

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

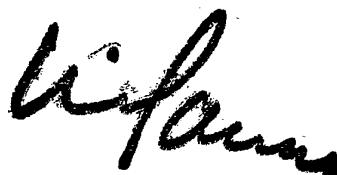
N.º 97 892

REQUERENTE: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, alemã, industrial e comercial, com sede em Henkelstrasse 67, 4000 Dusseldorf, Alemanha

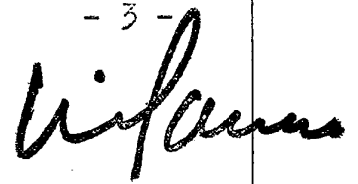
EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES ESCOÁVEIS À BASE DE DIESTERES DE ÁCIDO CARBÓNICO, PARA O TRATAMENTO DE FUROS DE SONDAGEM"

INVENTORES: HEINZ MULLER, Dr. CLAUS-PETER HEROLD, Dr. ALFRED WESTFECHTEL e Dr. STEPHAN VON TAPAVICZA

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883,
na Alemanha em 7 de Junho de 1990, sob o N.º P 40 18 228.2

R E S U M O

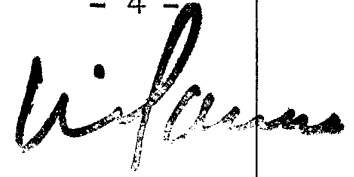
A presente invenção refere-se ao processo para a preparação de composições para o tratamento e lavagem de furos de sondagens escoáveis à base de óleo ou de água que compreendem como componente, diésteres monoméricos e/ou oligoméricos derivados do ácido carbónico e de álcoois monofuncionais e eventualmente polifuncionais iguais ou diferentes solúveis em óleo e ecologicamente aceitáveis. De acordo com uma sua forma de realização, a invenção refere-se ao processo para a preparação de composições de lavagem à base de óleo, especialmente, do tipo de água-em-óleo inverso que, na fase oleosa continua contém diésteres de ácido carbónico pelo menos parcialmente oleofílicos. Numa segunda forma de realização, a invenção refere-se também ao processo para a preparação de composições para o tratamento, especialmente, para a lavagem de furos de sondagens dos tipo mencionados cuja fase oleosa, continua ou dispersa consiste em diésteres de ácido carbónico oleofílicos ou contém ésteres deste tipo em mistura com outros componentes da fase oleosa ecologicamente aceitáveis. Os componentes da mistura preferidos para utilizar em conjunto com os diésteres do ácido carbónico são correspondentes óleos de ésteres de ácidos carboxílicos álcoois oleofílicos e/ou éteres oleofílicos.



A invenção refere-se a novas composições para o tratamento de furos de sondagens, escoáveis em condições normais, que são preparadas mediante a utilização simultânea duma fase oleosa. Como exemplo característico duma composição de tratamento do tipo citado, descreve-se, em seguida, a invenção com base em composições de lavagem dos furos de sondagens e nas lamas de lavagem dos furos assim produzidas. O sector técnico de aplicação da variante dos líquidos auxiliares de acordo com a invenção do tipo aqui descrito não se limita, contudo, ao mencionado sector técnico. Interessam também, em especial, os sectores dos fluídos de prospecção, os removedores, os líquidos auxiliares para o processamento e a activação e para a fracturação.

Neste caso, mediante a invenção, consideram-se também tanto os líquidos auxiliares do tipo mencionado, que são baseados em óleo, ou seja, que operam com uma fase oleosa fechada, como também os líquidos auxiliares, nos quais a fase oleosa é emulsionada numa fase fechada especialmente aquosa. Os líquidos para lavagem dos furos de sondagens ou as lamas de lavagem dos furos delas formadas são, neste caso, exemplos característicos das diversas possibilidades.

Conhecem-se, por um lado, os líquidos de lavagem à base de água com um teor compreendido entre cerca de 1% e 50% de fase oleosa em emulsão - além das outras substâncias auxiliares usuais numa composição de lavagem de furos desse tipo -, as quais são designadas por composições de lavagem em emulsão. Por outro lado, existem na aplicação prática, em larga escala, os sistemas de lavagem à base de óleo, nos quais o óleo forma a fase escoável ou então pelo menos a proporção preponderante da fase escoável. Têm especial importância, neste caso, as assim chamadas lamas de perfurações invertidas, que, na base de emulsões do tipo água-emóleo, contêm uma fase aquosa dispersa na fase oleosa fechada. O teor de fase



aquosa dispersa fica usualmente compreendido no intervalo entre cerca de 5% e 50% em peso. A invenção refere-se igualmente aos dois sectores técnicos aqui representados para os sistemas de lavagem à base de óleos, como as composições de lavagem baseadas em água, à base de emulsões.

A utilização das novas composições de tratamento dos furos de sondagens escoáveis tem particular importância na exploração de jazidas de petróleo e de gás natural, em especial nas regiões marítimas, no entanto não se limita a estes sectores. Os novos sistemas podem ter também uma aplicação geral nas explorações por perfurações em terra, por exemplo nas perfurações em geotermia, nas perfurações para obtenção de água na realização de perfurações científicas e nas perfurações no sector mineiro.

Estado da técnica

Os sistemas de líquidos para furos de sondagens, para a realização de perfurações em rochas mediante a aplicação de resíduos de perfurações dissolvidos são, como se sabe, limitados aos sistemas fluídos espessados que podem ser enquadrados numa das três classes seguintes:-

Líquidos de perfurações puramente aquosos, sistemas de perfurações à base de óleo, que são geralmente empregados como as assim chamadas lamas invertidas de emulsão, e preparações do género de emulsões do tipo de óleo-em-água baseadas em água, que na fase aquosa fechada contêm uma fase oleosa heterogénea e finamente dispersa.

As composições de lavagem dos furos de sondagens à base duma fase oleosa fechada são geralmente produzidas como um sistema de três fases:- óleo, água e substâncias sólidas finamente dispersas. Neste caso, a fase aquosa está finamente dispersa, duma maneira heterogénea, na fase oleosa fechada.

É prevista uma pluralidade de aditivos, em especial emulsio-
nantes, cargas, aditivos de reposição por perda de fluído,
reservas de compostos alcalinos, agentes reguladores da vis-
cosidade e semelhantes. A respeito de pormenores indica-se,
por exemplo, a publicação de P. A. Boyd e outros, "New Base
Oil Used in Low-Toxicity Oil Muds", Journal of Petroleum
Technology, 1985, 137 a 142, assim como R. B. Bennett "New
Drilling Fluid Technology - Mineral Oil Mud", Journal of Pe-
troleum Technology, 1984, 975 a 981, assim como a literatura
técnica mencionada nas referidas obras.

Os líquidos de tratamento dos furos de sondagens à
base de sistemas de emulsões do tipo de óleo-em-água, basea-
das em água ocupam uma posição intermédia, quanto às suas pro-
priedades de uso, entre os sistemas aquosos puros e as lamas
de inversão à base de óleo. Informações técnicas pormenoriza-
das encontram-se na literatura especializada referida; con-
sultar, por exemplo, o Manual Técnico de George R. Gray e H.
C. H. Darley "Composition in Properties of Oil Well Drilling
Fluids", 4ª. edição, 1980/81, Gulf Publishing Company, Hous-
ton, e a vasta literatura técnica e patentes citadas nesta
obra, assim como o Manual "Applied Drilling Engineering", de
Adam T. Bourgoyne Jr. e outros, First Printing Society of Pe-
troleum Engineers, Richardson, Texas (E.U.A.).

As fases oleosas das composições de lavagem dos fu-
ros de sondagens do tipo aqui descrito e outras composições
de tratamento dos furos de constituição semelhante são actual-
mente formadas quase exclusivamente por fracções de óleos mi-
nerais. Relacionados com este aspecto existe na prática uma
considerável poluição do meio ambiente, quando por exemplo
as lamas das perfurações atingem directamente o meio ambien-
te ou através das rochas perfuradas. Os óleos minerais são
decomponíveis sómente de forma difícil e não são praticamen-
te decomponíveis em ambiente anaeróbico e, portanto, devem

ser considerados como uma poluição de longo prazo.

Recentemente surgiram algumas propostas para a redução desta problemática. Assim, as patentes norte-americanas US. 4 374 737 e 4 481 121 descrevem líquidos de perfuração invertidos, à base de óleo, nos quais devem ser utilizados os assim chamados óleos não poluentes. Como óleos não poluidores mencionam-se em série e com o mesmo valor, as fracções de óleos minerais isentos de compostos aromáticos e ainda os óleos ésteres de origem vegetal e animal. No caso dos referidos óleos de ésteres trata-se de triglicéridos de ácidos gordos naturais, que, como se sabe revelam uma elevada compatibilidade com o meio ambiente e possuem uma nítida superioridade em relação às fracções de hidrocarbonetos, por motivos ecológicos.

A depositante descreve, num grande número de pedidos de patente anteriores, propostas para a substituição das fracções de óleos minerais por fases oleosas facilmente decomponíveis e ecologicamente compatíveis. Neste caso ilustram-se três diferentes tipos de óleos de substituição, que também se podem utilizar em mistura duns com os outros. Trata-se neste caso, de ésteres de ácido carbónico oleofílico seleccionados, pelo menos trata-se de álcoois escoáveis, amplamente insolúveis em água nas condições operacionais e dos respectivos éteres. Sumariamente, refere-se neste caso os pedidos alemães de patente mais antigos: P 38 42 659.5 (D 8523), P 38 42 703.6 (D 8524), P 39 07 391.2 (D 8606), P 39 07 392.0 (D 8607), P 39 03 785.1 (D 8543), P 39 03 784.3 (D 8549), P 39 11 238.1 (D 8511) e P 39 11 299.3 (D 8539). Todos os pedidos de patente mais antigos, aqui citados, referem-se ao sector técnico de sistemas de lavagem de furos de sondagens à base de óleo, em especial do tipo inverso, tipo água-em-óleo. As composições de emulsões para furos à base de água, com utilização de fases oleosas de maior capacidade de decom

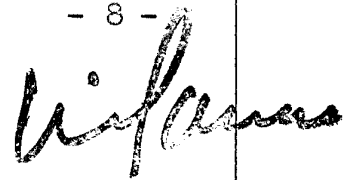
encontram-se descritas nos seguintes pedidos de patente anteriores:- P 39 15 876.4 (D 8704), P 39 15 875.6 (D 8705) e P 39 16 550.7 (D 8714).

O objectivo da invenção e a sua solução técnica

A invenção parte do objectivo de aplicar, nas composições de tratamento dos furos de sondagens, do tipo aqui mencionado, como fase oleosa, pelo menos parcialmente uma classe de substâncias, cuja utilização não foi ainda descrita para este sector técnico de utilização. Neste caso, a invenção pretende pôr à disposição, simultaneamente, no sentido das ideias do objectivo dos referidos numerosos pedidos de patente anteriores, uma fase oleosa, que se distingue por uma excelente compatibilidade ecológica e também boas propriedades de uso (eventualmente, em relação às fases oleosas convencionais, até mesmo propriedades aperfeiçoadas) nos respectivos casos de utilização.

O ensinamento de acordo com a invenção parte do conhecimento de que os diésteres escolhidos do ácido carbónico são óleos de substituição excelentes, no sentido do objectivo consoante a presente invenção. Neste caso, os mencionados diésteres do ácido carbónico podem formar, como um todo, a respectiva fase oleosa; no entanto, também se podem empregar em mistura com outros óleos, em especial da classe dos assim chamados óleos não poluentes. Como componentes de mistura são especialmente apropriados os óleos de ésteres do ácido carbónico, álcoois oleofílicos e/ou os éteres mencionados nos pedidos de patente anteriores da depositante, acima citados.

Consequentemente, o objectivo da invenção numa primeira forma de realização consiste na utilização de diésteres oleofílicos do ácido carbónico, com os mesmos álcoois ou álcoois diferentes, solúveis em óleo e ecologicamente aceitáveis,



monofuncionais e, eventualmente, polifuncionais, como componente das composições de lavagem dos furos de sondagens à base de óleo ou à base de água, e doutros agentes de tratamento dos furos de sondagens, escoáveis.

Uma primeira forma de realização deste conceito da invenção é caracterizada pelo facto de se utilizar os diésteres oleofílicos de ácido carbónico na fase oleosa de composições de lavagem à base de óleo, em especial composições de lavagem invertidas do tipo água-em-óleo e, neste caso, existem, ou como aditivo com uma concentração mais reduzida na fase oleosa fechada, ou então, pelo menos, e de preferência como parte predominante da citada fase oleosa.

Numa segunda forma de realização utilizam-se os diésteres oleofílicos de ácido carbónico em composições de lavagem sob a forma de emulsões baseadas em água, do tipo de óleo-em-água. Também neste caso eles existem, na fase oleosa dispersa, pelo menos numa concentração reduzida; todavia, numa forma de realização especialmente adequada, eles constituem a proporção pelo menos predominante da referida fase.

Numa outra forma de realização, a invenção refere-se às composições de tratamento dos furos de sondagens que são escoáveis e bombeáveis em temperaturas compreendidas no intervalo entre 5° e 20°C, em especial composições de lavagem dos furos de sondagens à base

- ou duma fase oleosa fechada, se assim se desejar em mistura com uma quantidade limitada duma fase aquosa dispersa (do tipo invertido água-em-óleo)
- ou duma fase oleosa dispersa numa fase aquosa fechada (do tipo de emulsão óleo-em-água);

em que a característica desta forma de realização da invenção reside no facto de os mencionados agentes de tratamento dos

W. J. ...

furos de sondagens na sua fase oleosa conterem diésteres oleofílicos do ácido carbónico à base de álcoois monofuncionais, solúveis em óleo e ecologicamente compatíveis e, se assim se desejar, álcoois polifuncionais solúveis em água e/ou solúveis em óleo.

A estas formas de realização, aqui ilustradas, do ensinamento consoante a invenção aplica-se ainda o facto de, nos agentes de tratamento dos furos de sondagens poderem estar incluídas as usuais substâncias auxiliares dissolvidas e/ou dispersas, tais como agentes reguladores da viscosidade, emulsionantes, aditivos de reposição do fluído, agentes molhantes, cargas em partículas finas, sais, reservas de produtos alcalinos e/ou composições biocidas. De acordo com a invenção aplica-se, neste caso, a medida adicional preferida que consiste em empregar simultaneamente, de forma predominante, as substâncias auxiliares e aditivos orgânicos e/ou inorgânicos, que são largamente inofensivos, pelo menos nos sectores ecológico e toxicológico.

A realização da invenção nos seus pormenores e formas de realização preferidas

Diésteres do ácido carbónico oleofílicos, solúveis em óleo, sua preparação e sua utilização em diversos sectores técnicos constituem o objecto de numerosas publicações escritas. Assim descrevem-se, na patente europeia O 089 709 misturas de agentes lubrificantes à base de diésteres de álcoois superiores, em que os pesos molares preferidos dos álcoois utilizados para a esterificação estão compreendidos no intervalo entre cerca de 100 e 270. Nesta obra de literatura técnica descrevem-se também possibilidades para a preparação de correspondentes diésteres de ácido carbónico, com referência à literatura técnica inclusa (patente italiana 89 80 77 e patente britânica 157 4188). A preparação de diésteres do

W. J. ...

ácido carbónico de álcoois monofuncionais partindo de carbonatos de alquilenos encontra-se descrita por exemplo na patente norte-americana 3 642 858. Os carbonatos de alquilenos utilizados como material de partida são os ésteres de ácido carbónico de dióis inferiores com grupos hidroxilo vizinhos. A patente alemã DE-AS 12 42 569 descreve o emprego de ésteres neutros de ácido carbónico de álcoois monofuncionais, tendo cada um 4 a 22 átomos de carbono no radical álcool com agente redutor da espuma. Para a preparação dos citados diésteres de ácido carbónico recorre-se a processos conhecidos na literatura técnica, como por exemplo em Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", O. Thieme Verlag, Estugarda, volume 8, página 104 (4ª. edição, 1952). Por outro lado, também se sabe, no entanto, que se modificam os ésteres do ácido carbónico através da formação de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos nas moléculas, de forma tal que os compostos decorrentes podem ser empregados como componentes tensioactivos não iónicos, biologicamente decomponíveis; veja-se a este respeito, por exemplo, a patente norte-americana US-PS 4 504 418.

Não foi descrita e não é conhecida a utilização ou a coutilização dos ésteres seleccionados de acordo com a invenção à base de ácido carbónico, durante a formação da fase oleosa nas composições para tratamento dos furos de sondagem do tipo descrito. Conforme foi determinado pela depositante, esta classe de substâncias é apropriada, no entanto, muito especialmente para a finalidade de uso aqui referida. Os diésteres de ácido carbónico possuem uma extraordinária relação entre a estabilidade da hidrólise e a instabilidade da hidrólise, para os fins de utilização aqui citados. Os compostos são suficientemente estáveis para poderem ser utilizados com êxito no quadro da condição dos agentes operacionais aqui mencionados. Durante a armazenagem sob influência do

meio ambiente - em especial no ecossistema marinho - os diésteres, contudo, são submetidos à decomposição biológica, em que a compatibilidade do éster é determinada pelos álcoois utilizados neste caso. Consequentemente, é possível, de acordo com a invenção, conseguir uma avaliação óptima das propriedades de uso e da compatibilidade biológica.

No sentido da definição de acordo com a invenção, o conceito de diésteres do ácido carbónico abrange tanto os correspondentes compostos no sentido mais restrito, que possuem um radical de ácido carbónico, ao qual estão ligados dois radicais de álcool com a forma semelhante à de éster. No âmbito da definição, de acordo com a invenção, de tais diésteres de ácido carbónico enquadram-se igualmente, porém, os correspondentes compostos oligoméricos, nos quais uma pluralidade de radicais de ácido carbónico estão ligados numa molécula; neste caso, cada radical de ácido carbónico está ligado na forma de diéster. Obtêm-se os correspondentes compostos oligoméricos quando se aplicam, em conjunto com álcoois monofuncionais, álcoois polifuncionais, e, neste caso pelo menos dois grupos hidroxilo dos referidos álcoois polifuncionais entram numa interacção com diferentes moléculas de ácido carbónico. Para esta forma de realização é também essencial a utilização simultânea de álcoois monofuncionais, de forma que, finalmente, para cada radical de ácido carbónico seja garantida a ligação como diéster. Os diésteres de ácido carbónico oligoméricos oleofílicos do tipo aqui descrito em último lugar contêm, para a finalidade de uso de acordo com a presente invenção, não mais de 10 radicais de ácido carbónico por cada molécula, em que o limite superior preferido é, em média, de cerca de 5 radicais de ácido carbónico por molécula. Diésteres do ácido carbónico oligoméricos especialmente apropriados no sentido da invenção contêm, em média, 2 ou 3 radicais de ácido carbónico.

Wifama

O conceito de diésteres do ácido carbónico abrange, no sentido da definição de acordo com a invenção, além disso, determinados diésteres simétricos seleccionados - por exemplo como produtos de reacção entre ácido carbónico e um determinado álcool monofuncional seleccionado, solúvel em óleo - tal como, também os correspondentes ésteres assimétricos, que contêm diversos álcoois ligados ao radical de ácido carbónico. Neste conceito ficam abrangidos também, finalmente, quaisquer misturas de diésteres de ácido carbónico, simétrico e/ou assimétricos - monoméricos e/ou oligoméricos, tal como existem, por exemplo, como mistura estatística durante a reacção com uma mistura de pelo menos 2 álcoois monofuncionais, eventualmente com a utilização simultânea de álcoois polivalentes.

Consequentemente, aplica-se a todos os compostos ou misturas de compostos da definição aqui apresentada, que se trata de diésteres do ácido carbónico oleofílicos, que possuem sómente uma reduzida solubilidade em água. Em regra, a solubilidade dos referidos diésteres fica, no intervalo de temperaturas entre 0 e 20°C, no máximo em 1% em peso; de preferência a solubilidade é nitidamente inferior, por exemplo é de, no máximo, 0,5% ou até mesmo no máximo de 0,1% em peso. Por conseguinte, os diésteres de ácido carbónico a serem utilizados de acordo com a invenção caracterizam-se por seu respectivo ponto de inflamação. O ponto de inflamação dos diésteres oleofílicos empregados de acordo com a invenção deve ser de, pelo menos 80°C, de preferência pelo menos de 100°C. Pode ser desejável, por motivos de segurança operacional na prática, aplicar valores limite mais elevados do ponto de inflamação para a fase oleosa, de forma que os pontos de inflamação pelo menos de cerca de 135°C e em especial pelo menos de cerca de 150°C podem ter uma especial importância prática.

Um outro elemento concordante quanto à natureza

Wifama

dos diésteres de ácido carbónico a serem utilizados de acordo com a invenção é a exigência da compatibilidade ecológica. Esta exigência tem sido satisfeita ultimamente devido aos álcoois utilizados para a esterificação.

Neste aspecto, o caso é o seguinte:

O conceito da compatibilidade ecológica abrange, por um lado, a capacidade de decomposição biológica no respectivo ecossistema em questão, nos furos de sondagem efectuados no mar, em especial, portanto, no ecossistema marinho. Além disso, merece uma reflexão mais detalhada em especial a escolha dos álcoois monofuncionais adequados. Neste caso deve-se atender ao facto de que, na aplicação prática das fases oleosas de acordo com a invenção em mistura com fases aquosas, em especial nas temperaturas elevadas que surgem nos furos das sondagens, ocorrem eliminações parciais dos ésteres, com formação das correspondentes proporções dos álcoois livres. O álcool livre existe então em mistura com os restantes componentes da fase oleosa. Neste caso pode ser importante que os álcoois livres sejam escolhidos de tal maneira que as perturbações do pessoal de serviço devidas à inalação das substâncias tóxicas no local do furo de sondagem sejam excluídas com segurança. O conjunto de problemas aqui focados refere-se principalmente aos álcoois monofuncionais simultaneamente utilizados, todavia os álcoois polifuncionais, nos seus elementos mais inferiores, apresentam também valores de volatibilidade tão reduzidos que, para os trabalhos práticos, garante-se antecipadamente a necessária segurança.

Os álcoois monofuncionais apropriados para a formação dos diésteres de ácido carbónico são, em especial, os compostos solúveis em óleo, deste tipo, tendo pelo menos 5, de preferência pelo menos 6 átomos de carbono. Um limite superior de átomos de carbono deriva praticamente apenas das considera

Wifama

ções quanto à acessibilidade dos correspondentes monoálcoois. Por motivos práticos, o citado número de átomos de carbono é de cerca de 40 átomos de C. Podem ser particularmente adequados os álcoois monofuncionais da gama compreendida entre 8 e 36 átomos de carbono e, em especial entre 8 e 24 átomos de carbono. Os referidos componentes de álcool estão de preferência isentos de componentes moléculares aromáticos e possuem em especial cadeias de hidrocarbonetos de cadeias lineares e/ou ramificadas, de origem natural e/ou sintética. Os correspondentes álcoois e, em especial, aqueles álcoois com um maior número de átomos de carbono, por exemplo, entre 16 e 24 átomos de carbono, podem neste caso também, pelo menos em parte, ser uma vez ou também várias vezes olefinicamente insaturados. A formação de ligações duplas olefínicas influencia, de maneira conhecida, a reologia dos respectivos diésteres no sentido de uma mais elevada escoabilidade mesmo em temperaturas mais baixas. Deste aspecto se pode fazer uso de acordo com a invenção. Relacionada com isto está, em todo o caso, uma certa ocorrência de oxidação nos trabalhos práticos, que exige eventualmente a utilização simultânea de agentes antioxidantes estabilizadores e, eventualmente, de substâncias auxiliares com actividade sinérgica suplementar. O decréscimo duma reologia elevada, também nos intervalos de temperaturas mais baixas é exigido em especial devido ao emprego de cadeias ramificadas de hidrocarbonetos. Neste caso, mediante uma determinação apropriada, pode-se conseguir um nível óptimo de compatibilidade ecológica e de dados reológicos da fase oleosa para a finalidade de uso respectivamente desejada. Neste caso, a reologia dos diésteres de ácido carbónico pode ser adicionalmente controlada mediante a aplicação de misturas de álcoois. Desta maneira é inteiramente possível empregar então diésteres do ácido carbónico exclusivamente de cadeias lineares de origem natural, da gama de 6 a 18 átomos de carbo

W. P.

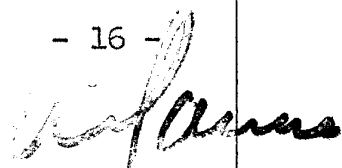
no, em especial da gama de, pelo menos predominantemente, 8 a 14 átomos de carbono, quando ao material à base de diésteres do ácido carbónico se fazem muitas exigências a respeito duma boa reologia, mesmo em temperaturas mais baixas.

Mediante a utilização, pelo menos parcial de álcoois monofuncionais de cadeias ramificadas, por exemplo dos correspondentes álcoois sintéticos ou provenientes da oligomeização de materiais de aplicação de cadeias lineares de origem natural podem-se obter diésteres de ácido carbónico de grande mobilidade com um número de átomos de carbono muito elevado dentro da gama indicada.

Também os álcoois polifuncionais eventualmente utilizados simultaneamente abrangem uma ampla gama de números de átomos de carbono na molécula. São especialmente apropriados os correspondentes álcoois polifuncionais com 2 a 40 átomos de carbono. Os álcoois polifuncionais co-empregues durante a formação dos diésteres de ácido carbónico podem ser solúveis em água e/ou solúveis em óleo. Também na forma dos seus elementos mais inferiores, por exemplo no caso do etilenoglicol, eles não possuem nenhuma volatibilidade elevada. Eles são, em geral, inofensivos sob o ponto de vista toxicológicos ou tóxicos por inalação. Preferem-se os álcoois polifuncionais com até 5 grupos hidroxilo, de preferência 2 e/ou 3 grupos hidroxilo, como componentes formadores de ésteres da fase oleosa à base de diésteres do ácido carbónico.

Neste caso, os álcoois polifuncionais podem ligar-se, de forma diversa na estrutura especial da fase oleosa, empregada de acordo com a invenção, à base de diésteres do ácido carbónico. Interessam em especial três tipos de estruturas:

O álcool polifuncional pode existir como radical éster terminado com grupos hidroxilo, e ligado ao ácido car-



bónico. No entanto, o álcool polifuncional, também com formação de grupos éter como prolongamento das cadeias, pode ser um membro de ligação entre o radical de ácido carbónico e os álcoois monofuncionais a serem esterificados. Finalmente, o emprego dos álcoois polifuncionais pode originar a formação dos diésteres de ácido carbónico oligoméricos. Isto é então possível em especial quando os grupos hidroxilo de álcool polifuncional estão tão afastados uns dos outros, que não é possível a formação de 5 ou 6 anéis com apenas um radical de ácido carbónico.

Justamente no sector dos diésteres de ácido carbónico oligoméricos comprova-se que podem ser conseguidas boas propriedades reológicas também com pesos moleculares relativamente elevados. Assim, ocorre uma mistura complexa de diésteres do ácido carbónico, líquida na temperatura ambiente, quando se faz reagir um diol obtido a partir de ácidos gordos dímeros com 2 equivalentes de álcool isotridecílico tendo estatisticamente 36 átomos de carbono, como componente monofuncional, e 2 equivalentes de ácido carbónico.

Obtêm-se bons dados reológicos, especialmente também em temperaturas mais baixas, não apenas mediante as misturas complexas de álcoois ou substâncias, mas também a utilização de álcoois monofuncionais definidos pode originar diésteres de ácido carbónico oleofílicos que respondem muito bem às exigências de múltiplas formas, de acordo com a invenção. Como exemplos citam-se os álcoois sintéticos: álcool 2-etil-hexílico e álcool isotridecílico. O carbonato de di-2-etil-hexilo possui, por exemplo, um ponto de fluidez de $-56,6^{\circ}\text{C}$ e um ponto de inflamabilidade de 154°C . O receio de uma intoxicação por inalação durante a aplicação do mencionado diéster de ácido carbónico é tão pequeno quanto o do caso dos diésteres de ácido carbónico simétricos similares com álcoois tendo um maior número de átomos de carbono, por exemplo

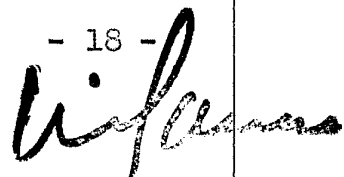
Infância

carbonato de iso-tridecilo.

Especialmente no caso da utilização em temperaturas operacionais relativamente elevadas - por exemplo no caso de emprego em perfurações bastante profundas, nas quais as temperaturas dos furos são reguladas pelo menos no intervalo entre 120 e 150°C - a utilização dos diésteres do ácido carbónico como fase oleosa pode acarretar vantagens importantes. Os compostos deste tipo revelam geralmente uma elevada estabilidade de temperatura que por exemplo até 300°C apresenta valores satisfatórios. Duma forma em si conhecida neste caso, por meio de escolha dos componentes de álcool adequados, pode-se ter influência sobre a estabilidade da temperatura.

Faz-se expressamente referência à seguinte particularidade relacionada com o emprego simultâneo de álcoois polifuncionais: mediante a formação específica de álcoois bifuncionais e/ou trifuncionais, especialmente inferiores, pode-se ter influência sobre o valor de HLB da fase oleosa e, consequentemente, sobre a sua capacidade para receber e estabilizar uma fase aquosa dispersa, por um lado, ou para a sua dispersão como fase oleosa dispersa numa fase aquosa fechada. Por esta via torna-se possível comandar e reduzir a utilização dos emulsionantes até agora necessários, consoante o tipo e/ou a quantidade, de forma que, se assim se desejar, até mesmo se pode dispensar totalmente o co-emprego de emulsionantes. A invenção proporciona neste caso importantes possibilidades para a utilização de agentes operacionais que são nitidamente aperfeiçoados sob o ponto de vista ecológico.

A respectiva natureza determinada dos diésteres de ácido carbónico utilizada e, em especial, a sua reologia podem variar dentro dum grande intervalo. Isso é visível com a seguinte consideração: Se se utilizar o diéster do ácido car



bónico como componente principal em sistemas baseados em óleo, então é necessária uma garantia simultânea de boas propriedades reológicas, mesmo nas temperaturas baixas. Neste caso os pontos de fluidez e de solidificação deveriam ser inferiores a 0°C e, de preferência, inferiores a -5°C, em que valores inferiores - por exemplo, os valores abaixo de -10°C, ou também inferiores a -15°C, podem ser especialmente vantajosos. A viscosidade segundo Brook-field (RUT) numa temperatura compreendida entre 0 e 5°C, neste caso, não deve ser superior a 55 mPa.s e, de preferência, não superior a 45 mPa.s.

Por outro lado, se se utilizar o diéster de ácido carbónico como fase dispersa em sistemas de emulsões à base de água, então podem-se fazer exigências muito mais rigorosas quanto à escoabilidade do diéster especial do ácido carbónico. Então os pontos de fluidez e de solidificação podem estar acima de 0°C. Em todo o caso, pode ser conveniente prever aqui os respectivos valores pelo menos no intervalo próximo da temperatura ambiente. Neste caso, a viscosidade segundo Brook-field (RVT) na temperatura de 20°C pode ser de cerca de 2.000.000 mPa.s ou também acima desse valor, de preferência no intervalo de cerca de 1.000.000 mPa.s.

O facto de que, neste forma de realização de diésteres do ácido carbónico, móveis, relativamente pesados, podem ser agentes auxiliares cheios de actividade, deduz-se, por exemplo, da seguinte consideração:

A fase de óleo dispersa, em sistemas de emulsão à base de água tem que desempenhar uma pluralidade de funções técnicas; entre outras funções, ela serve para lubrificação. Assim, quantidades relativamente pequenas duma respectiva fase de óleo dispersa - por exemplo cerca de 1 a 3% em peso de fase oleosa dispersa - podem já aperfeiçoar substancialmente as referidas composições de lavagem em emulsões baseadas em

Wifan

água. Enquadra-se no âmbito da presente invenção o emprego dos correspondentes compostos à base de diésteres do ácido carbónico - que já são de facto conhecidos justamente como agentes de lubrificação, entre outros - na forma aqui descrita.

A questão da viscosidade específica do material de diésteres de ácido carbónico respectivamente utilizado perde então também significado, quando estes materiais definidos de acordo com a presente invenção são utilizados em mistura com outras fases oleosas. Isto aplica-se especialmente quando os diésteres de ácido carbónico são quantidades menores na mistura que vai formar a fase oleosa e, neste caso, configuram determinadas propriedades duma maneira determinada, por exemplo garantem uma elevada capacidade lubrificante, sem influenciar de forma decisiva a reologia de todo o sistema.

Possíveis Componentes de mistura para a fase oleosa

Os componentes oleosos apropriados para a mistura no âmbito da invenção são, por um lado, primeiramente, os óleos minerais utilizados na prática actual das composições de lavagem dos furos de sondagens e, neste caso, de preferência as fracções de hidrocarbonetos alifáticas e/ou cicloalifáticas, essencialmente isentas de compostos aromáticos. A este respeito faz-se referência ao estado da técnica em documento escritos aqui incluídos e aos produtos comerciais existentes no mercado.

Componentes de mistura particularmente importantes são, em qualquer caso, no sentido do tratamento de acordo com a invenção, os álcoois oleofílicos compatíveis com o meio ambiente, os respectivos éteres e/ou óleos de ésteres, conforme se encontram descritos com pormenores nos pedidos de pa-



tente anteriores da depositante, mencionados no início da presente Memória. O objecto dos referidos pedidos de patente anteriores torna-se, assim, também expressamente o conteúdo da descrição da presente invenção, de forma que em seguida faz-se referência sómente a alguns pontos de vista essenciais desse ensinamento técnico anterior.

Os componentes oleofílicos da mistura, à base de álcoois, éteres e/ou ésteres do ácido carboxílico podem constituir a proporção predominante da fase oleosa. Os diésteres do ácido carbónico, no sentido segundo a invenção, são então co-utilizados para o ajustamento de determinadas propriedades da matéria. Geralmente, neste caso, a quantidade do diéster de ácido carbónico representa sempre, no entanto, uma certa percentagem em peso da fase oleosa, por exemplo pelo menos cerca de 5% em peso. Os álcoois oleofílicos podem ter interesse, como componentes principais da fase oleosa, estáveis na hidrólise, para numerosas finalidades de uso; no entanto, tais álcoois revelam frequentemente uma insuficiente capacidade de lubrificação. Os diésteres do ácido carbónico da definição de acordo com a invenção são conhecidos no estado da técnica aqui incluído, pelo contrário, como lubrificantes eficazes. Assim pode ser vantajoso, por exemplo, empregar fases oleosas mistas com um teor de pelo menos cerca de 10% em peso do diéster de ácido carbónico, em especial com cerca de 15 a 50% em peso do diéster de ácido carbónico. Em especial nas condições operacionais que exigem um ataque hidrolítico reduzido, portanto por exemplo nos casos de composições de lavagem à base de óleos e neste caso também as composições de lavagem inversas do tipo água-em-óleo, pode ser especialmente conveniente uma utilização predominante ou até mesmo única dos diésteres do ácido carbónico. As proporções quantitativas entre cerca de 50 e 95% em peso da fase oleosa são características para as fases oleosas mistas do tipo aqui ilustrado.

Handwritten signature or initials

A cerca da natureza química dos componentes de mistura utilizados, à base de álcoois oleofílicos, éteres e/ou ésteres de ácidos carboxílicos faz-se referência aos dados contidos nos pedidos de patente anteriores e, neste caso, especialmente aos álcoois oleofílicos mencionados no pedido de patente mencionados no início P 39 11 238.1 (D 8511), assim como aos éteres oleofílicos descritos no pedido de patente anterior P 39 11 299.3 (D 8539).

Os ésteres de ácidos carboxílicos apropriados como componentes de mistura estão descritos com pormenores nos pedidos de patente anteriores P 38 42 659.5 (D 8523), P 38 42 703.6 (D 8524), P 39 07 391.2 (D 8606) e P 39 07 392.0 (D 8607).

É importante que também todos estes aditivos possuam pontos de inflamabilidade de pelo menos 80°C e de preferência pelo menos 100°C, em que podem ser particularmente adequados os valores substancialmente superiores aos mencionados, por exemplo acima de 150°C. Para uma utilização óptima do objecto de acordo com a invenção, é ainda importante que os mencionados álcoois, éteres e/ou óleos de ésteres possuam uma constituição biologicamente ou ecologicamente aceitável e em especial também, tendo em conta uma hidrólise parcial, sejam inofensivos no aspecto de toxicidade por inalação. Em pormenor aplicam-se, respectivamente, as considerações apresentadas anteriormente a respeito dos diésteres de ácido carbónico ou acerca dos componentes alcoólicos aqui utilizados.

Também a respeito dos ácidos carboxílicos formados pela hidrólise parcial dos óleos de ésteres dos ácidos carbónicos co-utilizados, é necessário fazer algumas observações. Nestes casos podem-se distinguir 2 tipos fundamentais, dependendo da constituição especial dos ácidos carboxílicos utilizados - com uma transição fluída:

ácidos carboxílicos que originam sais de ácidos carboxílicos

com efeito emulsificante ou sais inertes. Neste caso é decisivo, em especial, o respectivo comprimento da cadeia da molécula de ácido carboxílico que se vai tornar livre. Deve-se atender, além disso, ao habitual catião formador de sal, existente na reserva de compostos alcalinos da composição de lavagem dos furos de sondagem. Em geral aplicam-se neste caso as seguintes regras:

Ácidos carboxílicos inferiores, por exemplo aqueles que possuem 1 a 5 átomos de carbono, levam à formação de sais inertes, por exemplo à formação dos correspondentes acetatos ou propionatos. Os ácidos gordos com comprimentos de cadeia mais elevados e em especial aqueles da gama de 12 a 24 átomos de carbono originam compostos com actividade de emulsificante. Mais pormenores encontram-se nos referidos pedidos de patente anteriores, para se obterem óleos de ésteres de ácidos carboxílicos como fase oleosa nas composições para lavagem dos furos de sondagens do tipo água-em-óleo ou do tipo óleo-em-água.

Se se utilizarem simultaneamente os óleos de ésteres de ácidos carboxílicos oleofílicos como componente de mistura, eles enquadram-se, de acordo com a invenção, e preferencialmente em, pelo menos, uma das seguintes subclasses:

a) ésteres a partir de ácidos monocarboxílicos com 1 a 5 átomos de carbono e de álcoois monofuncionais e/ou álcoois polifuncionais, que possuem pelo menos 6, de preferência pelo menos 8 átomos de carbono, e os álcoois polifuncionais têm, de preferência, 2 a 6 átomos de carbono na molécula;

b) ésteres obtidos a partir de ácidos monocarboxílicos de origem sintética e/ou natural, tendo 6 a 16 átomos de carbono, em especial ésteres dos correspondentes ácidos monocarboxílicos alifaticamente saturados e álcoois monofuncionais e polifuncionais do tipo mencionado em a);

Wifano

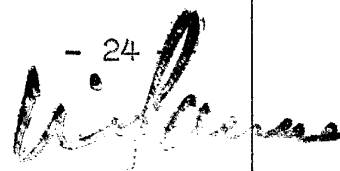
c) ésteres de ácidos monocarboxílicos olefinicamente uma vez e/ou várias vezes insaturados, tendo pelo menos 16, em especial de 16 a 24 átomos de carbono e, em especial, álcoois monofuncionais, de cadeias lineares e/ou ramificadas.

Os materiais de partida para a obtenção de numerosos ácidos monocarboxílicos, que pertencem às mencionadas subclasses, especialmente aqueles que possuem um número mais elevado de átomos de carbono são óleos vegetais e/ou animais. Devem-se mencionar o óleo de côco, óleo de noz de palmeira e/ou óleo de palmeira babaçu, especialmente como materiais de emprego para a obtenção de ácidos monocarboxílicos da gama predominante de 18 átomos de carbono e de componentes essencialmente saturados. Os óleos de ésteres vegetais, em especial para os ácidos carboxílicos olefinicamente uma vez e eventualmente várias vezes insaturados, da gama dos ácidos com 16 a 24 átomos de carbono são, por exemplo, óleo de palmeira, óleo de amendoim, óleo de rícino, óleo de virassol e em especial óleo de colza. Os ácidos carboxílicos de origem animal deste tipo são, em especial, as correspondentes misturas de peixes, como o óleo de arenque.

Aditivos na composição de lavagem à base de óleos ou à base de água:

Neste caso aplicam-se as regras gerais para a composição das respectivas composições líquidas de tratamento, das quais se apresentam dados a título exemplificativo, a seguir, na base das correspondentes lamas de lavagem dos furos de sondagens.

As lamas invertidas para lavagem dos furos de sondagens contêm, geralmente, em conjunto com a fase oleosa fechada, a fase aquosa dispersa em quantidades compreendidas entre cerca de 5 a 45% em peso, e de preferência em quantida



des compreendidas entre cerca de 5 e 25% em peso.

quanto à reologia das composições invertidas para lavagem dos furos de sondagem no sentido da presente invenção, aplicam-se os seguintes dados reológicos:-

viscosidade plástica (PV) compreendida no intervalo entre 10 e 60 mPas, de preferência entre cerca de 15 e 40 mPas;

índice de escoabilidade (ponto de fluidez IP) compreendido no intervalo entre cerca de 5 e 40 libras/100 pés quadrados (2265 g e 18120 g/9,29 m²), de preferência entre cerca de 10 e 25 libras/100 pés quadrados (4530 g e 11325 g/9,29 m²), respectivamente determinados na temperatura de 50°C. Para a determinação dos referidos parâmetros, para os processos de medição aplicados nestes casos, assim como para a composição, aliás convencional, das composições líquidas de lavagem invertidas para os furos de sondagem são adequados em pormenor os dados do estado da técnica, que foram mencionados inicialmente e foram pormenorizadamente descritos, por exemplo, no manual "Manual of Drilling Fluid Technology" da firma NL-Baroid, Londres, Grã-Bretanha, em especial no capítulo "Mud Testing - Tools and Techniques", e ainda "Oil Mud Technology", o qual manual é livremente acessível aos técnicos interessados.

Nas composições em emulsão para lavagem, a fase oleosa dispersa existe, geralmente, em quantidades compreendidas pelo menos entre 1 e 2% em peso, frequentemente nas quantidades mínimas de cerca de 5% em peso; preferencialmente, em quantidades mínimas entre cerca de 7 e 8% em peso, no âmbito duma emulsão do tipo óleo-em-água. Neste caso, a proporção de óleo não deveria exceder, de preferência, cerca de 50% em peso e, em especial, não mais de cerca de 40% em peso. As percentagens em peso reportam-se respectivamente à soma

W. J. Adams

das proporções líquidas sem carga, do tipo óleo-em-água.

Além do teor de água, interessam todos os aditivos previstos para os tipos semelhantes de composições de lavagem, cuja adição está ligada, de modo convencional, com uma imagem específica, inteiramente procurada de forma determinada, da composição de lavagem. Os aditivos podem ser solúveis em água, solúveis em óleo e/ou dispersáveis em água ou em óleo.

Os aditivos clássicos podem ser; emulsionantes; aditivos de reposição da perda de fluido; substâncias solúveis e/ou insolúveis que formam a viscosidade estrutural; reservas de compostos alcalinos; meios para a inibição da indesejável permuta de água entre as formações perfuradas - por exemplo argilas incháveis com água e/ou camadas de sal - e do líquido de lavagem à base de água; agentes molhantes para a melhor extração da fase oleosa sobre as superfícies sólidas, por exemplo para aperfeiçoamento da acção de lubrificação, mas também para aperfeiçoamento da exploração oleofílica de formações de rochas livres ou de superfícies rochosas; agentes biocidas, por exemplo para a prevenção dum ataque bacteriano nas emulsões do tipo óleo-em-água, e outros compostos semelhantes. Em pormenor faz-se referência neste caso ao estado da técnica aqui incluído, tal como se encontra pormenorizada mente descrito, por exemplo, na literatura técnica mencionada no início; veja-se a este respeito, por exemplo, em especial Gray e Darley na obra acima referida capítulo 11, "Drilling. Fluid Components". Citam-se, apenas para salientar, o seguinte:

Aditivos finamente dispersos para aumentarem a densidade da composição de lavagem:- está largamente disseminado o uso do sulfato de bário (barite), mas também se utilizam o carbonato de cálcio (calcite) ou o carbonato misto de cálcio e magnésio (dolomite).

Wifama

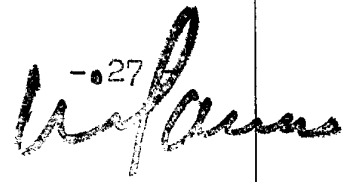
Meios para a formação da viscosidade estrutural, que também actuam simultaneamente como aditivos de reposição do fluído:-

- em primeira linha deve-se mencionar neste caso a betonite, ou a bentonite hidrofóbica. Para as composições de lavagem à base de água com sal interessam muito na prática outras argilas semelhantes, em especial a atapulgite e a sepiolite.

A este respeito também pode ter uma importância considerável a co-utilização de compostos poliméricos orgânicos de origem natural e/ou sintética. Deve-se mencionar neste caso em especial os amidos ou os amidos quimicamente modificados, os derivados de celulose, tais como a carboximetilcelulose, a goma de guar, a goma de sintano ou ainda os compostos poliméricos dispersáveis e/ou solúveis em água, especialmente do tipo de compostos de poliacrilamida com elevados pesos moleculares, com ou sem modificação aniónica ou catiónica.

Diluentes para a regulação da viscosidade:- os assim chamados diluentes podem ser de natureza orgânica ou inorgânica; exemplos de diluentes orgânicos são: tanino e/ou extracto de quebraco. Outros exemplos para estes casos são a lenhite e os derivados de lenhite, em especial os lignossulfonatos. Em qualquer caso, conforme já se indicou anteriormente, numa forma de realização preferida da invenção dispensa-se a co-utilização de componentes tóxicos justamente nestes casos, de forma que, em primeira linha, devem ser mencionados os correspondentes sais com metais pesados tóxicos, tais como cromo e/ou cobre. Um exemplo de diluentes inorgânicos são os compostos de polifosfato.

Emulsionantes:- Neste caso interessa decisivamente saber qual o tipo da composição de lavagem. Os emulsionantes aplicáveis na prática, para a formação das emulsões do tipo



água-em-óleo, são em especial os sais de ácidos gordos oleofílicos seleccionados, por exemplo aqueles à base de compostos de aminoamida. Exemplos deste caso encontram-se descritos na já referida patente norte-americana US-PS 4 374 737 e na literatura técnica mencionada nesta patente norte-americana.

Para a preparação das emulsões do tipo óleo-em-água são necessários, duma maneira em si conhecida, outros emulsionantes. Comprovou-se, em todo o caso, que pode ser possível, com muito mais facilidade, obter uma dispersão estável no sentido de uma dispersão do tipo óleo-em-água, do que a correspondente dispersão de óleos minerais puros, conforme são utilizados no estado da técnica. Aqui existe uma primeira facilidade. Além disso, deve-se levar em conta que, no caso de co-utilização de óleos de ésteres devido a uma saponificação parcial sob o efeito simultâneo das reservas adequadas de compostos alcalinos durante o emprego de ésteres de ácidos carboxílicos com cadeias mais longas, formam-se emulsionantes do tipo óleo-em-água muito activos e, conseqüentemente, contribuem para a estabilização do sistema.

Aditivos que inibem a indesejável troca de água por exemplo com as argilas:- Interessam neste caso os aditivos conhecidos no estado da técnica para as composições de lavagem dos furos de sondagens à base de óleo ou à base de água. Trata-se neste caso, em especial, de halogenetos e/ou carbonatos de metais alcalinos e/ou metais alcalinos-terrosos, em que os respectivos sais de potássio, eventualmente em combinação com calcário, podem ter uma importância particular. Faz-se referência, por exemplo, às correspondentes publicações em "Petroleum Engineer International", Setembro de 1987, páginas 323-40 e "World Oil", Novembro de 1983, páginas 93-97.

Reservas de compostos alcalinos:- Interessa, neste caso, a actuação global da composição de lavagem que determi

W. J. ...

na as bases orgânicas e/ou inorgânicas, em especial os sais básicos ou hidróxidos correspondentes de metais alcalinos e/ou metais alcalino-terrosos, assim como bases orgânicas. O tipo e a quantidade destes componentes básicos são, neste caso, escolhidos de maneira convencional e condizente uns com os outros de tal forma que, nas composições para tratamento dos furos de sondagens, o valor de pH é regulado para um intervalo entre neutro e moderadamente básico, em especial no intervalo entre cerca de 7,5 e 11.

No sector técnico das bases orgânicas, é lógico distinguir entre bases orgânicas solúveis em água - por exemplo compostos do tipo de dietanolamina - e bases praticamente insolúveis em água de carácter acentuadamente oleofílico, conforme se encontram ilustradas no pedido de patente anterior da presente depositante P 39 03 785.1 (D 8543), como aditivo nas lamaz invertidas para lavagem dos furos de sondagens à base de óleo de éster. Justamente a co-utilização também de tais bases solúveis em óleo no âmbito da presente invenção inclui-se no novo ensinamento. As bases oleofílicas deste tipo, que se caracterizam especialmente por pelo menos um radical de hidrocarboneto de cadeia mais comprida tendo pelo menos 8 a 36 átomos de carbono, são, em todo o caso, solúveis, não na fase aquosa, mas antes na fase oleosa. Os mencionados componentes básicos têm uma importância múltipla. Por outro lado, eles podem actuar directamente como reservas de compostos alcalinos. Por outro lado, eles comunicam, à gotícula de óleo dispersa, uma determinada condição de carga positiva e causam, portanto, uma maior interacção com as cargas superficiais negativas, como se encontram especialmente nas argilas hidrofílicas e com capacidade para a troca de iões. De acordo com a invenção pode-se, por conseguinte, exercer uma influência sobre a eliminação hidrolítica e a obturação oleofílica de camadas de rochas reactivas à água.

A quantidade das substâncias auxiliares e aditivos a serem respectivamente utilizados varia basicamente no intervalo usual e pode, portanto, ser deduzida da literatura técnica mencionada.

Exemplos

Nos seguintes exemplos 1 a 4, conservando uma formulação convencional para os sistemas de lavagem dos furos de sondagens à base de óleo, do tipo óleo-em-água, estão reunidos os correspondentes sistemas de lavagem dos furos, em que a fase oleosa fechada é formada, respectivamente, por diésteres oleofílicos do ácido carbônico no sentido da definição de acordo com a invenção. No material não envelhecido e envelhecido determinaram-se os índices de viscosidade da forma seguinte:-

Medição da viscosidade na temperatura de 50°C, num viscosímetro de Fann 35 da firma Baroid Drilling Fluids Inc. Determinaram-se, de maneira convencional, a viscosidade plástica (PV), o limiar da escoabilidade (YP), assim como a densidade do gel (libras/100 pés quadrados), depois de 10 segundos e depois de 10 minutos. Além disso, determina-se o valor da perda de fluido (HMP).

O envelhecimento da respectiva composição de lavagem dos furos de sondagem é efectuado por tratamento em autoclaves, durante um período de 16 horas, na temperatura de 125°C - o assim chamado "roller-ovev".

Os sistemas de lavagem dos furos de sondagem são constituídos, de forma em si conhecida, de acordo com a seguinte formulação básica:-

250 ml de óleo de diéster do ácido carbônico;
36 ml de água;

- 6 g de bentonite organófila (GELTONE da firma Baroid Drilling Fluids Inc.);
- 12 g de lenhite organófila (DULATONE, da firma Baroid Drilling Fluids, Inc.);
- 2 g de calcário;
- 6 g de um emulsionante do tipo água-em-óleo (EZ-mul, da firma Baroid Drilling Fluids, Inc.);
- 6 g de um emulsionante do tipo água-em-óleo (INVERMUL NF da firma Baroid Drilling Fluids, Inc.);
- 346 g de barite;
- 9,2 g de $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$

Exemplo 1

A fase oleosa é formada por um diéster de ácido carbônico, cujos radicais de álcool derivam de um álcool gordo de origem natural da gama predominante de 12 a 14 átomos de carbono (produto comercial "Lorol Spezial", da depositante). O correspondente diéster do ácido carbônico possui uma viscosidade (segundo Brookfield, na temperatura de 25°C) de 12 cp. Os valores característicos, determinados no material não envelhecido e no material envelhecido, conforme já se indicou anteriormente - estão indicados no resumo apresentado na Tabela a seguir .

	Material não Envelhecido	Material Envelhecido
Viscosidade plástica (PV)	56	71
Índice de escoabilidade (YP)	32	43
Densidade do gel (lb/100 ft ²)		
10 segundos	14	18
10 minutos	30	32

HTMP 5 ml

Exemplo 2

Como fase oleosa fechada emprega-se um diéster do ácido carbónico à base duma mistura 1:1 (partes em peso) de álcool isotridecílico e uma mistura de álcool gordo com 12 a 18 átomos de carbono (produto comercial "Lorol Techn.", da depositante). A viscosidade da mistura de diéster do ácido carbónico (segundo Brookfield, na temperatura de 25^oC) era de 23,5 cp.

Determinaram-se os seguintes valores no material não envelhecido e envelhecido:-

	Material não Envelhecido	Material Envelhecido
Viscosidade plástica (PV)	74	84
Índice de escoabilidade (IP)	29	28
Densidade do gel (lb/100ft ²)		
10 segundos	11	11
10 minutos	22	19

ETAP 3 ml

Exemplo 3

Como fase oleosa fechada empregou-se, neste caso, um diéster simétrico de ácido carbónico, à base de 2-etil-hexanol, como álcool solúvel em óleo. A viscosidade do mencionado éster (segundo Brookfield, na temperatura de 25^oC) era de 8 cp.

Os valores característicos, determinados no material não envelhecido e no material envelhecido são os seguintes:-

Wifama

	Material não Envelhecido	Material Envelhecido
Viscosidade plástica (PV)	34	30
Índice de escoabilidade (YP)	8	8
Densidade do gel (lb/100 ft ²)		
10 segundos	4	4
10 minutos	8	7
MMP 3 ml		

Exemplo 4

Neste ensaio empregou-se, como fase oleosa fechada, um diéster sinétrico do ácido carbónico, à base de álcool isotridecílico, como fase oleosa. A viscosidade (segundo Brookfield, na temperatura de 25°C) do óleo de éster do ácido carbónico era de 29 cp.

Determinaram-se os seguintes valores na forma anteriormente indicada:

	Material não Envelhecido	Material Envelhecido
Viscosidade plástica (PV)	94	100
Índice de escoabilidade (YP)	32	27
Densidade do gel (lb/100 ft ²)		
10 segundos	11	10
10 minutos	18	15
MMP 3 ml		

Exemplo Comparativo A

Na formulação inicialmente indicada empregou-se, para comparação, como fase oleosa fechada, um óleo de éster do ácido carboxílico, que representava uma mistura de éste-

Wifama

res a partir de ácidos gordos essencialmente saturados, à base de óleo de palma e 2-etil-hexanol. Trata-se, numa proporção largamente predominante, de ácidos gordos com 12 a 14 átomos de carbono e corresponde à seguinte especificação:

- C₈: 3,5 bis 4,5 Gew.-%
- C₁₀: 3,5 bis 4,5 Gew.-%
- C₁₂: 65 bis 70 Gew.-%
- C₁₄: 20 bis 24 Gew.-%
- C₁₆: ca. 2 Gew.-%
- C₁₈: 0,3 bis 1 Gew.-%

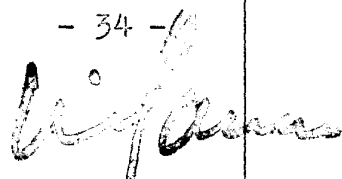
A mistura de ésteres existe como um líquido amarelo claro, com um ponto de inflamabilidade superior a 165° e uma viscosidade (segundo Brookfield, na temperatura de 20°) compreendida entre 7 e 9 cp.

Os dados característicos avaliados na composição de lavagem envelhecida e não envelhecida são os seguintes:-

	Material não Envelhecido	Material Envelhecido
Viscosidade plástica (PV)	34	34
Índice de escoabilidade (IP)	10	8
Densidade do gel (lb/100 ft ²)		
10 segundos	6	5
10 minutos	10	10

MLP 4 ml

A comparação dos dados característicos obtidos com a utilização do referido óleo de éster - cujo emprego constitui o objecto do pedido de patente anterior P 38 42 703.6 (D 8524), com os dados característicos do Exemplo 3 da presente



invenção revela quase uma igualdade de recobrimento.

Se se prepararem, como fase oleosa, misturas de substâncias a partir dos dois óleos de ésteres aqui referidos - o diéster do ácido carbônico segundo o Exemplo 3 e o éster do ácido carboxílico de acordo com o Exemplo Comparativo A - e se se utilizarem e avaliarem no âmbito da formulação inicialmente indicada, então determinam-se, praticamente com quaisquer proporções de mistura, valores similares tanto no material não envelhecido, como no material envelhecido.

Exemplos 5 e 6

Nos seguintes Exemplos 5 e 6 prepararam-se composições de lavagem em emulsão baseadas em água, com utilização do diéster oleofílico do ácido carbônico como fase oleosa dispersa, de acordo com a seguinte instrução operacional:-

Inicialmente preparou-se uma lama de bentonite homogeneizada a 6% em peso com a utilização duma bentonite usual no comércio (não hidrofóbica) com água corrente e ajustamento do valor do pH que fica compreendido no intervalo entre 9,2 e 9,3, por meio de lixívia sódica.

A partir desta fase aquoso de bentonite, previamente inchada, trabalha-se em fases operacionais sequenciais no processo - respectivamente com uma mistura intensa, os componentes individuais da emulsão de óleo de diéster do ácido carbônico, baseada em água, de acordo com a seguinte formulação:-

350 g duma solução de bentonite a 6% em peso;

1,5 g de carboximetilcelulose técnica pouco viscosa; (Relatin U 300 S g)

35 g de cloreto de sódio;

70 g de óleo de diéster do ácido carbônico;

1,7 g de emulsionante (óleo de rícino sulf. "Türkinchrot Cl"); e

M. J. J. J.

219 g de barita.

Das composições de lavagem em emulsão, do tipo óleo-em-água, determinaram-se as viscosidades conforme se segue:-

Primeiramente, na composição de lavagem em emulsão na temperatura de 50°C, no material não envelhecido, determina-se a viscosidade plástica (PV), o índice de escoabilidade (IP), assim como a densidade do gel consoante 10 segundos e consoante 10 minutos.

Em seguida envelhece-se a composição de lavagem em emulsão durante 16 horas na temperatura de 125°C, numa autoclave - no assim chamado "roller-oven" -, a fim de ensaiar a influência da temperatura sobre a estabilidade da emulsão. Em seguida, determinam-se novamente os valores da viscosidade na temperatura de 50°C.

Em pormenor aplica-se o seguinte:-

Exemplo 5:

Como fase oleosa dispersa empregou-se o diéster do ácido carbónico - isotridecilo do Exemplo 4. Determinaram-se os seguintes valores no material não envelhecido e no material envelhecido:

	Material não Envelhecido	Material Envelhecido
Viscosidade plástica (PV)	9	14
Índice de escoabilidade (IP)	38	28
Densidade do gel (lb/100 ft ²)		
10 segundos	28	21
10 minutos	35	47

Exemplo 6

Como fase oleosa dispersa processa-se, neste caso,

Wifan

a mistura de diéster do ácido carbónico do Exemplo 2. Os valores determinados no material não envelhecido e no material envelhecido são os seguintes:-

	Material não Envelhecido	Material Envelhecido
Viscosidade plástica (PV)	11	13
Índice de escoabilidade (IP)	39	28
Densidade do gel (lb/100 ft ²)		
10 segundos	25	20
10 minutos	34	39



REIVINDICAÇÕES:

1^a - Processo para a preparação de composições escoáveis à base de diésteres de ácido carbónico, para o tratamento de furos de sondagens, caracterizado pelo facto de, na respectiva formulação, se empregarem diésteres oleofilicos derivados do ácido carbónico e de álcoois monofuncionais e eventualmente polifuncionais, iguais ou diferentes, solúveis em óleo e ecologicamente aceitáveis como componentes de composições de lavagem e outras composições para o tratamento de furos de sondagem, baseadas em óleo ou em água.

2^a - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se empregarem os diésteres do ácido carbónico oleofilicos na fase oleosa de composições de lavagem à base de óleo, em especial, composições inversas do tipo de água-em-óleo e, neste caso, ou existir como aditivo numa concentração de pelo menos cerca de 5% em peso da fase oleosa continua ou, de preferencia, constituir pelo menos a maior parte da fase oleosa.

3^a - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se empregarem os diésteres do ácido carbónico nas composições sob a forma de emulsão do tipo óleo-em-água baseadas em água neste caso os referidos diésteres existirem na fase oleosa dispersa e constituirem pelo menos 5% em peso desta mas, de preferencia a maior parte de desta fase.

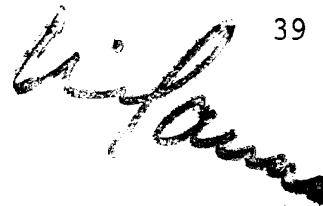
4^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de os diésteres do ácido carbónico oleofílico terem o ponto de inflamação pelo menos igual a 80°C mas, de preferencia pelo menos igual a 135°C.

5^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de se empregarem diésteres do ácido carbónico escoáveis à temperatura ambiente, sendo preferida a utilização de diésteres do ácido carbónico compostos de solidificação/escoamento inferior a 0°C, de preferencia, inferior a cerca de -5°C.

6^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo facto de se empregarem diésteres do ácido carbónico simétricos ou mistos e/ou misturas de diferentes diésteres do ácido carbonico que derivam, pelo menos parcialmente, de álcoois monofuncionais ecologicamente aceitáveis com pelo menos 6 átomos de C, de preferencia, com pelo menos 8 átomos de C e eventualmente também contém condensados radicais de álcoois polifuncionais solúveis em água e/ou em óleo com, de preferencia, 2 a 5 e, em especial, com 2 e/ou 3 grupos hidroxilo.

7^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de os radicais alcoólicos derivarem de compostos toxicologicamente inofensivos e, em especial, toxicologicamente inofensivos por inalação, preferindo-se os radicais de álcoois monofuncionais com 8 a 40 átomos de C e os radicais dos álcoois polifuncionais com 2 a 40 átomos de C eventualmente existentes.

8^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo facto de, no caso de se empregarem conjuntamente álcoois monofuncionais e polifuncionais nos



steres do ácido carbónico, os radicais dos álcoois polifuncionais formarem

- grupos éster terminados por hidroxilo;
- radicais de álcoois monofuncionais com cadeias prolongadas por formação de grupos éter e/ou
- ésteres de ácido oligocarbónico mediante ligação de pelo menos 2 grupos hidroxilo sob a forma de éster a diferentes radicais de ácido carbónico.

9^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo facto de, se empregarem diésteres do ácido carbónico cujos radicais alcoólicos estão isentos de componentes moleculares aromáticos e derivam especialmente de cadeias de hidrocarbonetos lineares e/ou ramificados, eventualmente não saturados de origem natural e/ou sintética.

10^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo facto de, se empregarem diésteres do ácido carbónico em conjunto com outros óleos insolúveis em água ecologicamente aceitáveis, preferindo-se para o efeito correspondentes álcoois, éteres e/ou óleos de ésteres de ácidos carboxílicos oleofílicos cujos componentes alcoólicos que formam ésteres derivam de álcoois monofuncionais e/ou polifuncionais e, nesse caso, os álcoois serem de preferencia escolhidos de tal maneira que, também no caso da utilização na prática sob saponificação parcial dos ésteres, não se verifiquem perigos toxicológicos, especialmente, perigos toxicológicos por inalação.

11^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo facto de, como óleos de ésteres de ácidos carboxílicos utilizados simultaneamente, se empregarem correspondentes ésteres de álcoois monofuncionais de origem natural e/ou sintética e de carácter manifestamente

Wifama 40

oleofilico com, de preferencia pelo menos 6, especialmente pelo menos 8 átomos de C.

12^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo facto de, no caso de se utilizarem misturas dos diésteres oleofilicos do ácido carbónico com outras fases oleosas solúveis, se empregarem componentes da mistura de tal maneira que os pontos de inflamação da fase da mistura oleosa serem pelo menos iguais a cerca de 100°C e, de preferencia, maiores do que cerca de 135°C.

13^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo facto de se empregarem diésteres do ácido carbónico ou as suas misturas com óleos ecologicamente aceitáveis e homogeneamente misciveis que, no caso das composições de lavagem do tipo de água-em-óleo inversas presentes na fase oleosa continua, os valores das propriedades de solidificação (ponto de escoamento e ponto de solidificação) serem inferiores a 0°C, de preferencia, inferiores a -5°C e a viscosidade determinada com o viscosimetro de Brookfield (RVT) no intervalo de temperatura de 0 a 5°C não ser maior do que 55 mPas, de preferencia, não ser maior do que 45 mPas; enquanto no caso das composições de lavagem do tipo de óleo-em-água, a fase oleosa a 20°C podem possuir uma viscosidade, determinada com o viscosimetro de Brookfield (RVT) máxima igual a cerca de 2 milhões de mPas, de preferencia, inferior a cerca de 1 milhão de mPas.

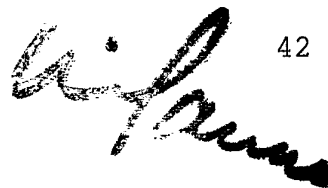
14^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo facto de a fase oleosa ou dispersa conter diésteres de ácido carbónico em mistura com ésteres de ácidos carboxilicos de pelo menos uma das seguintes subclasses;

- a) ésteres derivados de ácidos monocarboxílicos em C₁-C₅ e de álcoois monofuncionais e/ou polifuncionais, em que os radicais dos álcoois monofuncionais possuem pelo menos 6, de preferência, pelo menos 8 átomos de C e os álcoois polifuncionais possuem 2 a 6 átomos de C na molécula;
- b) ésteres de ácidos monocarboxílicos de origem sintética e/ou natural com 6 a 16 átomos de C, em especial, ésteres derivados de correspondentes ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados e de álcoois monofuncionais e/ou polifuncionais do tipo mencionado na alínea a) e
- c) ésteres derivados de ácidos monocarboxílicos uma e/ou várias vezes olefinicamente insaturados com pelo menos 16, em especial, 16 a 24 átomos de C e especialmente álcoois monofuncionais de cadeia linear e/ou ramificada.

15^a - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo facto de se empregarem simultaneamente agentes auxiliares e aditivos correntes das composições para o tratamento de furos de sondagens à base de óleo ou à base de água os quais, por sua vez, são ecológica e toxicologicamente pelo menos preponderantemente inofensivos, por exemplo, isentos de compostos derivados de metais pesados tóxicos solúveis.

16^a - Processo para a preparação de composições para o tratamento de furos de sondagens, escoáveis e bombeáveis no intervalo de temperatura de 5 a 20°C, especialmente de composições para a lavagem de poços de sondagens

- ou à base de uma fase oleosa contínua, caso assim se pretenda, em mistura com uma quantidade limitada de uma fase aquosa dispersa (do tipo inverso de óleo-em-água)
- ou à base de uma fase oleosa dispersa numa fase aquosa contínua (de emulsão do tipo de óleo-em-água), caso assim se pretenda contendo substâncias auxiliares usuais dissolvidas



e/ou dispersas, tais como agentes de aumento da viscosidade, agentes emulsionantes, aditivos para compensar a perda de fluido, agentes molhantes, agentes para aumento da massa volumica finamente moidos, sais, reservas de alcalinidade e/ou agentes biocidas, caracterizado pelo facto de na sua fase oleosa, se empregarem diésteres do ácido carbónico oleofilicos à base de álcoois monofuncionais soluveis em óleo e ecologicamente aceitáveis e, caso assim se pretenda, álcoois polifuncionais solúveis em água e/ou óleo.

17^a - Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo facto de, na fase oleosa, existirem dos diésteres de ácido carbónico oleofilicos com componentes de mistura de óleo ecologicamente aceitáveis ou a fase oleosa ser constituída exclusivamente à base dos diésteres do ácido carbónico, podendo existir respectivamente diésteres do ácido carbónico simétricos e/ou mistos ou misturas de diversos diésteres de ácido carbónico.

18^a - Processo de acordo com as reivindicações 16 e 17, caracterizado pelo facto de os diésteres do ácido carbónico serem formados à base de álcoois monofuncionais toxicologicamente inofensivos por inalação que possuem pelo menos 6 átomos de C, de preferencia, 8 a 40 átomos de C, isentos de radicais aromáticos e são de cadeia linear e/ou ramificada e eventualmente também podem ser pelo menos parcialmente insaturados, podendo ser empregados conjuntamente com os álcoois monofuncionais também álcoois polifuncionais com especialmente 2 a 5 grupos hidroxilo e 2 a 40 átomos de C.

19^a - Processo de acordo com as reivindicações 16 e 18, caracterizado pelo facto de se empregarem diésteres do ácido carbónico oligoméricos com, de preferencia, 2 ou 3 radicais de ácido carbónico completamente esterificados na molécula.

Américo 43

20^a - Processo de acordo com as reivindicações 16 a 19, caracterizado pelo facto de se empregarem, como componentes da mistura de óleos ecologicamente aceitáveis, óleos de ésteres de ácidos carboxílicos, álcoois oleofílicos e/ou éteres, possuindo os diésteres de ácido carbónico e os componentes da mistura de óleo pontos de inflamação maiores do que 80°C, de preferencia, maiores do que 135°C.

21^a - Processo de acordo com as reivindicações 16 a 20, caracterizado pelo facto de, no caso de se co-utilizarem óleos de ésteres de ácidos carboxílicos como componentes da mistura se escolherem os álcoois monofuncionais presentes no óleo de éster de ácido carboxílico de tal maneira que, no caso de no emprego na prática, se verificar uma hidrólise parcial se formam toxicologicamente inofensivos por inalação.

22^a - Processo de acordo com as reivindicações 16 a 21, caracterizado pelo facto de se escolherem os aditivos e as substancias auxiliares usuais co-utilizados de maneira a obedecerem também aos critérios da aceitabilidade ecológica e serem, por exemplo, isentos de compostos de metais pesados tóxicos sóluveis.

23^a - Processo de acordo com as reivindicações 16 a 22, caracterizado pelo facto de se regular o pH da composição de maneira a ficar compreendida entre o valor aproximadamente neutro e moderadamente básico, em especial, dentro do intervalo de cerca de 7,5 a 11.

Lisboa, 6 de Junho de 1991

/O Agente Oficial da propriedade Industrial

Maria Silvina Vieira Pereira Ferreira

MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA
Adjunto

AMÉRICO DA SILVA CARVALHO
Agente Oficial de Propriedade Industrial
Rua Castilho, 201, 3.º-E.
1000 LISBOA