



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

(11) PI 0718398-4 B1



* B R P I 0 7 1 8 3 9 8 B 1 *

(22) Data do Depósito: 15/11/2007

(45) Data de Concessão: 21/06/2022

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE CIMENTO SECO PARA CIMENTAÇÃO DE PONTOS DE SONDAGEM, E USO DA COMPOSIÇÃO DE CIMENTO SECO

(51) Int.Cl.: C04B 14/06; C04B 24/26; C04B 40/06.

(30) Prioridade Unionista: 17/11/2006 EP 06 023904.3.

(73) Titular(es): AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V..

(72) Inventor(es): HONGLI WILLIMANN; FRANCK VALLEE; CHARLES ZHANG.

(86) Pedido PCT: PCT EP2007062426 de 15/11/2007

(87) Publicação PCT: WO 2008/059037 de 22/05/2008

(85) Data do Início da Fase Nacional: 15/05/2009

(57) Resumo: FORMULAÇÃO DE CIMENTO SECO PARA CIMENTAÇÃO DE PONTOS DE SONDAGEM. A presente invenção refere-se a uma formulação de cimento seco para cimentação de pontos de sondagem, particularmente de pontos de sondagem de óleo, gás e/ou calor natural do solo, contendo a) cerca de 20 até 99,9% em peso de cimento, b) cerca de 0 até 65% em peso de pó de quartzo e/ou poeira de quartzo, c) cerca de 0,1 até 30% em peso de pó de dispersão redispersável em água bem como d) cerca de 0 até 20% em peso de outros aditivos. No mais, a invenção refere-se ao uso da formulação de cimento seco para preparação de uma lama de cimento em uso de pós de dispersão redispersáveis em água em uma lama de cimento para cimentação de pontos de sondagem, em que as lamas de cimento podem ser empregadas para redução da perda de água da lama de cimento, para redução da penetração de gás e/ou de água e/ou para vedar os canais de gás e/ou de água pela lama de cimento introduzida e endurecida no ponto de sondagem.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
"COMPOSIÇÃO DE CIMENTO SECO PARA CIMENTAÇÃO DE PONTOS DE SONDAÇÃO, E USO DA COMPOSIÇÃO DE CIMENTO SECO".

[001] A presente invenção refere-se a composições de cimento seco para cimentação de pontos de sondagem, contendo pó de dispersão redispersável em água bem como ao uso das composições de cimento seco. No mais, refere-se ao uso específico de pós de dispersão redispersáveis em água em uma lama de cimento relacionado à cimentação de pontos de sondagem.

[002] Pontos de sondagem são perfurados particularmente para extração de petróleo e gás. Atualmente, também aumentou o uso para exploração de calor natural do solo. A profundidade de perfuração pode ser muito diferente e pode perfazer de cerca de 100 m até 5000 m e mais. As camadas perfuradas podem, pois, ser de diferente natureza e conter desde rocha sólida passando por camadas macias, condutoras de água até massas rochosas porosas. Além disso, pontos de sondagem podem ser perfurados também sob água do mar, como também em regiões árticas com gelo permanente. No mais, via de regra, em perfurações a partir de cerca de 1000 e mais metros ocorrem em temperaturas e pressões elevadas.

[003] Particularmente, na extração de petróleo e gás é empregado normalmente, no buraco perfurado, um cilindro de aço em forma de tubo que é fixado com uma composição com base em cimento colocada entre as camadas de rocha e o cilindro de aço introduzido. Entre outros, neste contexto é empregado o termo cimentação de poço petrolífero. Aqui entende-se um termo geral que abrange qualquer tipo de cimentação com relação a poços petrolíferos e de gás e sua exploração.

[004] Existem, sobretudo, inúmeras aplicações diferentes em cada caso com outras exigências. As composições de cimento empregadas para esta finalidade, com relação à cimentação de poços petrolíferos podem apresentar, por isso, composições totalmente diferentes. Estas dependem, entre outros, da camada rochosa como também das respectivas temperaturas e pressões reinantes.

[005] Assim, por exemplo, na superfície do ponto de sondagem é introduzido, via de regra, ao redor do tubo de aço um outro denominado cilindro de superfície, que é igualmente preso com uma massa de cimento. Na chamada "cimentação primária", durante ou diretamente depois da perfuração do ponto de sondagem, o cilindro de aço introduzido é fixado. Fala-se de "squeeze cementing" quando pontos de sondagem existentes são vedados e sob "plug-back cementing" entende-se o fechamento e vedação de pontos de sondagem após o término da extração de petróleo.

[006] A fim de cumprir as mais diferentes exigências, o Instituto Americano de Petróleo (API) especificou nove tipos diferentes de cimento (API specification for Materials and Testing for Well Cements; API Spec. 10A, 22ª edição, 1º de janeiro, 1995), que podem ser empregados nas diferentes profundidades de perfuração, dependendo da temperatura que aparece. Adicionalmente, existem ainda outros cimentos especiais que são permitidos, dependendo do campo de aplicação e exigência. Estes são, entre outros, cimentos de pozolana, cimentos contendo gesso, cimentos especiais para o emprego em campos de gelo permanente, cimentos de resina sintética reativos, cimentos de óleo diesel, cimentos expansíveis, cimentos leves como também cimentos de aluminato de cálcio. Os últimos são empregados a temperaturas até cerca de 1000°C e mais, o que mostrou-se vantajoso especialmente em instalações de queima de óleo e grandes combustões.

[007] Para que as massas de cimento possam atender o perfil de exigências, além dos respectivos tipos de cimento são adicionados diferentes agentes auxiliares de composição, sendo que frequentemente precisam ser empregadas diferentes classes dos respectivos aditivos para as diferentes exigências. Assim, por exemplo, éteres de celulose atuam como agente de retenção de água somente abaixo de cerca de 90 até 95°C. Sob temperaturas mais elevadas, que imperam em profundidades de perfuração maiores, precisam ser empregados, por isso, agentes de retenção de água preparados sinteticamente.

[008] Outro grupo de aditivos são dispersões

poliméricas aquosas. Em parte, elas também são empregadas para aperfeiçoar a retenção de água na lama de cimento ainda não endurecida. Assim, na patente WO 2006/066725 A1 é descrito um agente de retenção de água que reduz a perda de líquido em líquidos de campo petrolífero e lamas de cimento, consistindo em um látex de estireno-butadieno e um polímero solúvel em água, de elevado peso molecular. Composições de cimento seco contendo um aglutinante polímero, não são mencionadas.

[009] Dispersões poliméricas também são empregadas para reduzir ou mesmo para inibir a penetração de água através da composição com base em cimento fixada. No mais, elas são empregadas eventualmente para impedir a penetração de gases ("gas channeling & gas migration"). Assim, por exemplo, as patentes US 4.537.918 e EP 189.950 A1 descrevem composições de cimento para a cimentação de poços petrolíferos sob temperaturas elevadas até cerca de 250°C ou mais, contendo um látex de estireno-butadieno e um estabilizador de látex, para inibir a coagulação do látex sob temperaturas elevadas. Pela adição do estabilizador de látex, é obtido um comportamento em ângulo reto, o que é extremamente vantajoso para este emprego. Composições de cimento seco contendo um aglutinante polímero não foram mencionadas.

[0010] Além disso, também são empregadas dispersões poliméricas para melhorar a flexibilidade e elasticidade da composição de cimento fixada e/ou melhorar a adesão ao tubo de aço, bem como à rocha do ponto de sondagem.

[0011] O emprego de dispersões poliméricas que, via de regra, estão presentes em forma aquosa em massas contendo aglutinantes hidráulicamente fixantes, como por exemplo cimento, possui no entanto diferentes desvantagens. Assim, as dispersões poliméricas podem ser somente misturadas no local com o aglutinante hidráulicamente fixante e no momento da adição de água, já que senão este último endurece com a água adicionada. Isto torna a dosagem complicada, pois os três componentes diferentes, aglutinante hidráulicamente fixante, dispersão polimérica aquosa e água precisam ser dosados juntos de modo que não somente o fator água/cimento e com isto a consistência da massa de cimento misturada, mas

também o fator polímero/ cimento seja corretamente ajustado. Caso contrário, existe o perigo de danos na matriz endurecida. Além disso, as dispersões poliméricas aquosas estão sujeitas também a determinadas restrições em relação à capacidade de armazenamento. Assim, a duração do armazenamento é limitada e em regiões frias como, por exemplo, em locais com gelo permanente, precisa ser tomada em consideração a resistência gelo-degelo de dispersões aquosas em geral muito limitada, o que leva a custos de armazenagem muito elevados em virtude de ligações aquecidas e/ou por pavilhões de armazenagem aquecidos. Além disso, também a água resultante na dispersão precisa sempre ser transportada, o que significa particularmente uma grande desvantagem quando o transporte da matéria-prima é caro, por exemplo, quando matérias-primas precisam ser transportadas por helicóptero para o local de emprego.

[0012] Pós poliméricos redispersáveis em água, pelos motivos mencionados acima, impuseram-se largamente na indústria de argamassa seca, por exemplo, para assentamento de ladrilhos, argamassas de total isolamento térmico, massas para piso autodispersáveis e massas de reparo. Sobretudo elas quase não são mencionadas e quando mencionadas somente muito genericamente em relação a composições de cimento para pontos de sondagem. O motivo pode estar nas tantas outras exigências e tipo das composições de cimento. Uma vez que as últimas frequentemente contêm frações muito elevadas de cimento, o técnico espera que, na mistura com água, a ionogeneidade muito forte da água de cimento possa limitar muito ou mesmo impedir a capacidade de redispersão. Além disso, nas composições de argamassa seca conhecidas, as substâncias de enchimento nelas contidas, particularmente areia de quartzo, pelas forças de cisalhamento resultantes do processo de agitação ajudam na redispersão desses pós. Uma vez que na cimentação de poços petrolíferos frequentemente também se trabalha com temperaturas elevadas, o que tem como consequência a necessidade de uma adicional estabilização de dispersões poliméricas aquosas, o técnico espera que pós poliméricos redispersáveis em água não sejam ou sejam apropriados de modo muito limitado para emprego geral em cimentação de poços petrolíferos,

particularmente porque as dispersões poliméricas fluidas empregadas são estabilizadas por emulsificadores, enquanto na preparação de pós de dispersão redispersáveis em água são empregados compostos de peso molecular mais elevado como tipicamente coloides de proteção hidrossolúveis.

[0013] A patente US 6.391.952 B1 descreve um pó redispersável em água consistindo em um polímero formador de película hidroinsolúvel, que foi preparado em presença de pelo menos um monômero etilicamente insaturado e de pelo menos um sulfonato de naftaleno especial. O pó obtido pode ser empregado em massas para juntas para a cimentação de poços petrolíferos. Na patente WO 200540253 A1 é descrito um método para preparação de dispersões com uma superfície modificada, em que a dispersão é misturada com grupos aniônicos com um copolímero de dois blocos, contendo um grupo neutro ou aniônico bem como um grupo catiônico. Essa mistura pode a seguir ser pulverizada para um pó redispersável. Entre outros, o uso desse pó é descrito de modo muito geral em massas mencionadas para a cimentação de pontos de sondagem. Indicações mais precisas como faixa de temperatura empregável, campo de aplicação e/ou composição das massas não são fornecidas. Também não é mencionado se o pó redispersável é empregado previamente redispersado com água ou em uma composição de cimento seco.

[0014] Assim, apresenta-se a tarefa de evitar as desvantagens do estado da técnica, sendo que particularmente deve ser preparada uma composição com base nas composições modificadas com polímero preparadas sem grande dispêndio e cujo fator cimento/ água e fator polímero/ água podem ser vantajosamente ajustados de modo fácil. Além disso, essas composições de cimento modificadas com polímero também devem ser apropriadas para emprego sob temperaturas elevadas.

[0015] A tarefa pôde ser surpreendentemente solucionada por uma composição de cimento seco para cimentação de pontos de sondagem, particularmente de pontos de sondagem de petróleo, gás e/ou calor natural do solo, contendo

a) cerca de 20 até 99,9% em peso de cimento,

b) cerca de 0 até 65% em peso de pó de quartzo e/ou poeira de quartzo,

c) cerca de 0,1 até 30% em peso de pó de dispersão redispersável em água bem como

d) cerca de 0 até 20% em peso de outros aditivos.

[0016] Particularmente em pontos de sondagem de petróleo e de gás é útil quando os tipos de cimento empregados atendem às exigências do Instituto Americano de Petróleo. Assim, para este campo de emprego deve estar contido pelo menos um cimento contendo um cimento API das classes A até J, que é escolhido dependendo das exigências específicas do ponto de sondagem como, por exemplo, com base na temperatura e/ou pressão presentes na respectiva profundidade do ponto de sondagem. Classes de cimento API de modo geral preferidas são as classes A, B, C, G e H, sendo que as classes G e H são especialmente preferidas. Indicações mais precisas para as classes de cimento encontram-se em API specification 10A, 22ª edição de 1º de janeiro de 1995 do Instituto Americano de Petróleo. Além disso, também podem ser empregados cimentos especiais como cimentos de pozolana, cimentos contendo gesso, cimentos especiais para o emprego em locais com gelo permanente, cimentos de resina e de plástico, cimentos de óleo diesel, cimentos expansíveis, cimentos de aluminato de cálcio, como também cimentos expansíveis. Como cimentos especiais são especialmente preferidos cimento de pozolana, cimentos para gelo permanente, cimentos de resina e de plástico, como também cimentos expansíveis.

[0017] Como pó de quartzo e/ou poeira de quartzo podem ser empregados quartzos amorfos, cristalinos bem como também semicristalinos, que também podem estar eventualmente modificados. Quartzos empregáveis de acordo com a invenção são pó de quartzo, poeira de quartzo, ácidos silícicos naturais e/ou sinteticamente preparados, como por exemplo ácidos silícicos precipitados. No mais, de acordo com a invenção são incluídos, entre outros, também silicatos, silicatos em camada, alumossilicatos, óxido de silício, dióxido de silício, alumínio-óxido de silício, hidrato de silicato de cálcio, silicato de alumínio, silicato de magnésio,

hidrato de silicato de alumínio, silicato de cálcio-alumínio, hidrato de silicato de cálcio e/ou silicato de alumínio-ferro-magnésio. Além disso, também pode ser empregada areia de quartzo fina. De modo geral é de grande vantagem, no entanto, quando o resíduo de peneira do respectivo quartzo após a peneiração por uma peneira de 400 µm, de preferência por uma peneira de 250 µm, particularmente por uma peneira de 160 µm, perfaz no máximo cerca de 5% em peso.

[0018] Pós de quartzo e/ou poeiras de quartzo são, pois, particularmente empregadas quando a temperatura do ponto de sondagem é de cerca de 70° C e maior, particularmente de cerca de 100°C e maior, sendo que quanto maior a temperatura, maior deve ser a fração de pó de quartzo e/ou poeira de quartzo. Por exemplo, o teor de pó de quartzo e/ou poeira de quartzo a 100°C situa-se em cerca de 10% em peso e a 130°C entre cerca de 20 e 60% em peso, de preferência entre cerca 30 e 50% em peso. A esta temperatura o teor de cimento a 130°C pode situar-se entre cerca de 20 e 80% em peso, de preferência entre cerca de 30 e 70% em peso, particularmente entre cerca de 40 e 70% em peso, o teor de pó de dispersão redispersável em água a 130°C pode situar-se entre cerca de 0,1 e 30% em peso, de preferência entre cerca de 1 e 20% em peso, e o teor de outros aditivos entre cerca de 0 até 20% em peso, de preferência entre cerca de 1 até 15% em peso.

[0019] Caso a temperatura no ponto de sondagem seja de cerca de 100°C ou inferior, pós de quartzo e/ou poeiras de quartzo podem ser totalmente deixadas de lado. Uma composição de cimento seco para esta faixa de temperatura consiste em preferência de cerca de 50 até 99,9% em peso, particularmente de cerca de 70 até 99% em peso de cimento, cerca de 0,1 até 30% em peso, de preferência de cerca de 0,5 até 20% em peso de pó de dispersão redispersável em água bem como de cerca de 0 até 20% em peso, de preferência cerca de 0,5 até 10% em peso de outros aditivos.

[0020] O teor de pó de dispersão redispersável em água, dependendo das exigências da composição de cimento endurecida, como por exemplo em relação à flexibilidade, resistência à flexão e resistência à

pressão, adesão e/ou redução da penetração de gás e/ou água perfaz cerca de 0,1 até 30% em peso, de preferência cerca de 0,5 até 20% em peso, particularmente cerca de 2 até 15% em peso, em relação à composição de cimento seco.

[0021] O pó de dispersão redispersável em água é preparado por secagem de preferência de dispersões aquosas. A secagem ocorre de preferência por secagem por atomização, liofilização, secagem por leito fluidificado, secagem por cilindros e/ou secagem rápida, sendo a secagem por atomização particularmente preferida.

[0022] Antes da secagem, a dispersão a ser secada é via de regra adicionada de uma fração de polímero hidrossolúvel, que pode facilitar a redispersão. O polímero hidrossolúvel pode ter caráter não-iônico ou iônico. Frequentemente é vantajoso quando a fração desse polímero hidrossolúvel não é demasiadamente elevada. Preferidos são teores de 10% em peso ou menores, particularmente de 5% em peso ou menores, em relação à fração sólida da dispersão. Ele também pode ser totalmente suprimido.

[0023] A dispersão a ser secada pode ser preparada por polimerização em emulsão, polimerização em suspensão, polimerização em microemulsão e/ou polimerização em emulsão inversa, sendo que o polímero pode eventualmente apresentar também uma morfologia heterogênea, o que é obtido pela escolha dos monômeros e do processo de preparação. Também podem ser adicionados diferentes polímeros e secados juntos como mistura.

[0024] Como sistema de estabilização do polímero assim preparado, são apropriados de preferência um ou mais compostos de elevado peso molecular. A quantidade de emprego desses sistemas de estabilização, em relação à fração sólida da dispersão, dependendo do tipo de sistema de estabilização perfaz cerca de 1 até 50% em peso, particularmente cerca de 3 até 30% em peso. Em sistemas de estabilização sintéticos hidrossolúveis, ela perfaz via de regra 1 até 20% em peso, de preferência cerca de 3 até 15% em peso, e em sistemas de estabilização hidroinsolúveis ela perfaz cerca de 5 até 50% em peso, de preferência cerca

de 10 até 40% em peso, particularmente cerca de 15 até 30% em peso.

[0025] Sistemas de estabilização de polímeros orgânicos hidrossolúveis típicos são de preferência compostos de elevado peso molecular. Dentre eles estão compostos naturais, como polissacarídeos, que são eventualmente quimicamente modificados, oligômeros sintéticos de elevado peso molecular bem como polímeros que não possuem caráter iônico ou somente levemente iônico e/ou polímeros que por meio de monômeros que possuem pelo menos em parte caráter iônico e, por exemplo, podem ser preparados *in situ* no meio aquoso por meio de polimerização via radical. Também é possível empregar somente um sistema de estabilização ou diferentes sistemas de estabilização combinados entre si.

[0026] Polissacarídeos de preferência empregáveis e seus derivados são polissacarídeos solúveis em água fria e éteres de polissacarídeos como éter de celulose, éter de amido (amilose e/ou amilopectina e/ou seus derivados), éter de guar e/ou dextrina. Também podem ser empregados polissacarídeos sintéticos como heteropolissacarídeos aniônicos, não-iônicos ou catiônicos, particularmente goma xantana ou goma "Wellan". Os polissacarídeos podem, mas não precisam, ser quimicamente modificados, por exemplo com grupos carboximetila, carboxietila, hidroxietila, hidroxipropila, metila, etila, propila e/ou alquila de cadeia longa. Outros sistemas naturais de estabilização são alginatos, peptídeos e/ou proteínas, tais como por exemplo gelatinas, caseína e/ou proteína de soja. Muito particularmente preferidos são dextrinas, amidos, éteres de amido, caseína, proteína de soja, hidroxialquil-celulose e/ou alquil-hiroxialquil-celulose.

[0027] Sistemas de estabilização sintéticos são, por exemplo, uma ou varias polivinilpirrolidonas e/ou polivinilacetais com pesos moleculares de 2000 até 400.000, polivinilálcoois total- ou parcialmente saponificados e/ou total- ou parcialmente saponificados modificados com um grau de hidrólise de preferência de cerca de 70 até 100% em mol, particularmente de cerca de 80 até 98% em mol, e uma viscosidade Höppler em solução aquosa a 4% de preferência de 1 até 50 mPas, particularmente

de cerca de 3 até 40 mPas (medida a 20°C segundo DIN 53015) bem como sulfonatos de melamina-formaldeído, sulfonatos de naftalina-formaldeído, copolímeros em bloco de óxido de propileno e óxido de etileno, copolímeros de estireno-ácido maleico e/ou de viniléter - ácido maleico. Oligômeros de elevado peso molecular podem ser emulsificadores não-iônicos, aniônicos, catiônicos e/ou anfóteros, como por exemplo alquilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, alquilsulfatos, sulfatos de hidroxialcanóis, alquil- e alquilarildissulfonatos, ácidos graxos sulfonados, sulfatos e fosfatos de alcanóis polietoxilados e alquilfenóis bem como ésteres de ácido sulfosuccínico, sais de alquilamônio quaternários, sais de alquilfosfônio quaternários, produtos de poliadição, como polialcoxilatos, por exemplo adutos de 5 até 50 mol de óxido de etileno e/ou óxido de propileno por mol de C₆- até C₂₂-alcanóis lineares e/ou ramificados, alquilfenóis, ácidos graxos superiores, aminas de ácido graxo superiores, alquilaminas superiores primárias e/ou secundárias, sendo que o grupo alquila em cada caso é de preferência um grupo C₆- até C₂₂-alquila linear e/ou ramificado.

[0028] Sistemas de estabilização polímeros orgânicos hidroinsolúveis típicos são sistemas de estabilização que são preparados com monômeros olefinicamente insaturados, os quais contêm pelo menos um monômero iônico, insaturado. Esses sistemas de estabilização podem ser de natureza catiônica, aniônica e/ou anfótera. Muito particularmente preferido é quando sistemas deste tipo são obtidos *in situ* e/ou são hidroinsolúveis, sendo que como monômeros podem ser empregados monômeros com um grupo iônico, por exemplo, ácido (met)acrílico, monômeros com grupos de ácido sulfônico e/ou monômeros catiônicos, tal como descrito por exemplo em EP 1.098.916 A1 e EP 1.109.838 A1.

[0029] No mais, como sistemas de estabilização podem ser empregados também polímeros contendo grupos carboxila com base em ácidos mono- e/ou dicarboxílicos e seus anidridos, como por exemplo ácidos poliacrílicos. Sobretudo, deve-se cuidar para que a quantidade de um sistema de estabilização deste tipo e/ou as quantidades empregadas de pó de dispersão redispersáveis em água não seja escolhida demasiadamente grande para não influenciar negativamente de modo excessivo a hidratação

do aglutinante mineral bem como seu processamento.

[0030] É preferível quando na preparação das dispersões não são empregados quaisquer emulsificadores ou somente em uma fração inferior a cerca de 3% em peso, de preferência inferior a cerca de 2% em peso, particularmente inferior a cerca de 1% em peso de emulsificador em relação à fração de monômeros do pó de dispersão redispersável em água.

[0031] As dispersões de preferência empregadas para preparação de pó de dispersão redispersável em água baseiam-se em uma ou mais dispersões com base em acetato de vinila, etileno-acetato de vinila, etileno-acetato de vinila- versatato de vinila, etileno-acetato de vinila- cloreto de vinila, acetato de vinila- versatato de vinila, (met)acrilato puro, etileno-acetato de vinila-(met)acrilato, acetato de vinila-versatato de vinila-(met)acrilato, acetato de vinila- ácido maleico e acetato de vinila- éster de ácido maleico, acetato de vinila- versatato de vinila- ácido maleico e acetato de vinila- versatato de vinila- éster de ácido maleico, acetato de vinila-(met)acrilato-ácido maleico e acetato de vinila- (met)acrilato-éster de ácido maleico, estireno-acrilato e/ou estireno-butadieno, sendo que dispersões de copolímeros de estireno-butadieno, estireno-acrilato, acrilato puro e/ou versatato de vinila-acrilato são particularmente preferidas, e sendo que versatato de vinila é um C₄- até C₁₂-éster de vinila e os polímeros podem conter cerca de 0-50% em peso, particularmente cerca de 0-30% em peso e muito particularmente preferido cerca de 0-10% em peso de outros monômeros, particularmente aqueles com grupos funcionais.

[0032] Monômeros e classes de monômeros apropriados para preparação dessas dispersões são, por exemplo, C₁- até C₂₀-ésteres de vinila lineares ou ramificados, etileno, propileno, cloreto de vinila, ácido (met)acrílico e seus C₁- até C₂₀-ésteres de alquila lineares ou ramificados, (met) acrilamida e (met)acrilamida com grupos C₁- até C₂₀-alquila lineares ou ramificados N-substituídos, acrilonitrila, estireno, derivados de estireno e/ou dienos, como por exemplo 1,3-butadieno. Ésteres de vinila preferidos são C₁- até C₁₂-ésteres de vinila lineares ou ramificados, como por exemplo acetato de vinila, estearato de vinila, formiato de vinila, propionato de vinila,

butirato de vinila, pivalato de vinila, laurato de vinila, vinil-2-etilhexanoato, 1-metilvinilacetato e/ou C₉-, C₁₀- e/ou C₁₁-vinilversatato, vinilpirrolidona, N-vinilformamida, N-vinilacetamida bem como ésteres de vinila do ácido benzoico e ácido p-terc-butilbenzóico, sendo que particularmente preferidos são acetato de vinila, laurato de vinila e/ou versatato de vinila. Grupos C₁- até C₁₂-alquila preferidos do éster de ácido (met)acrílico e (met)acrilamidas N-substituídas são grupos metila, etila, propila, n-butila, i-butila, t-butila, hexila, ciclohexila, 2-etilhexila, laurila, estearila, norbornila, óxido de polialquileno e/ou polialquilenoglicol, particularmente grupos metila, butila, 2-etilhexila. Particularmente preferidos são metilmetacrilato, n-butilacrilato, t-butilmetacrilato e 2-etilhexilmetacrilato. Além disso, podem ser introduzidos por polimerização outros monômeros, particularmente monômeros com grupos funcionais. Por exemplo, podem ser copolimerizados anidrido de ácido maleico, ácidos dicarboxílicos insaturados e seus C₁- até C₂₀-ésteres lineares ou ramificados, particularmente ácido itacônico, ácido maleico e/ou ácido fumárico bem como seus ésteres, comonômeros etilenicamente insaturados várias vezes, como por exemplo diviniladipato, dialilmaleato, alilmetacrilato ou trialilcianurato, divinilbenzeno, butanodiol-1,4-dimetacrilato, trietilenoglicoldimetacrilato, hexanodiol-diacrilato, monômeros funcionais de vinil- e/ou (met)acrilato contendo grupos alcoxissilano, epihalohidrina, glicidila, carboxila, amino, hidroxila, amônio e/ou ácido sulfônico. Monômeros funcionais preferidos são hidroxiopropil(met)acrilato, N-metilolalilcarbamato, glicidil(met) acrilato, metiléster de ácido metil-acrilamidoglicólico, N-metilol(met) acrilamida, ácido acrilamidoglicólico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, ácido estirenosulfônico, sulfoalquiléster de ácido (met)acrílico, sulfoalquiléster de ácido itacônico, de preferência em cada caso como C₁- até C₆-alquiléster, ácido vinilsulfônico e seus sais alcalinos, alcalino-terrosos e/ou de amônio, (met)acriloxipropil-tri(alcoxi)silano, viniltrialcoxissilano, vinilmetildialcoxissilanos, sendo que como grupos alcóxi são empregados de preferência grupos metóxi, etóxi e/ou isopropóxi, acetilacetoxietil(met)acrilato, diacetonaacrilamida, ácido acrilamidoglicólico, metiléster do ácido metilacrilamidoglicólico, N-metilol(met)-acrilamida, N-metilolalil-carbamato, alquiléter, éster da N-metilol(met)acrilamida e do N-

metilolalilcarbamato, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N-[3-dimetil-amino)etil]-metacrilato, cloreto de N-[3-(trimetil-amônio)propil]metacrilamida e/ou cloreto de N,N-[3-cloro-2-hidroxipropil)-3-dimetilamônio-propil] (met)acrilamida. A fração desses comonômeros perfaz, em relação à fração total de monômeros, de preferência cerca de 0 até 30% em peso, particularmente cerca de 0 até 20% em peso e muito particularmente preferido cerca de 0,1 até 10% em peso, sendo que deve-se cuidar para que a fração de grupos carboxila livres não seja superior a cerca de 10% em peso, particularmente não superior a cerca de 5% em peso, e muito particularmente preferido não superior a cerca de 3% em peso.

[0033] Via de regra, é preferido quando o pó de dispersão redispersável em água baseia-se em uma dispersão contendo grupos iônicos, aquosos. Esse grupo iônico pode ser parte do sistema de estabilização e/ou derivar de monômeros iônicos copolimerizáveis. Em uma forma de execução especial, os grupos iônicos derivam monômeros olefinicamente insaturados, com os quais o sistema de estabilização é formado. Aqui também é possível que os grupos iônicos se formem primeiramente na faixa pH alcalina por desprotonização de grupos ácidos correspondentes.

[0034] Essas dispersões contendo grupos iônicos possuem no campo elétrico um potencial zeta. Não é necessário que este seja fortemente manifestado. Assim, é suficiente um potencial zeta de cerca de -2,5 mV ou inferior, particularmente de cerca de -5 mV ou inferior, ou de +5 mV ou superior, particularmente de +10 mV ou superior.

[0035] A escolha em relação ao sistema de iniciador necessário para polimerização não está sujeita a qualquer tipo de limitações. Assim, podem ser empregados todos os sistemas de iniciador conhecidos, como sistemas de iniciadores redox, de iniciadores térmicos e/ou de iniciadores cataliticamente ativos.

[0036] Para execução vantajosa da invenção é importante que a temperatura de transição de vidro T_g do polímero em emulsão situe-se dentro de cerca de -60°C até 80°C, de preferência cerca de -30°C até 60°C e muito particularmente preferido cerca de -20°C até

50°C, de modo que o polímero apresente propriedades formadoras de película sob as condições de emprego.

[0037] A partir dos monômeros empregados, em cada caso a temperatura de transição de vidro T_g dos copolímeros preparados e com isto os polímeros em emulsão podem ser calculados tanto empiricamente como também determinados experimentalmente. Com base na equação Fox conhecida (T.G. Fox, Bull. Am. Phy. Soc. (serII) 1, 123 (1956) e Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, vol. 19, 4ª edição, Verlag Chemie, Weinheim, 1980, págs. 17/18) elas podem ser calculadas empiricamente: $1/T_g = x_A/T_{gA} + x_B/T_{gB} + \dots + x_n/T_{gn}$, sendo que x_A , x_B , ... são as frações em massa dos monômeros empregados A, B, ... (em % em peso) e T_{gA} , T_{gB} , ... as temperaturas de transição de vidro T_g em Kelvin dos respectivos homopolímeros de A, B, Esses são listados, por exemplo, em Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, vol A21 (1992), pág. 169. Outra possibilidade para determinar as temperaturas de transição de vidro T_g dos copolímeros é a determinação experimental, por exemplo, por meio DSC, sendo que a temperatura média deve ser aproximada (ponto médio de temperatura de acordo com ASTM D3418-82).

[0038] Aos pós de dispersão redispersáveis em água empregáveis de acordo com a invenção pode ser adicionado um agente auxiliar de formação de película e/ou um agente de coalescência, em que a fração perfaz de preferência cerca de 0 até 5% em peso, particularmente cerca de 0 até 2% em peso, em relação ao teor de copolímeros.

[0039] Muito vantajosos são pós de dispersão redispersáveis em água com reduzida fração de componentes voláteis orgânicos (VOC), sendo que como estes valem aqueles com um ponto de ebulição inferior a 250°C sob pressão normal. A estes pertencem, por exemplo, monômeros não reagidos e não polimerizáveis nas impurezas contidas nos monômeros e produtos secundários da polimerização. O teor VOC nos pós de dispersão redispersáveis em água perfaz menos que cerca de 5000 ppm, de preferência menos que cerca de 2000 ppm, particularmente menos que cerca de 1000 ppm, e muito particularmente

preferido menos que cerca de 500 ppm em relação ao teor de polímero.

[0040] Aos pós de dispersão redispersáveis em água podem ser adicionados também outros componentes como aditivos, sendo que a adição pode ocorrer antes, durante e/ou após a secagem. Em princípio, não são impostos limites ao tipo dos componentes. Componentes líquidos são adicionados de preferência antes ou durante a secagem, no entanto podem ser posteriormente pulverizados sobre o pó. Componentes em forma de pó são adicionados de preferência durante ou após a secagem por atomização, mas também podem ser adicionados à mistura de dispersão antes da etapa de secagem. Também é possível adicionar aditivos diretamente aos pós de dispersão redispersáveis em água - os quais de outra forma seriam adicionados separadamente à composição de cimento - o que no uso da mistura também torna mais fácil o decurso logístico total como, por exemplo, o armazenamento.

[0041] Surpreendentemente verificou-se que a composição de cimento seco encontrada apresenta elevada resistência à temperatura. Isto é particularmente o caso quando o pó para dispersão redispersável em água tem base em uma dispersão contendo grupos iônicos, aquosos, particularmente quando os grupos iônicos derivam de monômeros iônicos copolimerizáveis. Assim, essa composição de cimento seco, depois de ser misturada com água, apresenta boa processabilidade mesmo a temperaturas de até 90°C e superiores, de preferência de até 130°C e superiores.

[0042] Além disso, a perda de água medida segundo especificação API 10, 5ª edição, 1º de julho de 1990 do Instituto Americano de Petróleo (API Specification for Materials and Testing for Well Cements) a cerca de +50°C e superior, de preferência cerca de +70°C e superior, particularmente de cerca de +90°C e superior, vantajosamente perfaz menos que cerca de 100 ml/30 min, de preferência menos que cerca de 75 ml/30 min, particularmente menos que cerca de 50 ml/30 min.

[0043] No mais, a composição de cimento seco misturada com água apresenta, a uma temperatura de cerca de +30°C e superior, de preferência de cerca de +50°C e superior, em particular de

cerca de +70°C, e muito particularmente preferido de cerca de +90°C e superior, um comportamento de presa essencialmente retangular. Isto é particularmente desejado quando, também sob temperaturas elevadas por um determinado intervalo de tempo, a qual pode ser ajustada por meio de aceleradores de adesão ou retardadores de adesão, é necessária uma baixa viscosidade, de modo que a lama de cimento obtida permaneça bem bombeável e processável. No entanto, começando o processo de presa, a lama de cimento endurece em curto tempo, por exemplo, no decorrer de poucos minutos. Em relação a isto, veja também figuras 1 até 3.

[0044] À composição de cimento seco também podem ser adicionados outros aditivos para ajustar os perfis de propriedades em cada caso necessários. Preferidos são agentes de dispersão, estabilizadores, agentes para liquefazer o cimento, aditivos para controle da hidratação do cimento, particularmente retardadores de presa, agentes de retenção de água iônicos e não-iônicos, como polímeros sintéticos com base em monômeros contendo grupos sulfato e/ou sulfonato e/ou éteres de polissacarídeos, como éter de celulose ou de guar, agente para redução de eflorescência, particularmente com base em resinas naturais, antiespumantes, fibras, cinzas volantes, areias e/ou farinhas carbonáticas finas, como por exemplo farinha de calcário, carbonatos e/ou greda, silicatos e/ou silicatos de alumínio. Além disso, também podem ser empregados aglutinantes latentes hidráulicos, por exemplo, pozolana, como metacaulim, metassilicato de cálcio e/ou escórias vulcânicas, tufa vulcânica, cinzas volantes, escórias de alto forno e/ou poeira de silicato, os quais juntamente com uma fonte de cálcio como hidróxido de cálcio e/ou cimento reagem hidraulicamente.

[0045] Como dispersante, estabilizadores e/ou agente de fluidificação de cimento são apropriados produtos de condensação de formaldeído, como condensados de melamina, naftaleno, fenol e/ou acetona-formaldeído, que são modificados via de regra com ácido sulfuroso, ácido sulfônico e/ou sal de sulfito. No mais, podem ser empregados ligninossulfonatos e seus derivados dessulfonados, éter de policarboxilato, como por exemplo copolímeros de ácido maleico/ ácido acrílico com um

peso molecular médio M_w de cerca de 4000 até 200.000, copolímeros de ácido maleico/ éter de vinila com um peso molecular médio M_w de cerca de 4000 até 200.000 e/ou copolímeros de ácido maleico/ 2-hidroxipropilacrilato com peso molecular médio M_w de cerca de 1000 até 20.000 bem como ácido poliacrílico e seus copolímeros com peso molecular médio M_w de cerca de 500 até 250.000.

[0046] A fração de outros aditivos, em relação à composição de cimento seco, por exemplo para substâncias tensoativas, pode ser muito pequena e situar-se no âmbito de cerca de 0,01% em peso ou mais, particularmente cerca de 0,1% em peso e mais, no entanto, não devem ultrapassar, via de regra, cerca de 5% em peso, particularmente cerca de 3% em peso. Por outro lado, a fração de agentes de retenção de água pode ser maior, no entanto não deve ser maior que cerca de 15% em peso, de preferência não perfazer mais que cerca de 10% em peso e particularmente não mais que cerca de 7% em peso.

[0047] É de grande vantagem quando a composição de cimento seco não contém qualquer fração substancial de partículas sólidas mais grossas. Assim, é preferido, via de regra, quando o resíduo de peneira da composição de cimento seco após a peneiração por uma peneira de 400 μm , de preferência por uma peneira de 250 μm , particularmente por uma peneira de 160 μm , perfaz no máximo cerca de 5% em peso.

[0048] A composição de cimento seco de acordo com a invenção é empregada de preferência para preparação de uma lama de cimento para cimentação de pontos de sondagem. Essa lama de cimento é obtida pela mistura da composição seca com água e de preferência durante ou diretamente empregada na perfuração do ponto de sondagem e/ou para vedar pontos de sondagem existentes. Outro emprego preferido da lama de cimento preparada pela mistura da composição seca com água serve para redução da penetração de gás e/ou de água e/ou para vedar os canais de gás e/ou de água pela lama de cimento introduzida e endurecida no ponto de sondagem.

[0049] O pó de dispersão redispersável em água empregado na composição seca pode, além disso, ser primeiramente

redispersado em água e adicionado como redispersão a uma composição seca, que ainda não contém qualquer ou somente uma fração de pó de dispersão redispersável em água. Além disso, também é possível empregar eventualmente outra composição de cimento. Também em uma lama de cimento obtida deste modo o pó de dispersão redispersável em água pode ser empregado para redução da penetração de gás e/ou de água e/ou para vedação dos canais de gás e/ou de água pela lama de cimento introduzida e endurecida em pontos de sondagem, particularmente em perfurações de petróleo, de gás e/ou de calor natural do solo.

[0050] Particularmente quando o pó de dispersão redispersável em água tem base em uma dispersão contendo grupos iônicos aquosos, e os grupos iônicos derivam particularmente de monômeros iônicos copolimerizados, o pó de dispersão redispersável em água em uma lama de cimento, é apropriado para cimentar pontos de sondagem, particularmente perfurações de petróleo, de gás e/ou de calor natural do solo, a temperaturas de pontos de sondagem de cerca de +30°C e superiores, de preferência de +50°C e superiores, particularmente de +70°C e superiores, e muito particularmente preferido de +90°C e superiores. Outro uso preferido do pó de dispersão redispersável em água em uma lama de cimento serve para reduzir a perda de água da lama de cimento, sendo que a perda de água segundo especificação API 10, a cerca de +50°C e superior, de preferência de cerca de +70°C e superior, particularmente de cerca de +90°C e superior, perfaz menos que cerca de 100 ml/30 min, de preferência menos que cerca de 75 ml/ 30 min, particularmente menos que cerca de 50 ml/ 30 min.

[0051] A presente invenção oferece muitas vantagens. Pelo emprego de pós de dispersão redispersáveis em água não há necessidade de transportar água para o local de emprego, tal como é o caso no emprego de dispersões aquosas ou látex. Isto é importante particularmente no uso em plataformas de gás natural e petróleo, para onde as matérias-primas são via de regra levadas de helicóptero. Além disso, nos pós de dispersão redispersáveis em água, a resistência gelo-degelo, como também uma maior durabilidade do pó de dispersão é garantida sem

biocidas. No mais, o processo de misturação é intensamente simplificado quando é somente necessário misturar as composições de cimento seco modificadas com polímero com água, sendo também possível redispersar o pó de dispersão primeiro em água e misturar como redispersão com a composição de cimento. Como fonte de água pode ser empregada água doce, água salgada ou outra fonte de água.

[0052] A invenção é melhor elucidada por meio dos exemplos a seguir.

[0053] Foram preparadas as composições a seguir:

Composição 1:

[0054] 97,2 % em peso de cimento API da classe G

[0055] 2,2 % em peso de pó de dispersão redispersável em água

[0056] 0,15 % em peso de hidroxietilcelulose H100000YP2

[0057] 0,5 % em peso de produto de policondensação sulfonado com base em melamina

[0058] O fator água-cimento foi ajustado em um valor de (água/cimento) = 0,44.

Composição 2:

[0059] 93,4 % em peso de cimento API da classe G

[0060] 2,2 % em peso de pó de dispersão redispersável em água

[0061] 0,4 % em peso de condensado de sulfito de acetona-formaldeído

[0062] 4,0 % em peso de agente controle de retenção de água com base em um polímero de ácido sulfônico

[0063] O fator água-cimento foi ajustado em um valor de 0,44. Resultou uma lama de cimento de boa processabilidade com densidade de 1,9 g/cm³.

Composição 3:

[0064] 92,7 % em peso de cimento API da classe G

[0065] 2,2 % em peso de pó de dispersão redispersável

em água

[0066] 0,4 % em peso de condensado de sulfito de acetona-formaldeído

[0067] 4,0 % em peso de agente de retenção de água ("fluid loss control agent") com base em um polímero de ácido sulfônico

[0068] 0,06 % em peso de inibidor de cimentação usual no comércio

[0069] 0,6 % em peso de antiespumante usual no comércio

[0070] O fator água-cimento foi ajustado em um valor de 0,44. Resultou uma lama de cimento de boa processabilidade com uma densidade de 1,9 g/cm³.

Composição 4:

[0071] 59,4 % em peso de cimento API da classe G

[0072] 33,3 % em peso de pó de quartzo

[0073] 2,2 % em peso de pó de dispersão redispersável

em água

[0074] 0,4 % em peso de condensado de sulfito de acetona-formaldeído

[0075] 4,0 % em peso de agente controle de retenção de água com base em um polímero de ácido sulfônico

[0076] 0,06 % em peso de inibidor de cimentação usual no comércio

[0077] 0,6 % em peso de antiespumante usual no comércio

[0078] O fator água-cimento foi ajustado em um valor de 0,55. Resultou uma lama de cimento de boa processabilidade com uma densidade de 1,9 g/cm³.

Pó de dispersão empregado:

[0079] Ref-1: látex de referência com base em estireno-butadieno empregado no comércio.

[0080] Ref-2: não foi empregado qualquer látex.

[0081] EVA-1: pó de dispersão redispersável em

água com base em uma dispersão aquosa de etileno-acetato de vinila estabilizada com álcool de polivinila.

[0082] St/Ac-1: pó de dispersão redispersável em água com base em uma dispersão aquosa de estireno-acrilato estabilizada com álcool de polivinila.

[0083] St/Ac-2: pó de dispersão redispersável em água com base em uma dispersão aquosa de estireno-acrilato sem emulsificador, que foi estabilizada por meio de um copolímero com base em (met)acrilato hidrossolúvel, contendo grupos catiônicos. A fração do monômero contendo grupos amônio terciário perfaz 4,1% em peso, em relação à quantidade total de monômero.

[0084] St/Ac-3: pó de dispersão redispersável em água com base em uma dispersão aquosa de estireno-acrilato sem emulsificador, que foi estabilizada por meio de um copolímero com base em (met)acrilato hidrossolúvel, contendo grupos sulfonato. A fração do monômero contendo grupos sulfonato perfaz 5,4% em peso, em relação à quantidade total de monômero.

[0085] St/Ac-4: pó de dispersão redispersável em água com base em uma dispersão aquosa de estireno-acrilato sem emulsificador, que foi estabilizada por meio de um copolímero com base em (met)acrilato hidrossolúvel, contendo grupos sulfonato. A fração do monômero contendo grupos sulfonato perfaz 2,8% em peso, em relação à quantidade total de monômero.

Exemplo 1:

[0086] 500 g da composição 1 foram misturados com água em um agitador de hélice de 60 mm com velocidade de 950 rpm durante 60 segundos, sendo que a quantidade correspondente de água de preparação foi adicionada sob agitação. Após um tempo de descanso de 3 minutos, a argamassa foi mais uma vez misturada com a mão, sendo que a seguir o comportamento de presa foi medido a 23°C e 50% de umidade relativa do ar com um aparelho de agulha Vicat segundo DIN 1164.

[0087] Na figura 1 estão representadas as curvas de presa, sendo que a curva superior foi obtida com o pó de dispersão

redispersável em água St/Ac-4. O início da fixação foi após aproximadamente 10 horas e o final da fixação após cerca de 11 ¼ horas. A curva inferior foi medida com uma dispersão de estireno-butadieno usual no comércio, que foi empregada para cimentação de pontos de sondagem. O início da fixação foi após cerca de 17 horas, e o final da fixação após cerca de 20 horas. Como comparação foi medido, além disso, um pó de dispersão redispersável em água St/Ac-1, sendo que o início da fixação foi após cerca de 13 horas e o final da fixação após cerca de 14 ½ horas.

[0088] A mesma composição foi novamente agitada, sendo que após o tempo de descanso e a nova agitação da argamassa esta foi a seguir colocada em 20 recipientes de vidro diferentes em cada caso com 20 ml da lama de cimento obtida. Os recipientes de vidro foram fechados e 15 minutos após início da etapa do preparo colocados em banho-maria a 90°C. Após cada meia hora foi retirado um recipiente de vidro do banho-maria e sem outra agitação foi medida a viscosidade Brookfield. Valores de medição acima de 6000 mPas não puderam ser mais medidos, já que a argamassa ficou viscosa demais (St-Ac-1), respectivamente já dura (St/Ac-4). As viscosidades Brookfield foram medidas com base em ASTM D 1084 com fuso 5 a 100 rpm e estão representadas na figura 2.

[0089] Dos dois testes resulta claramente que o pó de dispersão redispersável em água St/Ac-1 a 90°C na lama de cimento com base na composição 1 não acelera o processo de fixação, mas gelifica, o que leva continuamente a viscosidades mais elevadas. Para empregar St/Ac-1 também sob temperaturas mais elevadas, precisam ser adicionados ainda estabilizantes adicionais, a fim de se obter o desejado comportamento de presa retangular. St/Ac-4 em contrapartida mostra também sem estabilizante adicional o importante comportamento de presa retangular para temperaturas de emprego mais elevadas, sendo que o aumento de viscosidade no início da medição deve ser reduzido às condições de teste não tão ideais, tal como por exemplo nenhuma mistura íntima contínua das amostras. Notável é também o curto tempo em comparação com St-Ac-1 entre início da fixação e final da fixação da argamassa, medido com o aparelho de agulhas Vicat a temperatura ambiente.

Exemplo 2:

[0090] A composição 2 foi misturada segundo o método API padrão RP 10 B, seção 5 do Instituto Americano de Petróleo a temperatura ambiente sob elevada taxa de cisalhamento com um misturador "Waring Blendor" e a seguir agitado a 93°C em um chamado "atmospheric consistometer", tipo Chandler, de acordo com API padrão RP 10 B, seção 9. Todas as amostras mencionadas na tabela 1 mostraram boa estabilidade da lama de cimento obtida, sendo que não foi observada qualquer água livre.

[0091] Os parâmetros reológicos foram calculados por com um viscosímetro FANN 35 V-G na temperatura de medição, de acordo com API padrão RP 10 B, apêndice H.

[0092] Os valores da tabela 1 mostram nitidamente que o pó de dispersão redispersável em água com base em dispersões aquosas estabilizadas com álcool de polivinila, como EVA-1 e St/Ac-1 sem estabilizantes adicionais são pouco apropriados para o emprego sob temperaturas mais elevadas. Em contrapartida, os pós de dispersão redispersáveis em água St/Ac-2, St/Ac-3 e St/Ac-4 podem ser empregados sem outros aditivos. Eles não levam a qualquer efeito indesejado, tal como mostram os valores em comparação com a referência Ref-1, contendo um látex empregado no comércio, e com a referência Ref-2, não contendo nem látex nem pó de dispersão.

Tabela 1: propriedades reológicas segundo API padrão RP 10 B, medido a 93°C, de diferentes pós de dispersão redispersáveis em água em uma lama de cimento com base na composição 2.

Pó n°	Medida de alastramento ^{a)} [cm]	Perda de água API ^{b)} [ml]	Índice de fluidez ^{c)}	Tempo de espessamento ^{d)} [min]	Resistência à pressão ^{e)} [MPa]
Exigência^{f)}	26+/-2	<50	>0,75	135+/-30	>14
Ref-1	28	24	0,920	154	19,7
Ref-2	26	28	0,901	135	24,3
EVA-1	26	88	n.m. ^{g)}	145	n.m. ^{g)}
St/Ac-1	25	80	n.m. ^{g)}	213	n.m. ^{g)}
St/Ac-2	24	32	0,885	n.m. ^{g)}	n.m. ^{g)}
St/Ac-3	24	22	0,877	124	20,3
St/Ac-4	25	26	0,821	164	19,2

- a) A medida de alastramento é medida em centímetros.
- b) A perda de água segundo API refere-se aos primeiro 30 minutos e é dada em mililitros de água.
- c) O índice de fluidez foi determinado a 93°C.
- d) Como tempo de espessamento o tempo é indicado em minutos, até que seja alcançada a temperatura de medição sem dimensão da "Bearden Consistency" de 70.
- e) As resistências à pressão, indicadas em MPa, foram medidas após um tempo de armazenamento de 24 horas.
- f) Com exigência é especificada a medida-alvo a ser alcançada.
- g) n.m. representa não-medido.

Exemplo 3:

[0093] O exemplo 2 foi repetido, sendo que somente foi empregado o pó de dispersão redispersável em água St/Ac-4. Além disso, a lama de cimento com base na composição 3 foi testada a 90°C e aquela com base na composição 4, a 130°C. As duas misturas mostraram boa estabilidade sem água livre. Além disso, a respectiva consistência da lama de cimento foi medida em função do tempo. Os valores obtidos estão reunidos na figura 3 e mostram o comportamento em ângulo reto da lama de cimento, que foi obtida pela mistura da composição de cimento seco de acordo com a invenção com água.

Tabela 2: propriedades reológicas segundo API padrão RP 10 B, medidas a 90°C e 130°C, do pó de dispersão redispersável em água St/Ac-4 em uma lama de cimento com base na composição 3 (valores de medição a 90°C), respectivamente com base na composição 4 (valores de medição a 130°C).

Temperatura	Medida de alastramento a) [cm]	Perda de água API ^{b)} [ml]	Índice de fluidez ^{c)}	Tempo de espessamento ^{d)} [min]	Resistência à pressão ^{e)} [MPa]
Exigência^{f)}	26+/-2	<50	>0,75	N/A^{g)}	>14
90°C	25	24	0,885	276	18,6
130°C	24	46	0,823	294	19,5

a) Compare tabela 1.

b) Compare tabela 1.

c) Compare tabela 1.

d) Compare tabela 1, figura 1 e os esclarecimentos a respeito no texto.

e) Compare tabela 1.

f) Compare tabela 1.

g) O tempo de espessamento pode ser ajustado por meio do inibidor de fixação. Não existe, portanto, nenhum valor teórico.

[0094] Caso a fração dos monômeros com grupos iônicos seja aumentada na preparação da dispersão, então a estabilidade do pó de dispersão preparado a partir dos mesmos também pode ser garantida sob temperaturas ainda mais elevadas. Além disso, o dispersante empregado pode ser eventualmente reduzido ou mesmo totalmente eliminado.

[0095] Os exemplos mostram que o pó para dispersão redispersável em água surpreendentemente também redispersa bem quando composições de cimento seco de acordo com a invenção são misturadas com água. A elevada ionogeneidade causada pela elevada fração de cimento e os valores pH fortemente alcalinos não levam a quaisquer coágulos ou quaisquer outras interações negativas. Sob condições extremas deste tipo particularmente também não são necessárias quaisquer substâncias de enchimento como areias de quartzo, que no processo de agitação, pelas elevadas forças de cisalhamento resultantes, podem interferir na redispersão.

[0096] As lamelas de cimento assim obtidas e endurecidas podem também vedar contra água ou gás natural penetrantes sob pressão elevada em pontos de sondagem recém abertos como também existentes. Com isto é reduzido o perigo de uma liberação súbita forte de gás natural.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de cimento seco para cimentação de pontos de sondagem, particularmente de pontos de sondagem de petróleo, gás e/ou calor natural do solo, caracterizada por conter:

a) de 20 até 99,9% em peso de cimento,
b) de 0 até 65% em peso de pó de quartzo e/ou poeira de quartzo,

c) de 0,1 até 30% em peso de pó de dispersão redispersável em água, em que o pó de dispersão redispersável em água parte de uma dispersão contendo grupos iônicos aquosos, em que os grupos iônicos derivam particularmente de monômeros iônicos copolimerizados, e/ou em que o pó de dispersão redispersável em água parte de uma ou mais dispersões secas de copolímero de estireno-butadieno, estireno-acrilato, acrilato puro e/ou versatato de vinila-acrilato, bem como

d) de 0 até 20% em peso de outros aditivos selecionados dentre agentes de dispersão, estabilizadores, agentes para liquefazer o cimento, aditivos para controle da hidratação do cimento, particularmente retardadores de presa, agentes de retenção de água, antiespumantes, fibras, cinzas volantes, silicatos e/ou silicatos de alumínio.

2. Composição de cimento seco, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo cimento conter pelo menos um cimento API das classes A até J.

3. Composição de cimento seco, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada por, a uma temperatura de +30°C e superior, particularmente de +50°C e superior, a composição de cimento seco misturada com água apresentar um comportamento de presa essencialmente retangular.

4. Composição de cimento seco, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo resíduo de peneira da composição de cimento seco após sua peneiração por uma peneira de 400 µm, particularmente por uma peneira de 250 µm, perfazer no máximo 5% em peso.

5. Uso da composição de cimento seco, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por ser destinado à preparação de uma lama de cimento para cimentar pontos de sondagem, sendo que a lama de cimento é obtida pela mistura da composição seca com água.

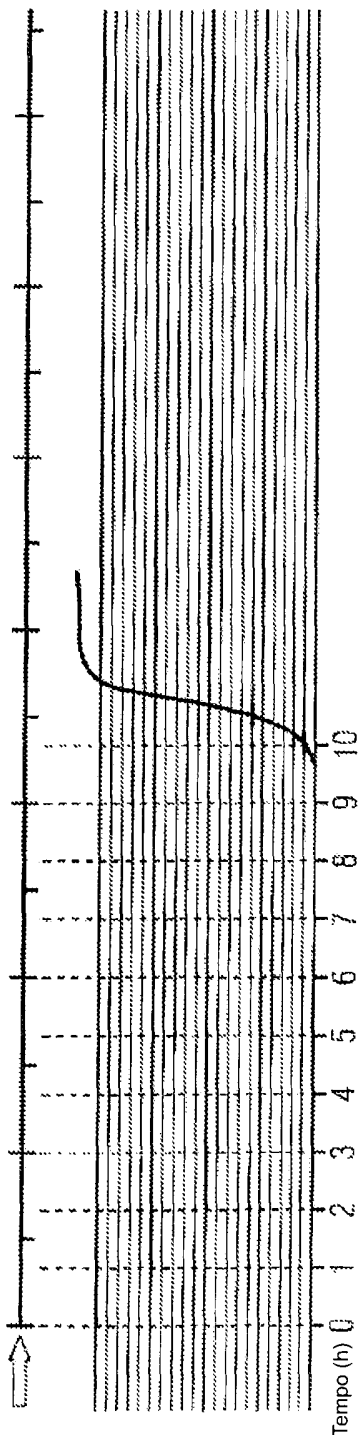
6. Uso, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por, durante ou diretamente após a perfuração do ponto de sondagem e/ou para vedar pontos de sondagem existentes.

7. Uso, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por ser destinado a reduzir a penetração de gás e/ou de água e/ou para vedação dos canais de gás e/ou de água pela lama de cimento introduzida e endurecida no ponto de sondagem.

8. Uso, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo ponto de sondagem ser um ponto de sondagem de petróleo, de gás e/ou de calor natural do solo.

9. Uso, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelas temperaturas de ponto de sondagem serem de +30°C ou superior, particularmente de +50°C e superior.

S.2350 0,15% CG 100000% PZ0,1% Fluxo 8200/2,2% sos 2245-04/0,5% RASA (<Aluminaicementlecar 71 3Teile / Teil)
N° 13a Dia DI 23.05.06 Cimento 97,05 Agua % 44



S.2350 0,15% GEM300P2/0,1% Fluxo 8200/2,2% Disp. SLB D600/

N° 16 Ref Dia DI 23.05 Cimento 97,55 Agua % 44

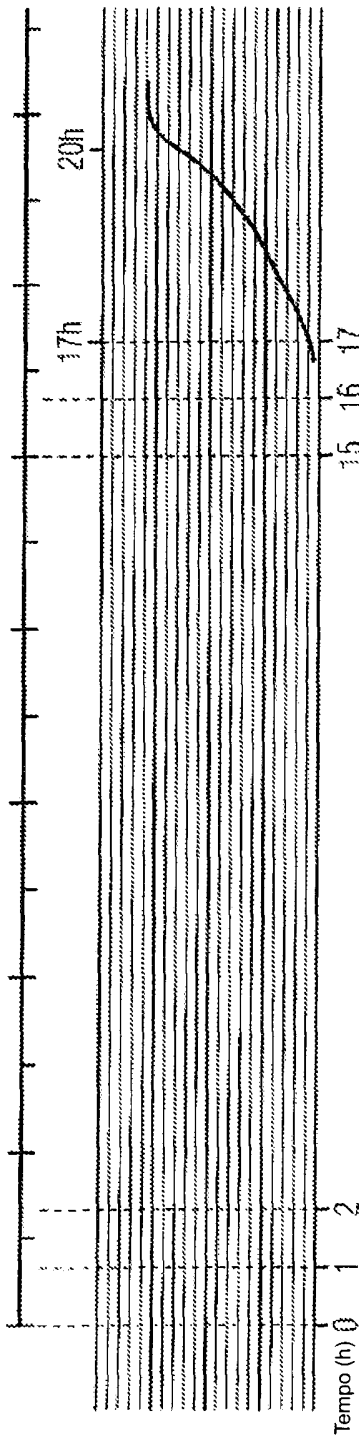


FIG. 1

Fig. 2.

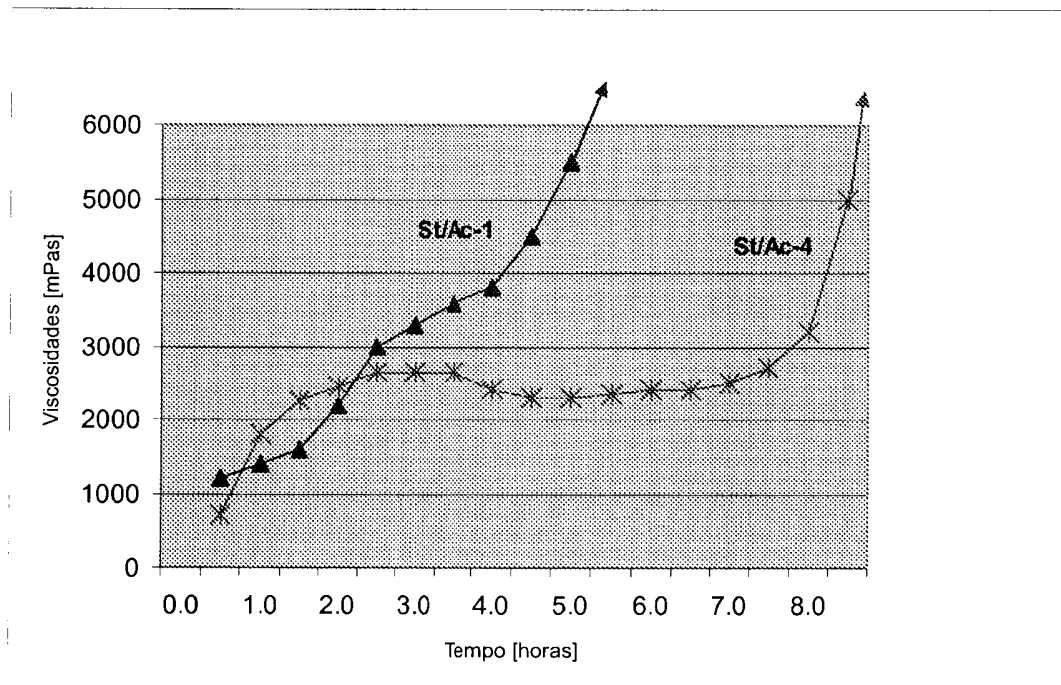
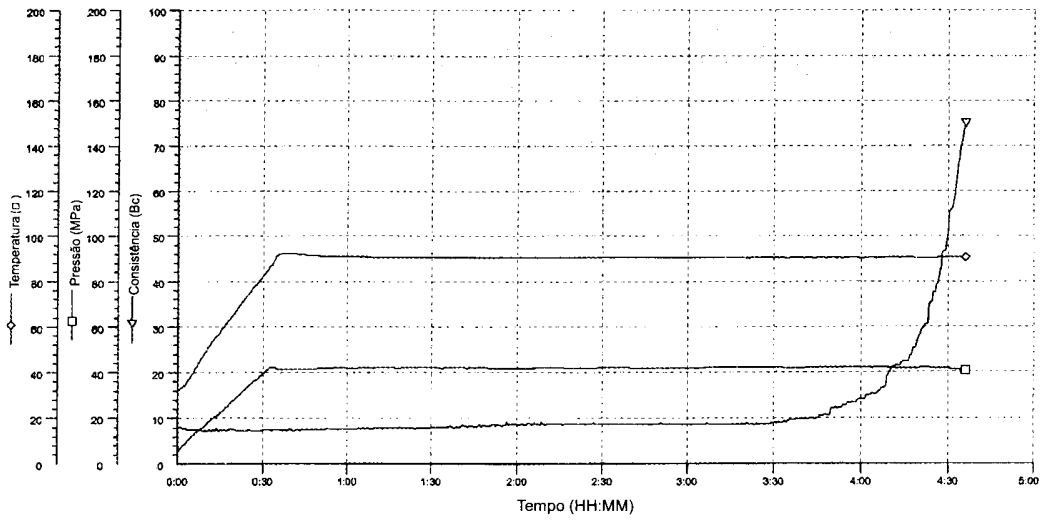


Fig. 3.

Curvas de espessamento

90°C



130°C

