi aquecida a 50°C e, então, aproximadamente 38,3g de epíclorohidrina foram adicionados lentamente durante um período de aproximadamente 45 minutos. A mistura de reação foi, então, sustentada em aproximadamente 50°C durante 2 horas, e foi, então, ainda aquecida a aproximadamente 70°C. Aproximadamente 41,1g de trietilamina (TEA) foram,
15 então, carregados lentamente à mistura de reação através do funil de adição. O valor de pH da mistura de reação foi monitorado de perto para assegurar que este não excedesse 8,0. A adição de TEA foi concluída em aproximadamente 30 minutos, e o valor de pH não excedeu 7,8. A mistura de reação foi, então, sustentada em aproximadamente 70°C durante 2 horas antes de ser amostrada com relação à
20 amina livre e cloridrato de amina. A amostragem mostrou que a mistura de reação resultante continha 3,2% de amina livre e 2,1% de cloridrato de amina (como HERAPDMA e seu sal).

Em seguida, outros 5g de epíclorohidrina foram adicionados à mistura de reação. A mistura de reação foi sustentada durante outra hora em 70°C, e, então,
25 amostrada com relação à amina livre e sal de amina novamente. O resultado foi

essencialmente inalterado e mostrou que a mistura continha aproximadamente 3,1% de amina e 2,0% de sal. A mistura de reação foi resfriada, e seu pH foi ajustado para 5,5 com diversas gotas de HCl a 20% em 40°C. O *bis-quat* de HERAPDMA não-gêmeo produzido pode ser representado pela seguinte fórmula:



5

Exemplo Comparativo 5:

Nessa comparação, 13 soluções viscoelásticas foram feitas de 8 *quats* policationicos da presente tecnologia (Compostos 1-8 abaixo) e foram comparadas contra uma solução viscoelástica contendo produto de VES catiônico comercialmente disponível de Schlumberger ClearFRAC™ (EHMAC). A estrutura molecular do EHMAC é mostrada na Figura 5b.

Os 8 compostos da presente tecnologia que foram usados nesse teste são os que segue:

Composto 1	dicloreto de estearamidopropil dimetil amônio gêmeo (18APDMA-3(OH)-18-APDMA ou SAPDMA GQ). (Ilustrado na Figura 6b).
Composto 2	dicloreto de (cetil/oleil)amidopropil-dimetil amônio gêmeo (16APDMA/18:1APDMA)-3-(OH)-(16APDMA/18:1 APDMA).

	(Ilustrado na Figura 7b, onde $R = C_{14}H_{29}$ e $C_{16}H_{31}$ (linear)).
Composto 3	dicloreto de oleamidopropil dimetil amônio-estearamidopropil-dimetil amônio gêmeo dissimétrico ((18:1APDMA)-3-(OH)-18-APDMA). (Ilustrado na Figura 8b, onde $R_1 = C_{16}H_{33}$ (linear) e $R_2 = C_{16}H_{31}$ (linear))
Composto 4	sulfonato de tolueno de soyamidopropil dimetil amônio-estearamidopropil-cloreto de dimetil amônio gêmeo dissimétrico (SoyAPDMA-3-(OH)-18APDMA). (Ilustrado na Figura 9b, onde $R_1 = C_{16}H_{33}$ (linear)). SoyAPDMA é uma mistura na maior parte de (a fim de diminuir quantidades): 18:2APDMA, 18:1APDMA, 16APDMA, 18:3APDMA, 18APDMA
Composto 5	dicloreto de amidopropil dimetil amônio alto erúcico de semente de colza gêmeo (HERAPDMA-3-(OH)-HERAPDMA ou HERAPDMA GQ) . (Ilustrado na figura 10b, onde R é derivado de óleo de semente de colza, erúcico alto, no qual no mínimo 40% de cadeias de ácido graxo são erucil). Componentes comuns de HERAPDMA incluem: 22:1APDMA, 18:2APDMA, 18:1APDMA e 18:3APDMA.
Composto 6	behenamidopropil dimetil amônio-dicloreto de amidopropil dimetil amônio alto erúcico de semente de colza gêmeo, dissimétrico (22APDMA-3-(OH)-HERAPDMA). (Ilustrado na Figura 11b, onde R_1 é derivado de óleo de semente de colza, erúcico alto, no qual no mínimo 40% de cadeias de ácido graxo são erucil e $R_2 = C_{20}H_{41}$ (linear)). Componentes comuns de HERAPDMA incluem: 22:1APDMA, 18:2APDMA, 18:1APDMA e

	18:3APDMA.
Composto 7	dicloreto de amidopropil-dimetil amônio-trietilamônio alto erúcico de semente de colza, bis-quaternário (BQ) dissimétrico. (Ilustrado na Figura 12b, onde R ₁ derivado de óleo de semente de colza, erúcico alto, no qual no mínimo 40% de cadeias de ácido graxo são erucil). Componentes comuns de HERAPDMA incluem: 22:1APDMA, 18:2APDMA, 18:1APDMA e 18:3APDMA.
Composto 8	dicloreto de amidopropil dimetil amônio bis-alto erúcico de carboxilato policatiônico (PCC), de meio-éster de ftalato, na forma de sal de trietilamônio. (Ilustrado na Figura 13b, onde R é derivado de óleo de semente de colza, erúcico alto, no qual no mínimo 40% de cadeias de ácido graxo são erucil). Componentes comuns de HERAPDMA incluem: 22:1APDMA, 18:2APDMA, 18:1APDMA e 18:3APDMA.

A tabela abaixo resume os géis viscoelásticos preparados e testados nesse exemplo. Um gel viscoelásticos foi feito contendo EHMAC. Adicionalmente, um gel viscoelástico foi feito de cada um dos Compostos 1, 2, 3, 6 e 8. Dois géis viscoelásticos, que diferiram na porcentagem de peso do agente gelificante e do aditivo, foram feitos usando cada um dos Compostos 4 e 5. Três géis viscoelásticos, que diferiram na porcentagem de peso do agente gelificante e aditivo, foram feitos usando o Composto 7.

Cada gel viscoelásticos foi preparado adicionando-se as porcentagens de peso específicas de composto (agente gelificante) e aditivo a uma solução de eletrólito em um misturador. A mistura foi, então, misturada em um misturador Waring de funcionamento comercial durante aproximadamente 1 a 3 minutos. As

misturas foram feitas em temperatura ambiente, mas a energia mecânica do processo de mistura tendeu a aquecê-las discretamente. O gel resultante continha uma grande quantidade de ar acarretado, que foi removido antes do teste de reologia através de centrifugação, ultrasonificação aquecida ou combinações de ambas.

O nível de eletrólito para cada composição viscoelástica é listado na tabela abaixo. Em soluções de géis viscoelásticos, água de torneira pode ser usada como o substituto do solvente. As soluções de eletrólito foram preparadas através de mistura dos sais com água e agitação em alguns minutos.

A solução viscoelástica contendo EHMAC foi preparada de acordo com a descrição de US 5.551.516, a Norman *et al.*, na coluna 10, parágrafo 35, até coluna 12, parágrafo 40. A concentração de sal favorável para viscosidade mais alta com a solução viscoelástica de EHMAC foi determinada como sendo de KCl a 4%.

Composto Gelificante	% de Peso de Gelificante	Aditivo	% de Peso de Aditivo (Eletrólito)	Viscosidade de Triagem (cP)	Figura
EHMAC	3,00%	KCl	4,00%	35	5a
1	3,00%	KCl	1,50%	250	6a
2	3,00%	KCl	1,50%	60	7a
3	3,00%	KCl	1,50%	293	8a
4	3,00%	KCl	0,75%	317	9a
4	1,25%	KCl	1,50%	74	9c
5	3,00%	SXS	0,50%	169	10a
5	2,00%	KCl	1,50%	168	10c
6	3,00%	KCl	2,00%	276	11a

7	4,00%	CaBr2	25,00%	53	12a
7	2,50%	CaBr2	25,00%	125	12c
7	2,75%	CaBr2	6,00%	70	12d
8	3,00%	Nenhu m	Nenhum	274	13a

A viscosidade de triagem foi a viscosidade em 90°C e uma taxa de cisalhamento de 100seg⁻¹. Isso é referido como a viscosidade de triagem, porque um critério de orientação para avaliação de agentes gelificantes para processos de fraturamento é a viscosidade de seu gel em aproximadamente 85°C e uma taxa de cisalhamento de 100seg⁻¹. A exigência de viscosidade geralmente aceita para uma VES sob essas condições é de aproximadamente 100cP (0,1Pa•s).

Experimentos de cisalhamento oscilatório de amplitude pequena (SAOS) foram usados para medir as propriedades elásticas de cada uma das composições viscoelásticas referidas na tabela acima. Nesse experimento, uma deformação pequena imposta sinusoidal foi usada para induzir um esforço sinusoidal medido e, dessa forma, causar a formação de estruturas induzidas por cisalhamento de agregados gelificantes. A teoria e os métodos são descritos em detalhes na *Dynamics of Surfactant Self-Assemblies* (Capítulo 9; Série de Ciência de Surfactante Volume 125, editor Raul Zana). Cada uma das composições viscoelásticas testadas foi observada por possuir propriedades elásticas, isto é, o valor do módulo de armazenamento elástico (G') foi igual ou maior do que o valor do módulo de perda viscosa (G'') em uma frequência característica para cada composição.

Medições das relações entre a taxa de cisalhamento, viscosidade e temperatura que foram feitas para cada gel viscoelástico para criar curvas de fluxo.

O reômetro usado para cada um dos testes foi um AR2000 da TA Instruments. A

geometria usada foi um cilindro concêntrico de DIN. A viscosidade foi medida (aproximadamente a cada 10 segundos) já que a taxa de cisalhamento variou de 0,0015 a 150 seg^{-1} durante um período de aproximadamente 3 minutos enquanto a temperatura permaneceu constante. Uma curva de fluxo foi obtida em três
 5 temperaturas (isto é, 30°C, 60°C e 90°C) para cada amostra. As Figuras referidas na tabela acima ilustram as curvas de fluxo com base nessas medições.

Conforme indicado na tabela acima, cada uma das composições viscoelásticas da presente tecnologia (com Compostos 1-8) forneceram viscosidade maior do que o EHMAC em condições de triagem. Dos resultados ilustrados nas
 10 Figuras 5a-13a também revela-se propriedades inesperadas e úteis conferidas por diversas das configurações dessas invenções, incluindo, por exemplo:

- Diminuição pequena ou nenhuma diminuição na viscosidade conforme a temperatura aumentou entre a variação medida;
- Exigências menores de princípio ativo gelificante;
- 15 • Exigência menor ou nenhuma exigência de aditivos; ou
- Solubilidade e espessamento de soluções de concentração de sal alta.

Referindo-se à Figura 6a, o Composto 1 da presente tecnologia (SAPDMA GQ) demonstrou viscosidade menor inesperada a 30°C vs. em curvas de 60°C e 90°C. A viscosidade em 90°C da solução viscoelástica de SAPDMA GQ
 20 excedeu aquela da VES de referência (ilustrada na Figura 5a) em mais de 100% entre a variação de taxa de cisalhamento.

A Figura 7a mostra que a VES do Composto 2 ((16APDMA/18:1APDMA)-3-(OH)-(16APDMA/18:1 APDMA)) demonstrou um perfil esperado de temperatura –viscosidade (diminuindo a viscosidade com o aumento da
 25 temperatura). A viscosidade de VES de GQ em 90°C (ilustrada na Figura 7a)

excedeu a viscosidade da VES do EHMAC a 3% em 90°C (ilustrada na Figura 5a) entre a variação de taxas de cisalhamento.

A Figura 8a mostra que a VES do Composto 3 (18:1APDMA)-3-(OH)-18-APDMA) demonstrou inesperadamente sensibilidade à temperatura muito pouca de 30°C a 90°C. Essa VES de GQ dissimétrico teve viscosidade comparável à VES do Composto 1 (SAPDMA GQ) em concentrações e temperaturas iguais, conforme mostrado pelas Figuras 6a e 8a. Entretanto, diferente do SAPDMA GQ, que foi um sólido mesmo em 45% de ativos em álcool/água, esse GQ dissimétrico do Composto 3 foi um líquido claro em 60% de ativos em álcool e água. Novamente, a viscosidade dessa VES excedeu aquela da VES de EHMAC substancialmente.

A Figura 9a mostra as curvas de fluxo da primeira solução viscoelástica preparada do Composto 4 (SoyAPDMA-3-(OH)-18APDMA), que foi uma solução de GQ a 3% em KCl a 0,75% (% de peso/peso). Essa VES mostrou um perfil de viscosidade semelhante àquele da VES do Composto 3 (ilustrada nas Figuras 8a e 9a). Entretanto, o benefício de uma exigência de sal menor (KCl) foi atingido no Composto 4 através do uso de ácido tolueno-sulfônico no lugar de ácido clorídrico na síntese. Essa VES com o Composto 4 usou menos de 20% da quantidade de KCl exigida pela VES de EHMAC (ilustrada na Figura 5a), mas atingiu resultados superiores sobre a VES de EHMAC. Como o Composto 3, o Composto 4 foi obtido em um líquido facilmente manuseado em 60% de ativos.

A Figura 9c mostra as curvas de fluxo da segunda solução viscoelástica preparada do Composto 4, que continha 1,25% de GQ em solução de KCl a 1,5% (% de peso/peso). Essa segunda VES usando o Composto 4 demonstrou uma exigência substancialmente menor de gelificante quando KCl a 1,5% por peso foi usado. Essa VES do Composto 4 exigiu menos do que 45% do

gelificante e 50% menos de cloreto de potássio para obter um perfil de viscosidade superior àquele da referência de EHMAC (ilustrada nas Figuras 5a e 9c).

A Figura 10a mostra as curvas de fluxo da primeira solução viscoelástica preparada do Composto 5 (HERAPDMA GQ), que continha 3% de GQ em uma solução de xileno sulfonato de sódio (SXS) a 0,5% (% de peso/peso). O HERAPDMA GQ foi um líquido em 60% de ativos. Um benefício inesperado demonstrado nessa viscosidade foi uma baixa sensibilidade à temperatura de aproximadamente 30°C a 90°C.

A segunda VES baseada no HERAPDMA GQ (Composto 5) usou KCl a 1,5% no lugar de SXS, e também usou 2/3 da quantidade de gelificante usada na VES de EHMAC. As curvas de fluxo dessa VES são mostradas na Figura 10c. Novamente, o perfil de viscosidade dessa VES mostrou apenas pequenas alterações na viscosidade entre a variação de temperatura em aproximadamente 30°C a 90°C.

A Figura 11a mostra curvas de fluxo da solução viscoelástica preparada do Composto 6 (22APDMA-3-(OH)-HERAPDMA), que continha 3% de GQ em uma solução de KCl a 2% (% de peso/peso). Essa VES no Composto 6 forneceu viscosidade mais do que o triplo daquela VES de EHMAC em 90°C entre a variação de taxas de cisalhamento (ilustrada nas Figuras 5a e 11a).

A Figura 12a mostra as curvas de fluxo da primeira solução viscoelástica preparada do Composto 7 de *bis-quat* (BQ), que continha 4% de BQ em uma solução de CaCl_2 a 25% (% de peso/peso). A densidade de CaCl_2 a 25% em 25°C foi de aproximadamente 1,24g/ml. As curvas de fluxo na Figura 12a mostram que o composto bis-quaternário hidrofóbico simples da presente tecnologia forneceu propriedades de VES úteis nas soluções com concentrações de sal altas

do que usadas para as VES dos GQs da presente tecnologia ou do gelificante de EHMAC. Esse exemplo demonstra que os BQs hidrofóbicos dissimétricos simples podem conferir propriedades de VES em salmouras de alta densidade, que são comumente usadas nos fluidos de serviço de poço para os benefícios de efeitos na

5 densidade e/ou sal, onde a VES de EHMAC normalmente falhará.

As curvas de fluxo de uma segunda VES do Composto 7 de BQ são mostradas na Figura 12c, que demonstrou uma viscosidade ainda maior do que aquela mostrada na Figura 12a. A segunda VES contendo 2,5% de BQ em uma solução de CaBr_2 a 25% (% de peso/peso) usou menos gelificante do que aquele da

10 Figura 12a e uma salmoura de densidade alta diferente (CaBr_2 a 25% tem uma densidade de aproximadamente 1,2g/ml em 25°C).

Espessamento em solução de concentração de sal alta pode ser útil para diversas operações além do fraturamento, conforme descrito anteriormente nesta divulgação.

Referindo-se à Figura 12d, as curvas de fluxo de uma terceira VES preparada do Composto 7 de BQ demonstraram que, além das soluções de concentração de sal alta, BQs hidrofóbicos dissimétricos podem fornecer propriedades de espessamento úteis entre uma ampla variação de concentrações de sal. Nessa VES, uma solução de CaBr_2 a 6% foi usada, a qual teve uma

15 densidade de apenas aproximadamente 1,05g/ml a 25°C.

Uma salmoura clara, viscoelástica, com alta densidade, gelificada também foi preparada do Composto 7, que continha 4% de BQ em uma solução de ZnBr_2 a 52,8%, CaBr_2 a 22,8% e água a 24,4% e teve uma densidade de aproximadamente 19 libras por galão a 70°C. Medições de viscosidade não foram

25 obtidas nessa solução já que os componentes de salmoura são perigosos ao

reômetro.

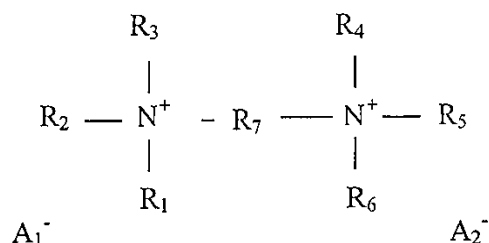
A Figura 13a mostra as curvas de fluxo de uma VES preparada do Composto 8, que foi um PCC. Essa VES continha 3% de peso de PCC em água deionizada e nenhum sal ou outro aditivo foi adicionado. As curvas de fluxo dessa
5 VES mostraram resultados inesperados e úteis, porque esta eliminou completamente a exigência de sais, surfactantes catiônicos ou outros aditivos. O perfil de viscosidade dessa VES também demonstrou muito pouca alteração na viscosidade sobre a variação de temperatura de aproximadamente 30°C a 90°C e foi no mínimo 100% maior do que aquela da VES de EHMAC (ilustrada nas Figuras 5a
10 e 13a).

Estudando as curvas de fluxo das soluções viscoelásticas contendo Compostos 1-8 da presente tecnologia coletivamente, a insensibilidade relativa de viscosidade a temperaturas entre a variação medida sugere que essas composições podem fornecer propriedades de espessamento úteis bem acima da variação
15 medida, especialmente à luz do grau ao qual elas excedem o alvo de viscosidade de 100 cP sob as condições de triagem.

A invenção foi descrita acima em termos totais, claros, concisos e exatos para permitir que qualquer pessoa com conhecimento na área à qual esta pertence, realize a mesma. Deve-se compreender que o acima exposto descreve
20 configurações preferidas da invenção e que modificações podem ser feita à presente sem modificar o escopo da invenção conforme estabelecido nas reivindicações a seguir.

REIVINDICAÇÕES

1. “FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”, caracterizado por abranger água e, no mínimo, um composto de amônio quaternário policatiônico para controlar a viscoelasticidade da composição, em que, no mínimo, um composto
- 5 de amônio quaternário policatiônico abrange um composto bis-quaternário da seguinte fórmula geral:



10

- onde R₂, R₃, R₄ e R₅ são membros independentemente selecionados do grupo consistindo de: (a) grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono; e (b) grupos de hidrocarbila substituído tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono; ou alternativamente onde R₂ e R₃ são membros de um anel
- 15 heterocíclico e R₄ e R₅ são membros de um anel heterocíclico diferente ou são independentemente selecionados do grupo (a) conforme definido acima ou do grupo (b) conforme definido acima; onde R₇ é um membro selecionado do grupo consistindo de grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 2 a 30 átomos de carbono e grupos de hidrocarbila substituído tendo de aproximadamente 2 a 30
- 20 átomos de carbono; onde R₁ e R₆ são membros independentemente selecionados do grupo consistindo de: grupo (a) conforme definido acima; grupo (b) conforme definido acima, e (c) grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 13 a 40 átomos de carbono ou grupos de hidrocarbila substituído tendo de 13 a aproximadamente 40 átomos de carbono; onde, no mínimo, um de R₁ ou R₆ é um
- 25 membro do grupo (c) conforme definido acima; e onde A₁⁻ e A₂⁻ são

independentemente selecionados do grupo consistindo de: (i) íons inorgânicos negativamente carregados; (ii) moléculas orgânicas com um ou mais grupos funcionais negativamente carregados; e (iii) grupos funcionais negativamente carregados que são parte de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 ou R_7 .

- 5 2. “FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por R_2 e R_3 serem membros de um anel heterocíclico, onde o anel heterocíclico contém 5 ou 6 átomos de carbono.
3. “FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** por R_4 e R_5 serem membros de um anel
10 heterocíclico, onde o anel heterocíclico contém 5 ou 6 átomos de carbono.
4. “FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por no mínimo, um de R_1 ou R_6 ser um membro do grupo (c), e ainda abrange um anel cíclico de hidrocarbila ou um anel heterocíclico.
5. “FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”, de acordo com a
15 reivindicação 1, **caracterizado** por peos grupos de hidrocarbila ou grupos de hidrocarbila substituído do grupo (c) abrangerem carboxamidas, carboximidas, policarboxamidas, policarboximidas, carboxamidinas, carboximidinas, ésteres carboxílicos, ésteres policarboxílicos, ácidos carboxílicos, ácidos policarboxílicos, carboxilatos, policarboxilatos ou combinações destes.
- 20 6. “FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por no mínimo, um composto de amônio quaternário policatiônico ser menor do que aproximadamente 10% por peso com base no peso total da composição.
7. “FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”, de acordo com a
25 reivindicação 1, **caracterizado** por no mínimo, um composto de amônio quaternário

policatiônico ser de aproximadamente 0,05% a 4% por peso com base no peso total da composição.

8. "FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fluido manter a viscoelasticidade em uma temperatura maior do que aproximadamente 80° C.
9. "FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fluido manter a viscoelasticidade em uma temperatura maior do que aproximadamente 100° C.
10. "FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fluido manter a viscoelasticidade em uma temperatura maior do que aproximadamente 110° C.
11. "FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelos grupos de hidrocarbila serem alifáticos, aromáticos, acíclicos ou cíclicos.
12. "FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelos grupos de hidrocarbila substituídos do grupo (b) possuírem um ou mais substituintes de hidróxi, alcóxi, arilóxi, carbonato éster, carbamato, sulfonato, fosfinato, fosfito, fosfato, fosfonato e combinações destes.
13. "FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelos grupos de hidrocarbila substituído para R₇ possuírem um ou mais substituintes selecionados do grupo consistindo de hidróxi, alcóxi, arilóxi, carbonato éster, carbamato, ácido sulfônico, sulfonato, ácido fosfínico, fosfinato, ácido fosforoso, fosfito, ácido fosfórico, fosfato, fosfonato e combinações destes.
14. "FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO", de acordo com a

reivindicação 1, **caracterizado** por no mínimo, um de R_1 ou R_6 ser derivado de um ácido carboxílico tendo de aproximadamente 13 a 40 átomos de carbono.

15. “FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo ácido carboxílico ter aproximadamente 16 a 22 átomos de carbono.

16. “FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo ácido carboxílico ser derivado de um óleo animal ou vegetal.

17. “FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo R_7 ser hidrofílico.

18. “FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo R_7 abranger grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 3 a 8 átomos de carbono ou grupos de hidrocarbila substituído tendo de aproximadamente 3 a 8 átomos de carbono.

19. “FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”, de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado** pelo R_7 ter uma configuração linear.

20. “FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo R_7 abranger grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 9 a 21 átomos de carbono ou grupos de hidrocarbila substituído tendo de aproximadamente 9 a 21 átomos de carbono.

21. “FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”, de acordo com a reivindicação 20, **caracterizado** pelo R_7 ter uma configuração que abrange um anel.

22. “FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por abranger ainda, no mínimo, um aditivo selecionado do grupo consistindo de sais inorgânicos, ácidos orgânicos, sais de

ácidos orgânicos, poliácidos, sais de poliácido, diácidos, sais de diácidos, surfactantes aniônicos, hidrótopos aniônicos e combinações destes.

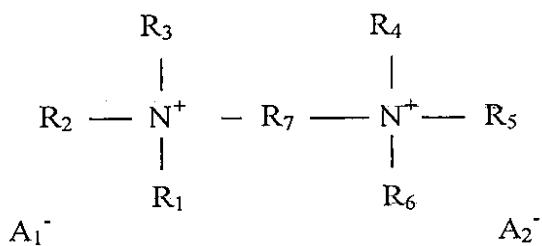
23. **“FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”**, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pelo sal inorgânico ser selecionado do grupo consistindo de cloreto de sódio, cloreto de potássio, cloreto de amônio, cloreto de cálcio, brometo de sódio, brometo de cálcio, brometo de zinco, formato de potássio, cloreto de cério, brometo de cério e combinações destes.

24. **“FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”**, de acordo com a reivindicação 23, **caracterizado** pelo R_1 ser selecionado do grupo (c) e R_6 é selecionado do grupo (a) ou grupo (b).

25. **“FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”**, de acordo com a reivindicação 24, **caracterizado** pelo fluido de tratamento ter uma concentração de sal de aproximadamente 75% por peso.

26. **“FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”**, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por ainda compreender um propante.

27. **“FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”**, **caracterizado** por abranger água, e uma quantidade eficaz de, no mínimo, um composto de amônio quaternário policatiónico para controlar a viscoelasticidade do fluido, onde, no mínimo, um composto de amônio quaternário policatiónico abrange um composto bis-quaternário dissimétrico da seguinte fórmula geral:



onde R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são independentemente selecionados do grupo consistindo de:

- (a) grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono; e
- (b) grupos de hidrocarbila substituído tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono; ou alternativamente onde R_2 e R_3 são membros de um anel heterocíclico, e R_4 e R_5 são membros de um anel heterocíclico diferente ou são independentemente
- 5 selecionados do grupo (a) conforme definido acima ou grupo (b) conforme definido acima; onde R_7 é um membro selecionado do grupo consistindo de grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 2 a 30 átomos de carbono e grupos de hidrocarbila substituído de aproximadamente 2 a 30 átomos de carbono; onde R_1 e R_6 são membros independentemente selecionados do grupo consistindo de:
- 10 (a) conforme descrito acima; grupo (b) conforme descrito acima, e (c) grupos de hidrocarbila ou grupos de hidrocarbila substituído tendo de aproximadamente 13 a 40 átomos de carbono e ; onde A_1^- e A_2^- são independentemente selecionados do grupo consistindo de: (i) íons inorgânicos negativamente carregados; (ii) moléculas orgânicas com um ou mais grupos funcionais negativamente carregados; e (iii)
- 15 grupos funcionais negativamente carregados que são parte de R_2 , R_3 , R_4 , R_5 ou R_7 .

28. “FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”, de acordo com a reivindicação 27, **caracterizado** pela quantidade de, no mínimo, um composto de amônio quaternário policatiônico ser menor do que aproximadamente 10% por peso com base no peso total da composição.

- 20 29. “FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”, de acordo com a reivindicação 27, **caracterizado** pela quantidade de no mínimo um composto de amônio quaternário policatiônico ser de aproximadamente 0,05% a 4% por peso com base no peso total da composição.

30. “FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”, de acordo com a
- 25 reivindicação 27, **caracterizado** por no mínimo um de R_1 ou R_6 ser um membro do

grupo (c) e ainda abrange um anel de hidrocarbila cíclico ou um anel heterocíclico.

31. **“FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”**, de acordo com a reivindicação 27, **caracterizado** pela fluido manter viscoelasticidade em uma temperatura maior do que aproximadamente 80°C.

5 32. **“FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”**, de acordo com a reivindicação 27, **caracterizado** pelo fluido manter uma viscoelasticidade em uma temperatura maior do que 100°C.

33. **“FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”**, de acordo com a reivindicação 27, **caracterizado** pelo fluido manter uma viscoelasticidade em uma
10 temperatura maior do que 110°C.

34. **“FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”**, de acordo com a reivindicação 27, **caracterizado** por ainda abranger no mínimo um aditivo selecionado do grupo consistindo de sais inorgânicos, ácidos orgânicos, sais de ácidos orgânicos, poliácidos, sais de poliácidos, surfactantes aniônicos, hidrótopos
15 aniônicos, polímeros polianiônicos e combinações destes.

35. **“FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”**, de acordo com a reivindicação 34, **caracterizado** pelo sal inorgânico ser selecionado do grupo consistindo de cloreto de sódio, cloreto de potássio, cloreto de amônio, cloreto de cálcio, brometo de sódio, brometo de cálcio, brometo de zinco, formato de potássio,
20 cloreto de cézio, brometo de cézio e combinações destes.

36. **“FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”**, de acordo com a reivindicação 35, **caracterizado** pelo R₁ ser selecionado do grupo (c) e R₆ ser selecionado do grupo (a) ou grupo (b).

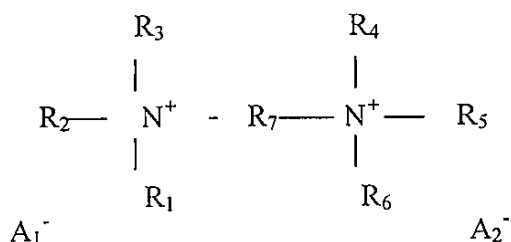
37. **“FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO”**, de acordo com a
25 reivindicação 35, **caracterizado** pelo fluido de tratamento ter uma concentração de

sal de até aproximadamente 75%.

38. "FLUIDO DE TRATAMENTO DE POÇO VISCOELÁSTICO", de acordo com a reivindicação 27, **caracterizado** por compreender um propante.

39. "CARBOXILATO POLICATIÔNICO", **caracterizado** pela seguinte fórmula

5 geral:



10 onde R₂, R₃, R₄ e R₅ são independentemente selecionados do grupo consistindo de:

(a) grupos de hidrocarbila tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono; e

(b) grupos de hidrocarbila substituído tendo de aproximadamente 1 a 4 átomos de carbono; ou alternativamente onde R₂ e R₃ são membros de um anel heterocíclico, e R₄ e R₅ são membros de um anel heterocíclico diferente ou são independentemente

15 selecionados do grupo (a) conforme definido acima ou grupo (b) conforme definido acima; onde R₁ e R₆ são membros independentemente selecionados do grupo consistindo de: grupo (a) conforme definido acima; grupo (b) conforme definido

acima, e (c) grupos de hidrocarbila ou grupos de hidrocarbila substituídos, onde os grupos de hidrocarbila ou grupos de hidrocarbila substituído têm de

20 aproximadamente 13 a 40 átomos de carbono e abrange carboxamidas, carboximidas, policarboxamidas, policarboximidas, carboxamidinas, carboximidinas, ésteres carboxílicos, ésteres policarboxílicos, ácidos carboxílicos, ácidos policarboxílicos, carboxilatos, policarboxilatos ou combinações destes; onde R₇ é um

ânion de carboxilato contendo de aproximadamente 2 a 24 átomos de carbono; e

25 onde A₁⁻ e A₂⁻ são independentemente selecionados do grupo consistindo de: (i) íons

inorgânicos negativamente carregados; (ii) moléculas orgânicas com um ou mais grupos funcionais negativamente carregados; e (iii) grupos funcionais negativamente carregados que são parte de R₂, R₃, R₄, R₅ ou R₇.

40. **"CARBOXILATO POLICATIÔNICO"**, de acordo com a reivindicação 39,
5 **caracterizado** por no mínimo um de R₁ ou R₆ ser um membro do grupo (c), e ainda abrange um anel de hidrocarbila cíclico ou um anel heterocíclico.

41. **"CARBOXILATO POLICATIÔNICO"**, de acordo com a reivindicação 39,
caracterizado por A₁⁻ ou A₂⁻ ser um grupo funcional negativamente carregado que é parte de R₇.

FIGURA 1



FIGURA 2

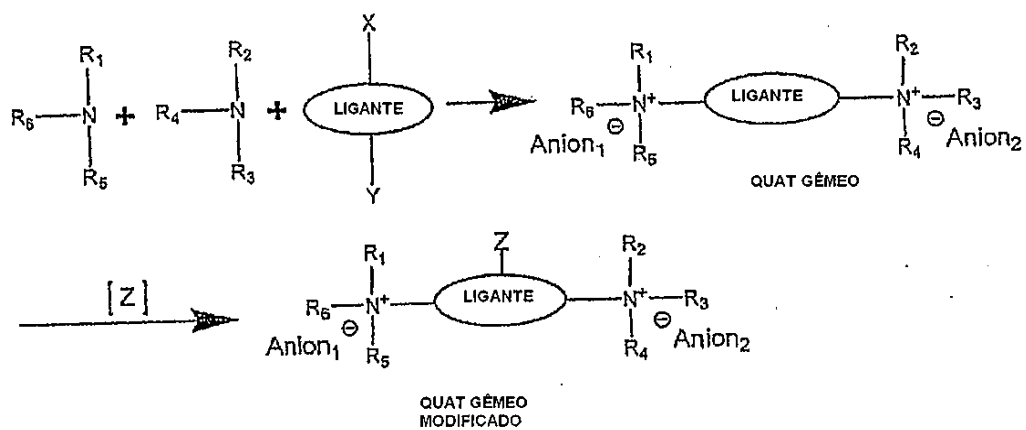
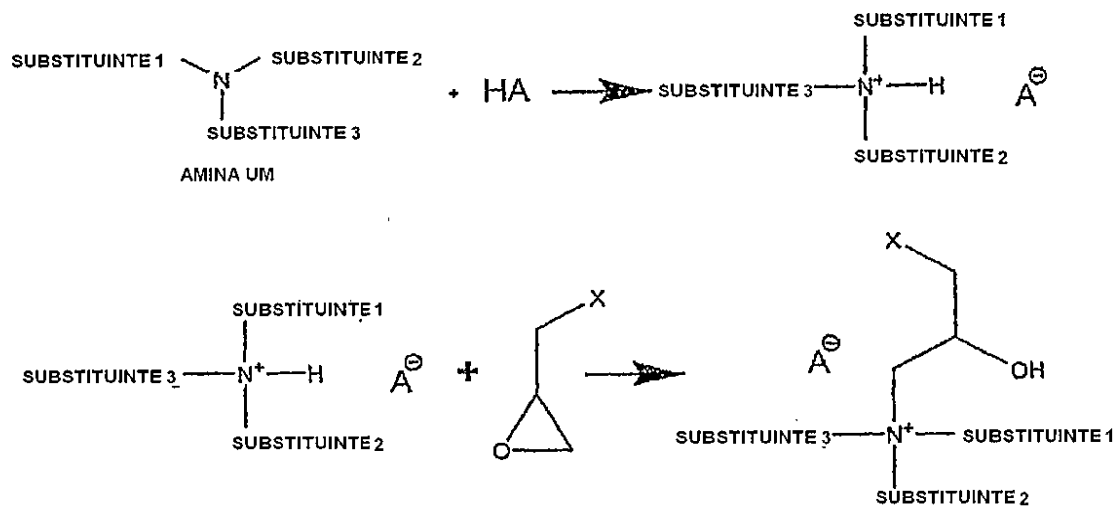


FIGURA 3



ETAPA 1



PASSO 2

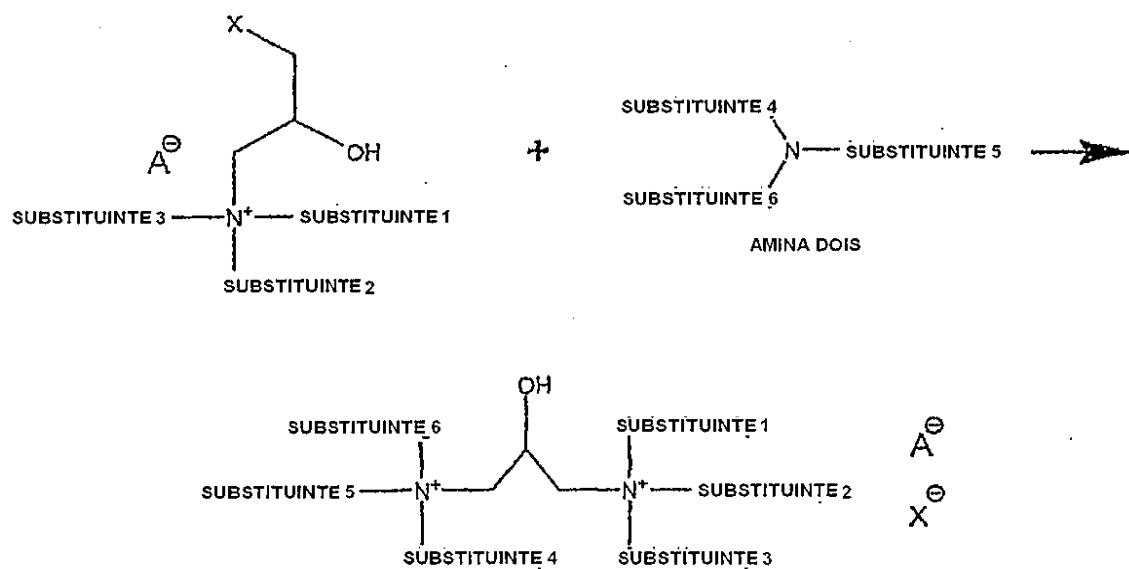


FIGURA 4

FIGURA 5A

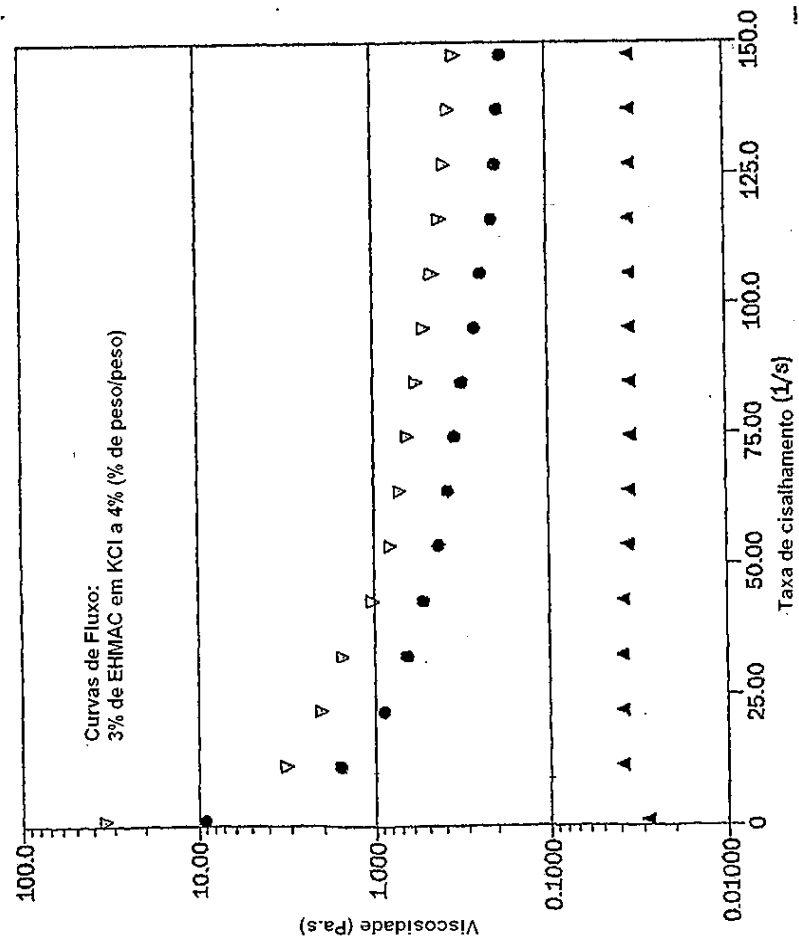


FIGURA 5B

▽ 30° C
● 60° C
▲ 90° C

3/15

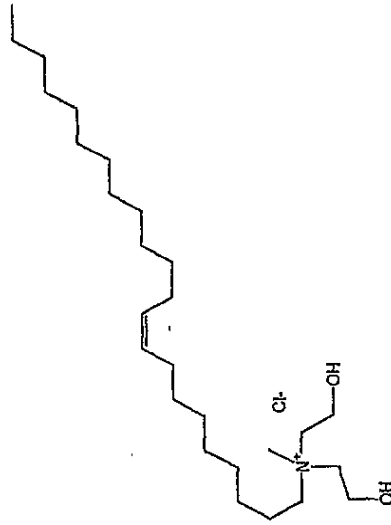


FIGURA 6A

Curvas de Fluxo:
3% de GQ em KCl a 1,5% (% de peso/peso)

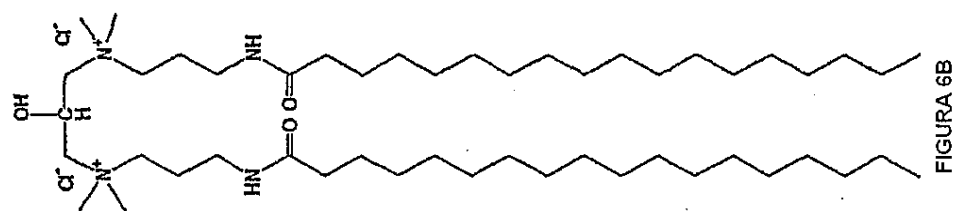
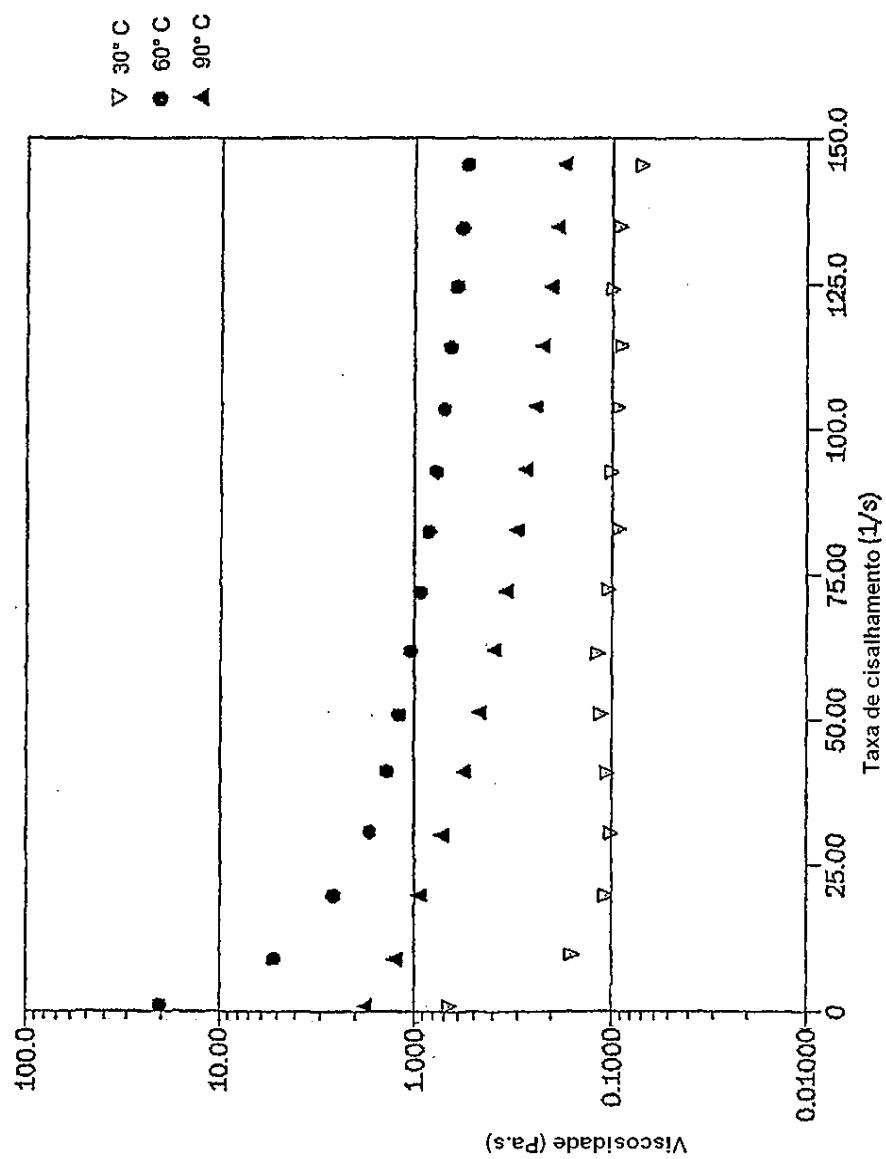


FIGURA 7A

Curvas de Fluxo:

3% de GQ em KCl a 1,5% (% de peso/peso)

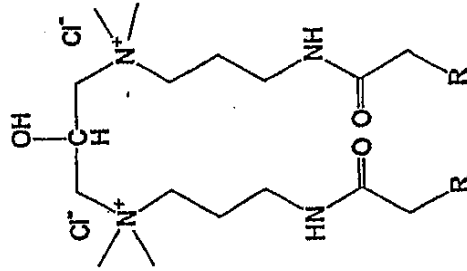
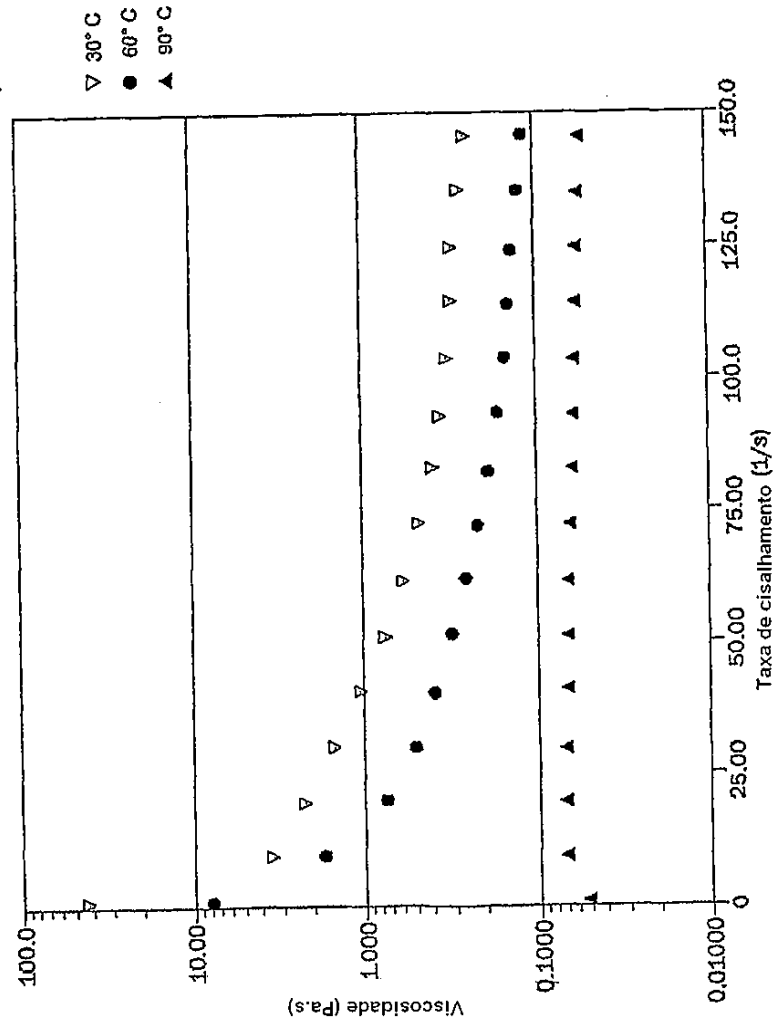


FIGURA 7B

FIGURA 8A

Curvas de Fluxo: 3% de GQ em KCl a
1,5% (% de peso/peso)

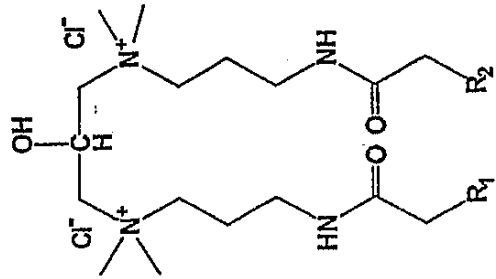
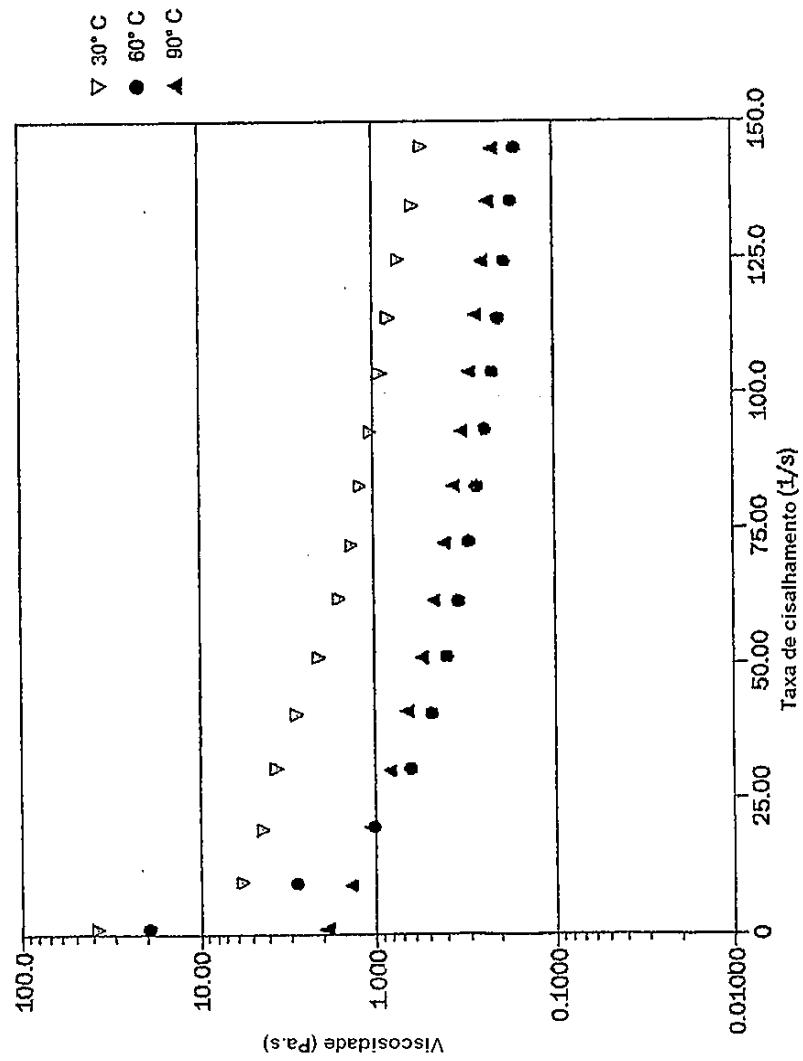


FIGURA 8B

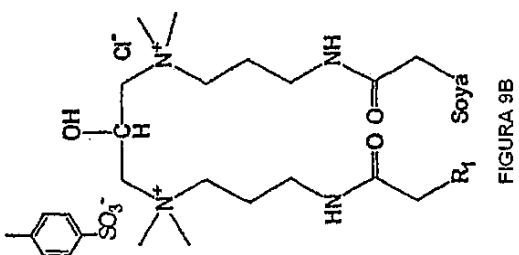


FIGURA 9A

Curvas de Fluxo: 3% de GG em KCl a 0,75% (% de peso/peso)

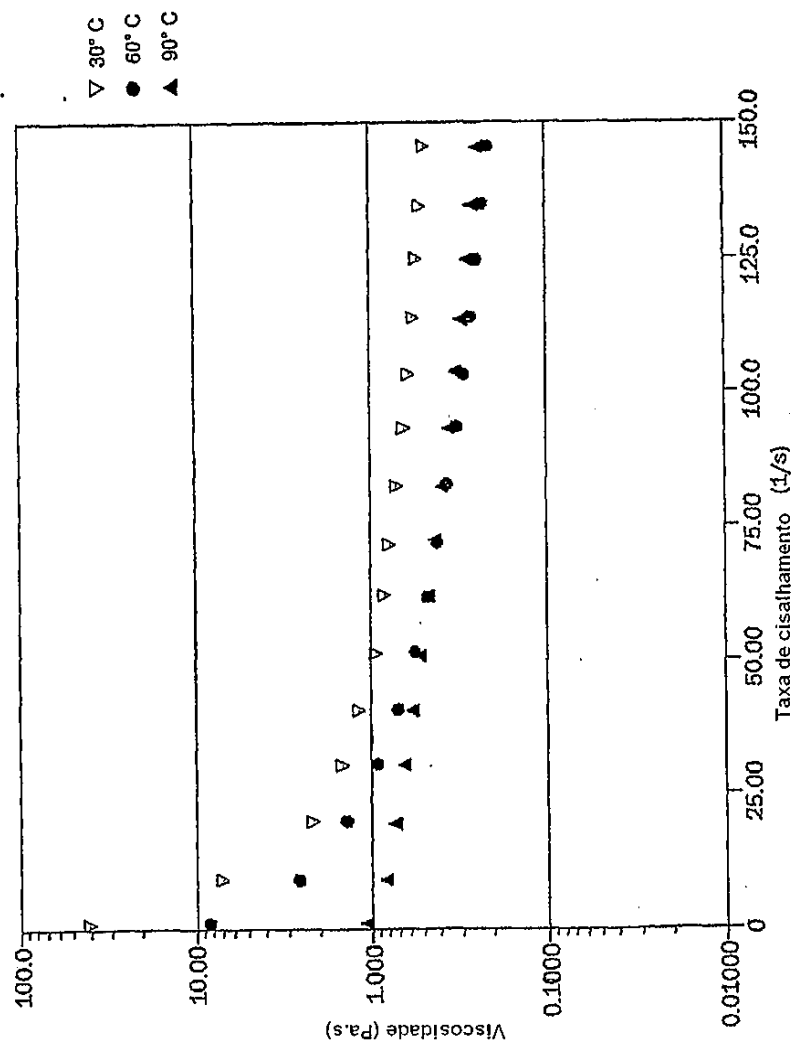


FIGURA 9C

Curvas de Fluxo:
1,25% de GQ em KCl a 1,5% (% de peso/peso)

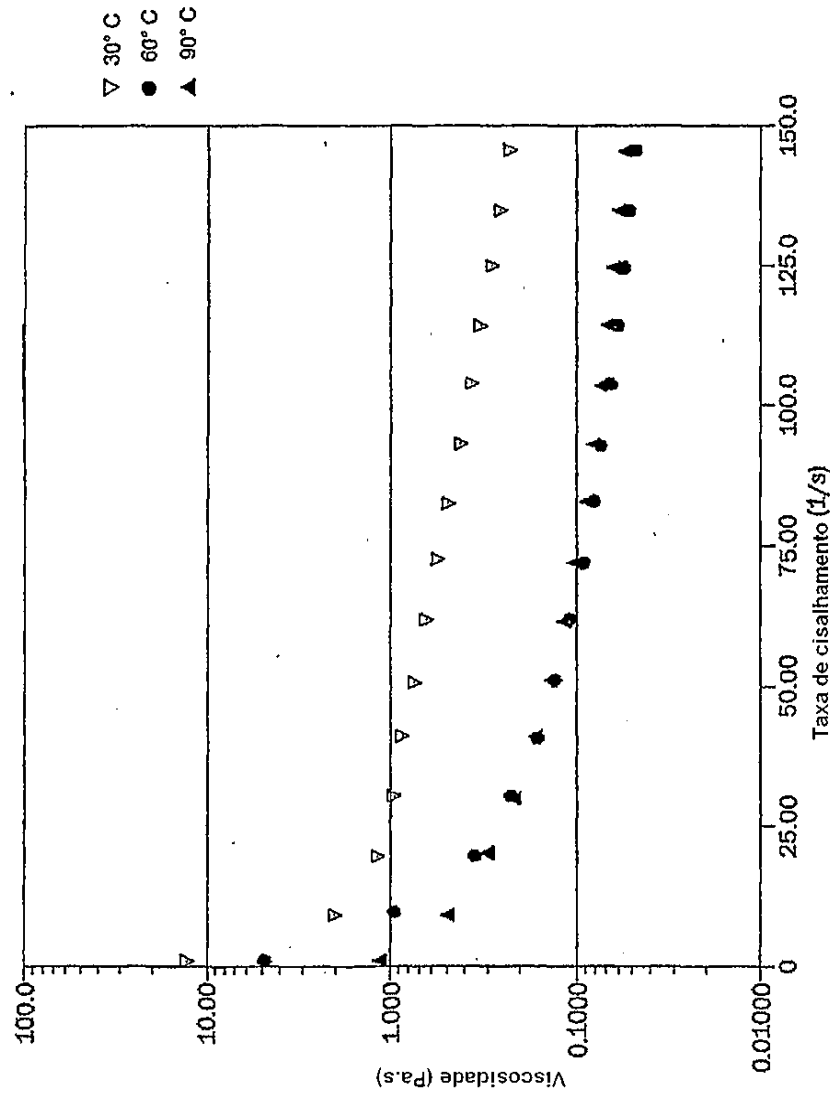


FIGURA 10A

Curvas de Fluxo: 3% de GQ em SXS a 0,5% (% de peso/peso)

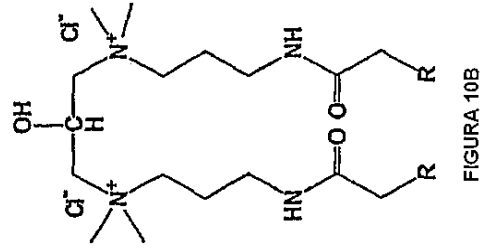
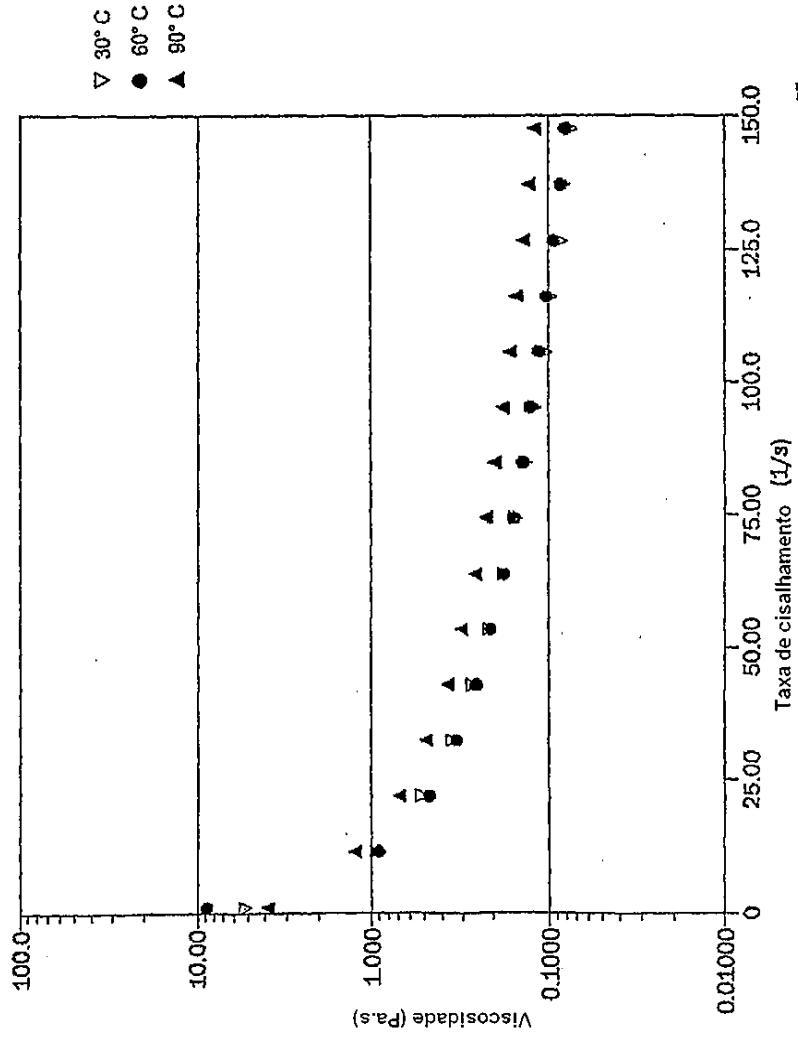


Figura 10c

Curvas de Fluxo:
2% de GQ em KCl a 1,5% (% de peso/peso)

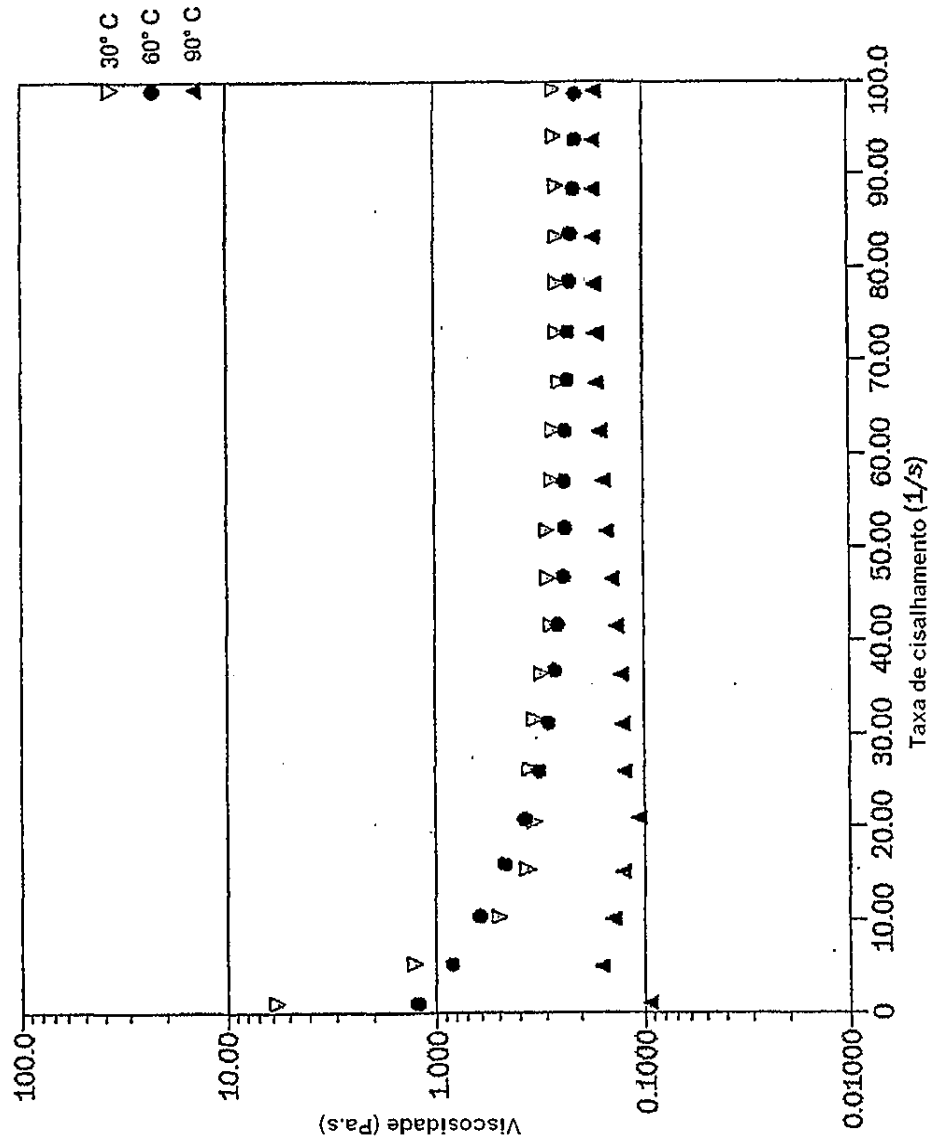


Figura 11A

Curvas de Fluxo:
3% de GQ em KCl a 2% (% de peso/peso)

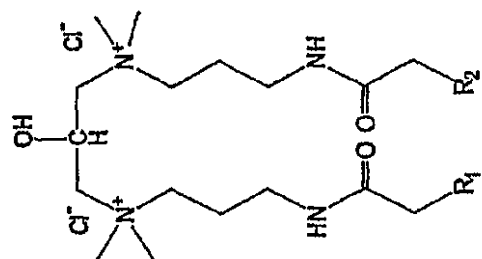
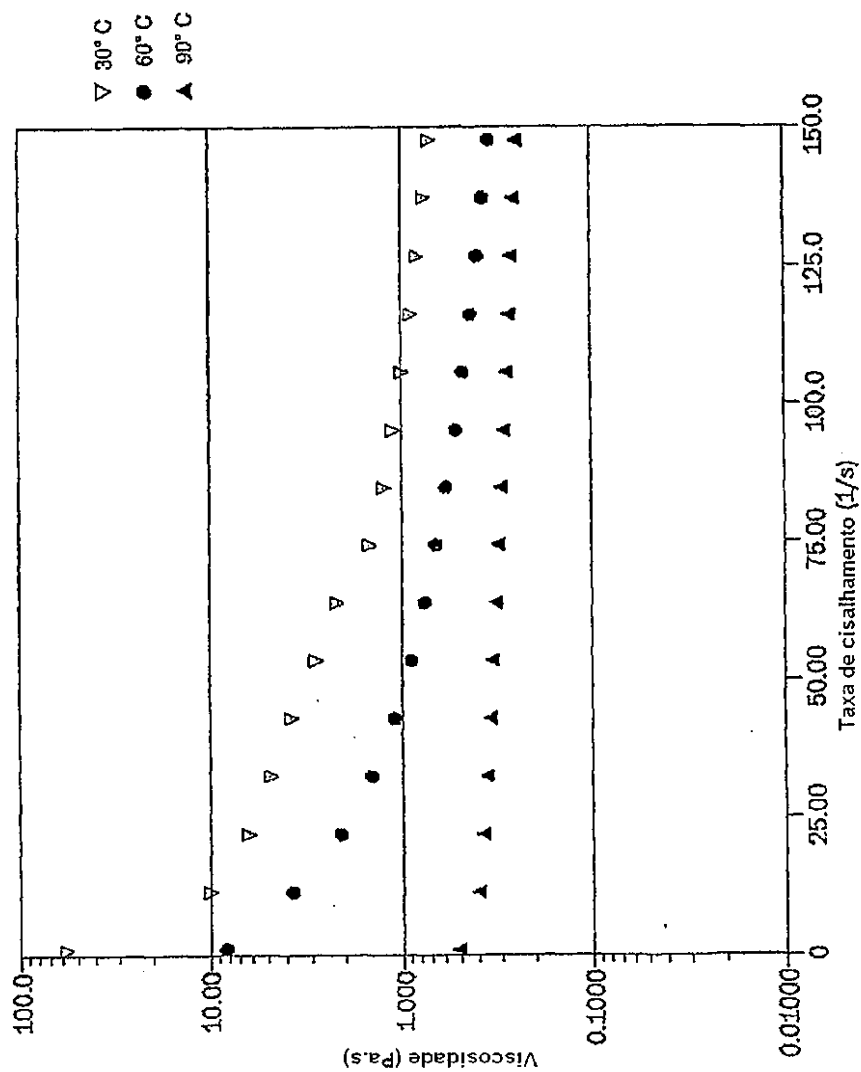


FIGURA 11B

FIGURA 12A

Curvas de Fluxo:
4% de BQ em CaCl₂ a 25% (% de peso/peso)

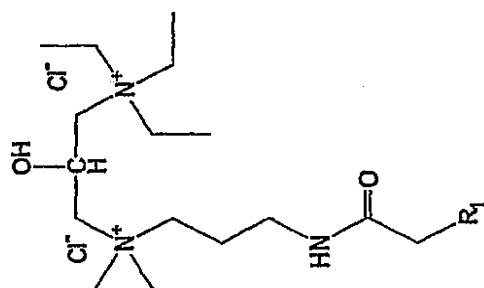
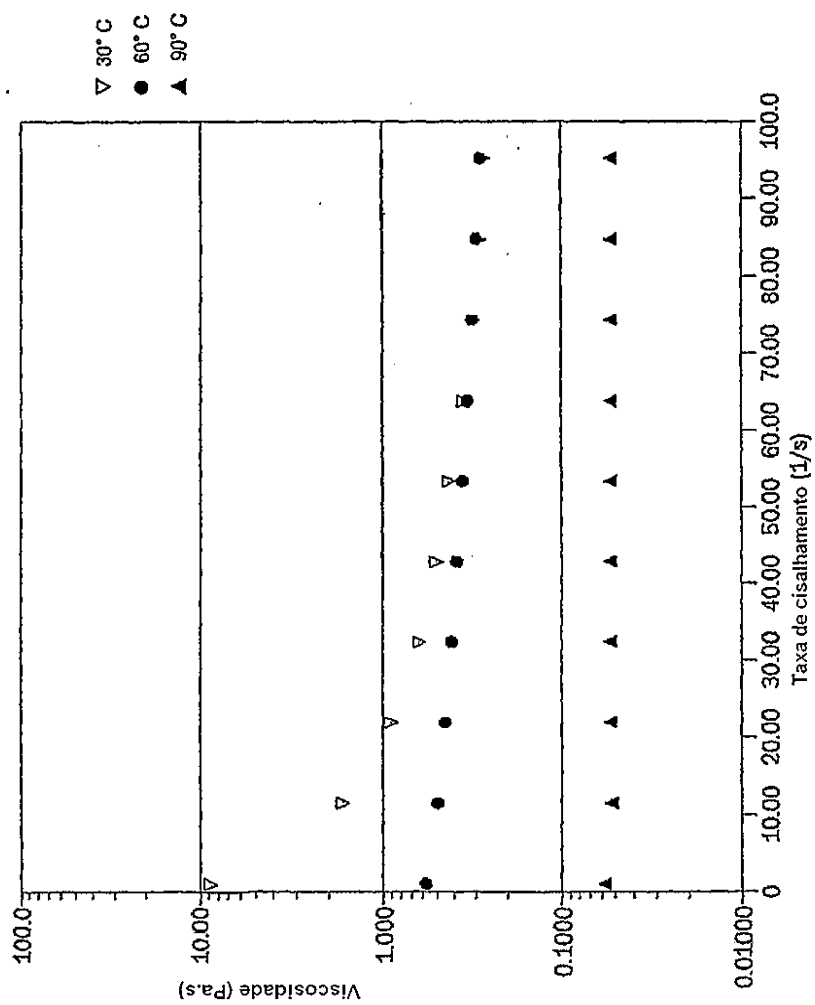


FIGURA 12B

FIGURA 12C

- ▽ 30° C
- 60° C
- ▲ 90° C

FIGURA 12C

Curvas de Fluxo:
2, 5% de BQ em CaBr2 a 25% (% de peso/peso)

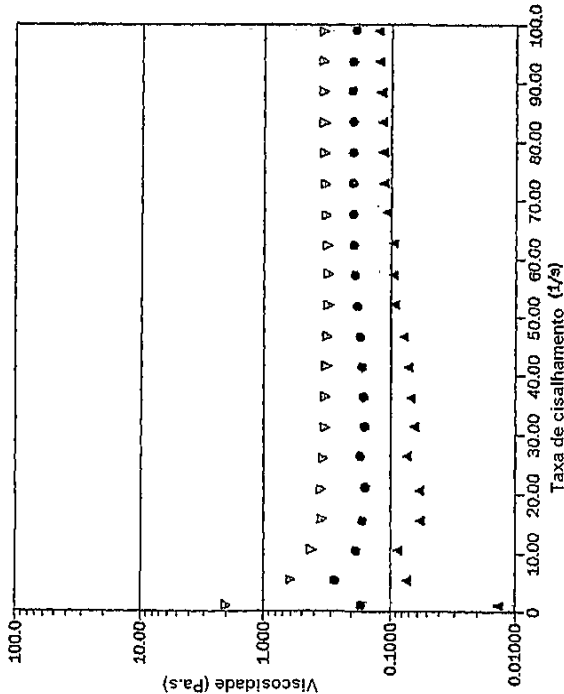


FIGURA 12D

- ▽ 30° C
- 60° C
- ▲ 90° C

Curvas de Fluxo:
2,75% de BQ em CaBr2 a 6% (% de peso/peso)

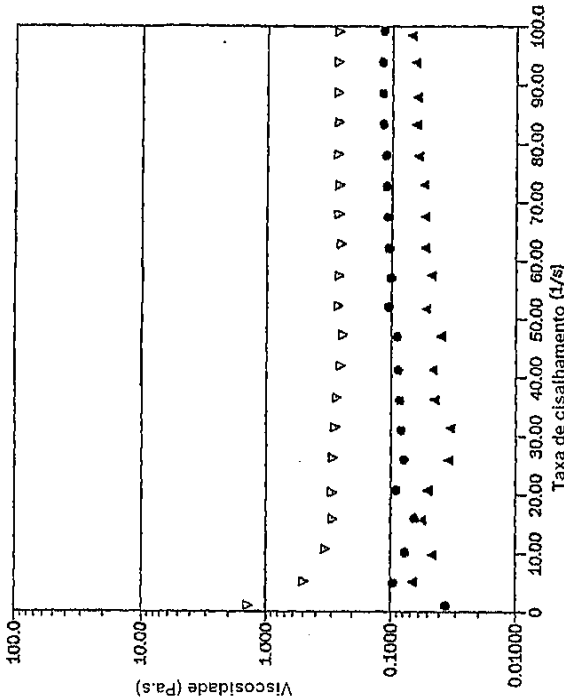


FIGURA 13A

Curvas de Fluxo:
3% de PCC em Água Deionizada (% de peso/peso)

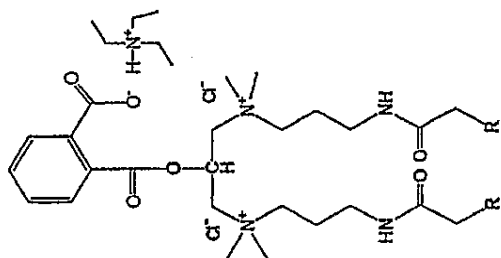
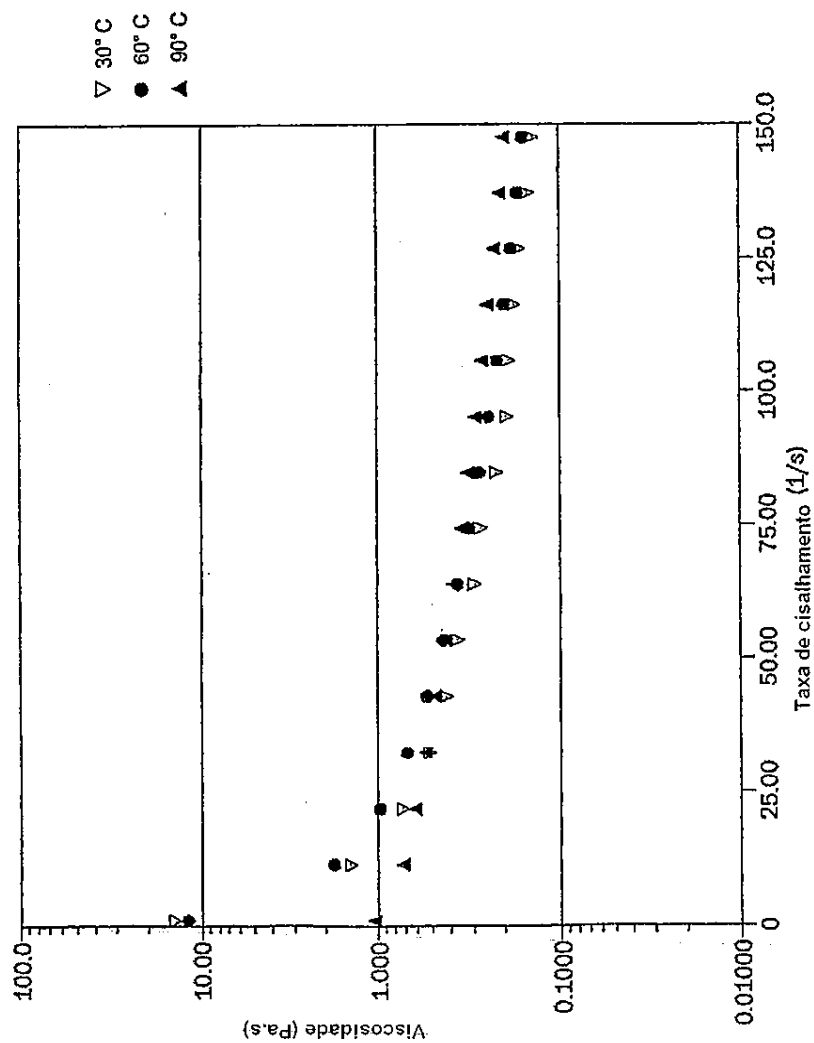


FIGURA 13B

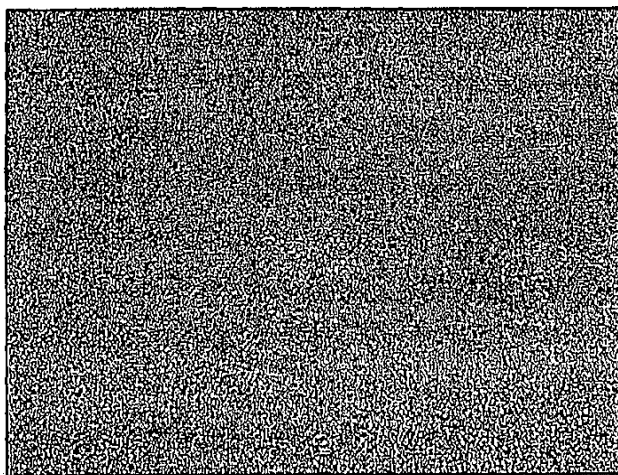


FIG. 14

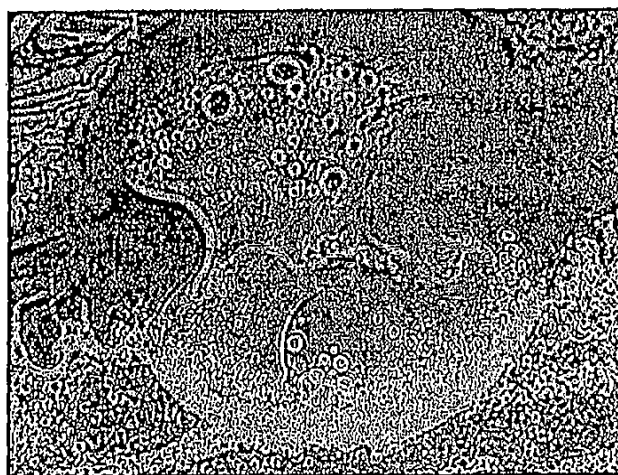


FIG. 15

RESUMO

“COMPOSIÇÕES VISCOELÁSTICAS POLICATIÔNICAS”. Composições viscoelásticas são divulgadas no presente documento contendo uma quantidade eficaz de um ou mais compostos de amônio quaternário policatiônico randômico ou estruturalmente definidos para controle da viscoelasticidade da composição. Em um aspecto, a presente tecnologia fornece compostos de amônio quaternário policatiônico que abrangem composto bis-quaternário. Os compostos bis-quaternários da presente tecnologia podem ser simétricos ou dissimétricos. Em outro aspecto, a presente tecnologia fornece fluidos de tratamento de poço viscoelástico abrangendo água, e, no mínimo, um composto de amônio quaternário policatiônico que abrange um composto bis-quaternário. Em outro aspecto, a presente tecnologia fornece carboxilatos policatiônicos. As composições viscoelásticas preferidas da presente tecnologia mantêm a viscoelasticidade em uma temperatura maior do que aproximadamente 80°C, preferivelmente maior do que aproximadamente 100°C ou 110°C, quando a quantidade de um ou dos compostos quaternários policatiônicos for menor do que aproximadamente 10% por peso, com base no peso total da composição.