

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4731773号  
(P4731773)

(45) 発行日 平成23年7月27日(2011.7.27)

(24) 登録日 平成23年4月28日(2011.4.28)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C09K</b>	<b>8/03</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 8/03
<b>C04B</b>	<b>7/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C04B 7/02
<b>C04B</b>	<b>14/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C04B 14/04
<b>C04B</b>	<b>14/24</b>	<b>(2006.01)</b>	C04B 14/24
<b>C04B</b>	<b>16/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C04B 16/08

請求項の数 10 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-514262 (P2001-514262)	(73) 特許権者	594083634
(86) (22) 出願日	平成12年7月6日(2000.7.6)		ソフィテック、ナムローゼ、フェンノート
(65) 公表番号	特表2003-506527 (P2003-506527A)		シャップ
(43) 公表日	平成15年2月18日(2003.2.18)		SOFITECH N. V.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2000/006459		ベルギー国、ペー-1180 ブリュッセル、リュドゥスタール 140
(87) 国際公開番号	W02001/009056	(74) 代理人	100075812
(87) 国際公開日	平成13年2月8日(2001.2.8)		弁理士 吉武 賢次
審査請求日	平成19年2月22日(2007.2.22)	(74) 代理人	100091487
(31) 優先権主張番号	99/09847		弁理士 中村 行孝
(32) 優先日	平成11年7月29日(1999.7.29)	(74) 代理人	100094640
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 紺野 昭男
		(74) 代理人	100107342
			弁理士 横田 修孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 油井等のための低密度および低間隙率セメンティングスラリー

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

油井またはガス井をセメンティングするためのセメントスラリーであって、密度が  $0.9 \text{ g/cm}^3 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$  で、固体フラクシオンと液体フラクシオンとから構成され、間隙率（液体フラクシオン体積対全体積の比）が  $38\% \sim 50\%$  であり、

前記固体フラクシオンが、

平均サイズ  $20 \text{ ミクロン} (\mu\text{m}) \sim 350 \mu\text{m}$  の、密度が  $2 \text{ g/cm}^3$  未満の軽量粒子  $60 \text{ 体積}\% \sim 90 \text{ 体積}\%$  と、セメントとを含んでなり、

前記固体フラクシオンが、

平均粒径が  $0.5 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$  のマイクロセメント  $10 \text{ 体積}\% \sim 30 \text{ 体積}\%$  と、  
平均直径が  $20 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$  の粒子を有してなる、ポルトランドセメント  $0 \text{ 体積}\% \sim 20 \text{ 体積}\%$  と、

石膏  $0 \text{ 体積}\% \sim 30 \text{ 体積}\%$  と

をさらに含むセメントスラリー。

## 【請求項 2】

間隙率が  $45\%$  未満である、請求項 1 に記載のセメントスラリー。

## 【請求項 3】

前記軽量粒子の密度が  $0.8 \text{ g/cm}^3$  未満である、請求項 1 または 2 に記載のセメントスラリー。

## 【請求項 4】

10

20

前記軽量粒子が、中空マイクロスフェアまたは合成材料から選択される、請求項 3 に記載のセメントスラリー。

【請求項 5】

前記スラリーが、分散剤、不凍剤、保水剤、セメント硬化促進剤または凝結遅緩剤および泡安定化剤の添加剤のうち 1 種類以上を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のセメントスラリー。

【請求項 6】

前記スラリーの前記固体フラクションが、 $100\ \mu\text{m} \sim 350\ \mu\text{m}$  の粒径の軽量粒子と、マイクロセメントの粒子とから構成され、軽量粒子対マイクロセメントの比率が  $70 : 30 \sim 85 : 15$  である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のセメントスラリー。

10

【請求項 7】

前記混合物の前記固体フラクションが、平均直径が  $100\ \mu\text{m} \sim 400\ \mu\text{m}$  の第 1 の軽量粒子 50 体積% ~ 60 体積%と、平均直径が  $20\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$  の第 2 の軽量粒子 30% ~ 45%と、マイクロセメント 5% ~ 20%とから構成される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のセメントスラリー。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のスラリーの油またはガスの坑井のセメンティングにおける使用。

【請求項 9】

前記中空マイクロスフェアが、シリコ - アルミネートマイクロスフェアまたはセノスフェアから選択される、請求項 4 ~ 7 のいずれか一項に記載のセメントスラリー。

20

【請求項 10】

前記合成材料が、中空ガラスビーズ、ナトリウム - カルシウム - ホウケイ酸塩ガラスのビーズ、セラミックマイクロスフェア、またはプラスチック材料のビーズから選択される、請求項 4 ~ 7 のいずれか一項に記載のセメントスラリー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】

本発明は、油井、ガス井、水井、地熱井等の掘さく技術に関する。特に、本発明は、低密度および低間隙率のセメンティングスラリーに関する。

30

【0002】

【背景技術】

油井等を掘さくした後、ケーシングまたはコイル管材を試掘孔に下げて、その高さ全体または一部にわたってセメンティングがなされる。セメンティングは、特に、ガスがケーシング周囲の輪により上昇するのを妨げながら、試掘孔が通る様々な形成層間に流体が行き交うのを排除する役割を果たす。すなわち、製造中に抗井に水が進入するのを防ぐ役割を果たす。当然のことながら、セメンティングの他の主たる目的は、試掘孔を固化し、ケーシングを保護するものである。

【0003】

セメンティングされるゾーンに配置するために、作成されて、抗井に注入される間、セメンティングスラリーは、比較的低粘度を示し、かつ、実際、一定の流動特性を有していなければならない。しかしながら、即時に再開するために構築されている抗井で他の作業を可能にするために、特に、掘さくを継続するのを可能とするために、適所に配置されたら、理想的なセメントは即時に高圧縮強度を発現する。

40

【0004】

セメントの密度は、噴出の危険を避けるために、抗井下部の圧力が、少なくとも、抗井が通る地質形成における孔圧力を十分補うよう調整されなければならない。密度には下限と上限がある。上限は、セメントのカラムにより生成される静水圧プラス汲み上げられる流体の循環による損失水頭が、セメンティングされる部分の岩の破壊圧力より低いままでなければならないということである。ある地質形成は非常に脆く、水に近い、またはそれよ

50

り低い密度を必要とする。

【0005】

噴出の危険は、カラムの高さと共に減じ、孔圧力を補うのに必要な密度は下がる。さらに、高いカラムをセメンティングすることは、セメンティングする部分の数を減じることができるため有利である。一部をセメンティングした後は、大きな直径の表面近くで掘さくすべき孔を数多くの部分が必要とすることから、掘さくを小さめの直径で再開しなければならない。これによって、掘さくされる体積の大きな岩および大きな直径を与えるケーシングの部分に必要とされる大量の鋼のために過剰なコストがかかる。

【0006】

これらの要因のすべてが、非常に低密度のセメントスラリーを用いることを支持するものである。

10

【0007】

最も広く用いられているセメントスラリーの密度は約  $1900 \text{ kg/m}^3$  であり、ある堆積物にとって望ましい密度の約2倍である。これを軽くするための最も単純な技術は、粒子の硬化および/またはスラリー表面での自由水の形成を防ぐために、スラリーに安定化のための添加剤（「増量剤」として知られている）を添加しつつ、水の量を増やすことである。明らかに、この技術では  $1000 \text{ kg/m}^3$  に近い密度まで落とすことはできない。さらに、かかるスラリーから形成された硬化セメントは、圧縮強度が大きく減じ、浸透性が高く、接着能力が劣っている。こうした理由から、地質層間を良好に分離し、ケーシングに十分な強度を与えながら、約  $1300 \text{ kg/m}^3$  より低い密度まで落とすのにこの技術を用いることはできない。

20

【0008】

他の技術は、硬化する前にガス（一般的に空気または窒素）を注入することによりセメントスラリーを軽量化するものである。加えられる空気または窒素の量は必要な密度に達するようなものとする。セメント泡を形成することができるようなものである。この技術は、ガスの密度が水より低いいため、添加量が少なくて済むことから、前述の技術よりは少しは良い性能を与える。それでも、石油産業においては、水で既に軽量化されたスラリーで始めたとしても、 $1100 \text{ kg/m}^3$  を超える密度に実際のところ制限されたままである。特定の「泡の品質」、すなわち、ガス体積対泡だったスラリーの体積の特定の比率を超えると、泡の安定性が極めて即時に失われ、硬化後の泡の圧縮強度が低くなりすぎ、浸透性は高くなりすぎて、セメントに対して攻撃性が高い、または低いイオンを含む熱水性媒体において耐久性が損なわれる。

30

米国特許第3,804,058号明細書およびGB第2,027,687A号明細書は、中空ガラスまたはセラミックマイクロスフェアを用いて、油およびガス業界で用いる低密度セメントスラリーを作成することを記載している。

【0009】

【発明の開示】

本発明の目的は、低密度と低間隙率の両方を備え、ガスを導入することなく得られる、特に油井等のセメンティングに適用されるセメンティングスラリーを提供することである。

【0010】

本発明によれば、この目的は、密度が  $0.9 \text{ g/cm}^3 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$ 、特に  $0.9 \text{ g/cm}^3 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$  で、固体体フラクションと液体フラクションとから構成され、間隙率（液体フラクション体積対全体積の比）が  $38\% \sim 50\%$ 、好ましくは  $45\%$  未満のセメントスラリーにより達成される。

40

【0011】

固体フラクションは、平均サイズ  $20 \text{ ミクロン} (\mu\text{m}) \sim 350 \mu\text{m}$  の軽量粒子  $60 \text{ 体積}\% \sim 90 \text{ 体積}\%$  と、平均粒径が  $0.5 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$  のマイクロセメント  $10 \text{ 体積}\% \sim 30 \text{ 体積}\%$  と、平均直径が  $20 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$  のポルトランドセメント  $0 \text{ 体積}\% \sim 20 \text{ 体積}\%$  と、石膏  $0 \text{ 体積}\% \sim 30 \text{ 体積}\%$  とを含むのが好ましい。

【0012】

50

得られる低間隙率によって、機械的特性および浸透性を最適化することができる。従来の軽量化系よりも優れた機械的特性、より低い浸透性によって、超軽量セメントの漏れ防止および接着特性、ならびにかかる処方 of 化学的侵食に対する抵抗性は、現在、低密度用に使われている系よりも良好である。ただし、本発明でも、非常に低い密度、特に、水の密度より低くすることは可能である。さらに、本発明のスラリーはガスを必要としないため、泡立ったセメントを製造するのに必要なロジスティックスを排除することができる。

#### 【0013】

本発明の方法は、微粒子添加剤を互いに、スラリーの他の微粒子成分、特にマイクロセメント（またはこれに匹敵する水硬バインダー）と組み合わせ、セメントスラリーに組み込んで、スラリーの特性を大幅に変える粒子サイズ分布をもたらすという特徴がある。前記した微粒子添加剤は有機または無機であり、低密度のものを選択する。

10

#### 【0014】

低密度は、軽量粒子とセメント（またはこれに匹敵する水硬バインダー）を結合することにより得られる。それでも、流動および機械的特性は、粒子サイズおよびその体積分布を固体混合物の緻密度を最大にするように選べさえすれば満足いくものとなる。

#### 【0015】

二成分（軽量粒子とマイクロセメント）の固体混合物については、最大の緻密度は、軽量粒子対マイクロセメントの体積比を70 : 30 ~ 85 : 15、好ましくは75 : 25 ~ 80 : 20とし、マイクロセメントの粒子、通常、サイズ100  $\mu\text{m}$ を超える粒子のサイズの少なくとも約100倍となるように軽量粒子を選ぶことによって得られる。これらの値は、特に、軽量粒子の粒子サイズ分布における分散の大小の関数として、可変である。平均サイズが20ミクロンを超える粒子も用いることができるが、性能はあまり良くない。350ミクロンを超える粒子は、セメンティングされる環状間隙が狭いため通常は用いられない。

20

#### 【0016】

様々な成分の平均サイズが大幅に異なってもより高い緻密度が得られることから、3種類以上の成分の混合物が好ましい。例えば、平均サイズ150ミクロンの軽量粒子と、平均サイズ30ミクロンの軽量粒子と、マイクロセメントの混合物を、55 : 35 : 10に近い体積比で用いることができる。あるいは、これらの最適比から少し離れて、混合物は平均直径が100  $\mu\text{m}$  ~ 400  $\mu\text{m}$ の第1の軽量粒子は50体積% ~ 60体積%、平均直径が20  $\mu\text{m}$  ~ 40  $\mu\text{m}$ の第2の軽量粒子は30% ~ 45%、マイクロセメントは5% ~ 20%から構成される。用途に応じて、中サイズの軽量粒子のフラクションは、通常サイズのポルトランドセメント、特にG等級のポルトランドセメントに代えることができる。

30

#### 【0017】

本発明において「マイクロセメント」という用語は、平均サイズ約3  $\mu\text{m}$ で、10  $\mu\text{m}$ を超えるサイズの粒子を含まない、または少なくとも大量に含まない粒子でできた水硬バインダーを示すのに用いられる。これら粒子の透気率試験により求められる単位重量当たりの比表面積は通常約0.8  $\text{m}^2/\text{g}$ である。

#### 【0018】

マイクロセメントは、本質的に、ポルトランドセメント、約65%の石灰、25%のシリカ、4%のアルミナ、4%の酸化鉄および1%未満の酸化マンガンを含む、特にG等級のポルトランドセメント、同じく、またはポルトランドマイクロセメントとマイクロスラグの混合物、例えば、45%の石灰、30%のシリカ、10%のアルミナ、1%の酸化鉄および5% ~ 6%の酸化マンガン（主たる酸化物のみここでは述べた。これらの濃度は供給業者によりやや異なる）を含むクリンカから作成された組成物を本質的に用いて作成された混合物から構成される。非常に低い温度の用途については（< 30 ）、マイクロセメントとスラグの混合物よりもポルトランドマイクロセメントの方がその反応性からいって好ましい。直角での硬化が必要な場合には、中サイズの粒子の全てまたは一部についてプaster（石膏）を用いることができる。

40

50

## 【 0 0 1 9 】

軽量粒子の密度は  $2 \text{ g / cm}^3$  未満、通常、 $0.8 \text{ g / cm}^3$  未満である。例を挙げると、中空マイクロスフェア、特に、セノスフェアとして知られたシリコ - アルミネート、石炭を燃焼させることにより得られる平均直径約  $150 \mu\text{m}$  の残渣を用いることが可能である。中空ガラスビーズのような合成材料を用いることも可能である。特に好ましいのは、高い圧縮強度を示すナトリウム - カルシウム - ホウケイ酸塩ガラスビーズ、例えば、シリカ - アルミナタイプのセラミックのマイクロスフェアである。これらの軽量粒子はまた、ポリプロピレンビーズのようなプラスチック材料の粒子とすることもできる。

## 【 0 0 2 0 】

通常、スラリーの密度は、本質的に軽量粒子を選ぶ関数として調整するが、水対固体の比率を変える（ $38$  体積% ~  $50$  体積% の範囲内に保つ）、マイクロセメントまたはこれに匹敵する水硬バインダーの量（ $10\%$  ~  $30\%$  の範囲）および通常のサイズのポルトランドセメントを軽量粒子の一部と置き換えることも可能である。

10

## 【 0 0 2 1 】

スラリーはまた、分散剤、不凍剤、保水剤、セメント硬化促進剤または凝結遅延剤および/または泡安定化剤のような1種類以上の添加剤も含むことができる。これらの添加剤は、通常、液相に加えられ、または適した場合には固相に組み込まれる。

## 【 0 0 2 2 】

本発明により作成される処方は、同じ密度の泡立ったセメントよりもはるかに良好な機械的特性を有している。圧縮強度は非常に高く、間隙率は非常に低い。その結果、同じ密度の泡立ったセメントよりも数倍透過性が小さい。これによって、かかる系に優れた硬度特性が与えられる。

20

## 【 0 0 2 3 】

本発明の方法は、泡立ちに必要なロジスティックスの必要性を排除したため、セメンティング操作をかなり簡素化するものである。

## 【 0 0 2 4 】

本発明に従って調製されたスラリーはまた、ガスを導入する（硬化時）前にのみスラリーについて特定のパラメータを測定可能な泡立ったスラリーとは異なり、スラリーを抗井に配置する前に測定できるスラリーの特性の全て（流動性、硬化時間、圧縮強度、...）において利点が得られるものである。

30

## 【 0 0 2 5 】

以下の実施例はその範囲を限定することなく本発明を例証するものである。

## 【 0 0 2 6 】

## 【 実施例 】

## 実施例 1

充填体積フラクション（PVF）を最適化すれば、2種類または3種類（またはそれ以上）の異なるサイズの粒子の混合物から低密度および低間隙率のスラリーを得ることができる。

## 【 0 0 2 7 】

本発明に従って調製した3種類のスラリーの特性について記載し、泡立った系の従来の低密度増量スラリーと比較する。

40

## 【 0 0 2 8 】

スラリー A：粉末混合物を調製した。平均サイズ  $150$  ミクロン（比重  $0.75$ ）のセノスフェアによる中空スフェア  $55$  体積%と、平均サイズ  $30$  ミクロンのガラスマイクロスフェア  $35$  体積%と、平均サイズ約  $3$  ミクロンのポルトランドマイクロセメントとスラグの混合物  $10$  体積%を含んでいた。

## 【 0 0 2 9 】

用いたマイクロスフェアは、3M（登録商標）よりスコッチライト S60 / 10, 000 という商品名で販売されている。かかるマイクロスフェアの密度は  $0.6 \text{ g / cm}^3$  で、 $15 \mu\text{m}$  未満のサイズの粒子が  $10$  体積%、 $30 \mu\text{m}$  未満が  $50$  体積%、 $70 \mu\text{m}$  未満が

50

90体積%となるような粒子サイズ分布を有している。これらの粒子は、高い圧縮強度（粒子の90%が68.9MPaまたは10,000psiの静水圧に耐える）を有していることから特に選んだものである。

【0030】

水と次に挙げる添加剤をこの粉末と混合して、スラリー中の液体の体積割合が42%となるようにした。2-アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸（AMP S）ベースの保水剤0.2%（粉末、すなわち、固体粒子のすべてを合わせたもの（このスラリーAについてのマイクロセメント、マイクロスフェアおよびセノスフェア）の重量パーセント）；消泡剤を粉末1袋当たり0.03ガロン；およびポリナフタレンスルホネートベースの超可塑剤を粉末1袋当たり0.07ガロン。粉末1袋とは、セメント袋と同義で、45.359kgの混合物を含む袋とされる。すなわち、混合物1kg当たりの添加剤1gpb = 0.03834リットル（/）である。

10

【0031】

スラリーB：粉末混合物を調製した。平均サイズ150ミクロンで密度が0.63g/cm<sup>3</sup>のセノスフェアから得られた中空スフェア78体積%と、平均サイズ約3ミクロンのポルトランドマイクロセメントとスラグの混合物22体積%を含んでいた。

【0032】

水と次に挙げる添加剤をこの粉末と混合して、スラリー中の液体の体積割合が42%となるようにした。AMP Sポリマーベースの保水剤を粉末の0.2%；消泡剤を粉末1袋当たり0.03ガロン；およびポリナフタレンスルホネートベースの超可塑剤を粉末1袋当たり0.1ガロン。

20

【0033】

スラリーC：粉末混合物を調製した。平均サイズ30ミクロンのスコッチライトガラスマイクロスフェア78体積%と、平均サイズ約3ミクロンのポルトランドマイクロセメントとスラグの混合物22体積%を含んでいた。

【0034】

水と次に挙げる添加剤をこの粉末と混合して、スラリー中の液体の体積割合が45%となるようにした。AMP Sポリマーベースの保水剤を粉末の0.2%；消泡剤を粉末1袋当たり0.03ガロン；およびポリナフタレンスルホネートベースの超可塑剤を粉末1袋当たり0.145ガロン。

30

【0035】

スラリーD：粉末混合物を調製した。平均サイズ150ミクロン（密度0.72g/cm<sup>3</sup>）のセノスフェアから誘導された中空スフェア78.4体積%と、ガラスGポルトランドセメント21.6体積%を含んでいた。

【0036】

水と次に挙げる添加剤をこの粉末と混合して、スラリー中の液体の体積割合が57%となるようにした。消泡剤を粉末1袋当たり0.03ガロン。

【0037】

スラリーE：G等級のポルトランドセメントベースで、密度1900kg/cm<sup>3</sup>の従来のスラリーを調製した。

40

【0038】

このスラリーを、50%の量の泡で泡立て、最終密度が950kg/m<sup>3</sup>のスラリーを得た。

【0039】

【表1】

スラリー	A	B	C	D	E
密度	924 (7.7)	1068 (8.9)	1056 (8.8)	1130 (9.4)	950 (7.9)
間隙率	42%	42%	45%	57%	78%*
P V	87	68	65		
T y	3.7 (7.7)	8.6 (18)	3.4 (7.2)		
C S	11.7 (1700)	19.3 (2800)	14.5 (2100)	2.48 (360)	4.62 (670)

10

## 【 0 0 4 0 】

密度は  $\text{kg} / \text{m}^3$  で (括弧内は 1 ガロン当たりのポンド数で) 表されている。流動性はフロースレシールド T y によりパスカルで (括弧内は 1 0 0 平方フィート当たりのポンド数で)、そしてビンガム流体モデルを用いて、 $\text{m P a} \cdot \text{s}$  またはセンチポイズでプラスチック粘度により表されている。これらのパラメータは周囲温度で求められた。C S とは、6 0 ( 1 4 0 ° F )、6 . 9 M P a ( 1 0 0 0 p s i ) の圧力で硬化したセメントの 2 4 時間後の圧縮強度であり M P a で (括弧内は 1 平方インチ当たりのポンド数で) 表されている。

## 【 0 0 4 1 】

\*この場合、間隙率は、スラリーの総体積に対するガス + 水の体積として計算された。

20

## 【 0 0 4 2 】

本発明に従って調製されたスラリーについて、非常に密度が低い割に圧縮強度が特に高いこと、そして、これらのスラリーは低間隙率に関わらず優れた流動性を示すことが分かる。

## 【 0 0 4 3 】

## 実施例 2

1 ガロン当たり 8 ポンド ( p p g ) を超える密度を有するスラリーについて、軽量粒子の一部を G 等級のセメントで置き換えることができる。

## 【 0 0 4 4 】

スラリー A : 粉末混合物を調製した。平均サイズ 1 5 0 ミクロンのセノスフェアから誘導された中空スフェア 5 5 体積%と、平均サイズ 3 0 ミクロンのスコッチライトガラスマイクロスフェア 3 5 体積%と、平均サイズ約 3 ミクロンのポルトランドマイクロセメントとスラグの混合物 1 0 体積%を含んでいた。

30

## 【 0 0 4 5 】

水と次に挙げる添加剤をこの粉末と混合して、スラリー中の液体の体積割合が 4 2 % となるようにした。AMP S ポリマーベースの保水剤を粉末の 0 . 2 % ; 消泡剤を粉末 1 袋当たり 0 . 0 3 ガロン ; およびポリナフタレンスルホネートベースの超可塑剤を粉末 1 袋当たり 0 . 0 7 ガロン。

## 【 0 0 4 6 】

スラリー B : 粉末混合物を調製した。平均サイズ 1 5 0 ミクロンのセノスフェアから誘導された中空スフェア 5 5 体積%と、平均サイズ 3 0 ミクロンのスコッチライトガラスマイクロスフェア 2 5 体積%と、G 等級のポルトランドセメント 1 0 体積%と、平均サイズ約 3 ミクロンのポルトランドマイクロセメントとスラグの混合物 1 0 体積%を含んでいた。

40

## 【 0 0 4 7 】

水と次に挙げる添加剤をこの粉末と混合して、スラリー中の液体の体積割合が 4 2 % となるようにした。AMP S ポリマーベースの保水剤を粉末の 0 . 2 % ; 消泡剤を粉末 1 袋当たり 0 . 0 3 ガロン ; およびポリナフタレンスルホネートベースの超可塑剤を粉末 1 袋当たり 0 . 0 1 ガロン。

## 【 0 0 4 8 】

スラリー C : 粉末混合物を調製した。平均サイズ 1 5 0 ミクロンのセノスフェアから誘導

50

された中空スフェア 55 体積%と、平均サイズ 30 ミクロンのスコッチライトガラスマイクロスフェア 20 体積%と、G 等級のポルトランドセメント 15 体積%と、平均サイズ約 3 ミクロンのポルトランドマイクロセメントとスラグの混合物 10 体積%を含んでいた。

【0049】

水と次に挙げる添加剤をこの粉末と混合して、スラリー中の液体の体積割合が 42%となるようにした。AMP S ポリマーベースの保水剤を粉末の 0.2%；消泡剤を粉末 1 袋当たり 0.03 ガロン；およびポリナフタレンスルホネートベースの超可塑剤を粉末 1 袋当たり 0.01 ガロン。

【0050】

スラリー D：粉末混合物を調製した。平均サイズ 150 ミクロンのセノスフェアから誘導された中空スフェア 55 体積%と、平均サイズ 30 ミクロンのスコッチライトガラスマイクロスフェア 15 体積%と、G 等級のポルトランドセメント 20 体積%と、平均サイズ約 3 ミクロンのポルトランドマイクロセメントとスラグの混合物 10 体積%を含んでいた。

【0051】

水と次に挙げる添加剤をこの粉末と混合して、スラリー中の液体の体積割合が 42%となるようにした。AMP S ポリマーベースの保水剤を粉末の 0.2%；消泡剤を粉末 1 袋当たり 0.03 ガロン；およびポリナフタレンスルホネートベースの超可塑剤を粉末 1 袋当たり 0.01 ガロン。

【0052】

密度は  $\text{kg/m}^3$  で（括弧内は 1 ガロン当たりのポンド数で）表されている。流動性はフローレシヨルド  $T_y$  によりパスカルで（括弧内は 100 平方フィート当たりのポンド数で）、そしてピンガム流体モデルを用いて、 $\text{MPa}\cdot\text{s}$  またはセンチポイズでプラスチック粘度により表されている。これらのパラメータは周囲温度で求められた。CS とは、60（140°F）、6.9 MPa（1000 psi）の圧力で硬化したセメントの 24 時間後と 48 時間後の圧縮強度であり MPa で（括弧内は 1 平方インチ当たりのポンド数で）表されている。

【0053】

【表 2】

スラリー	A	B	C	D
密度	924 (7.7)	1068 (8.9)	1140 (9.5)	1218 (10.15)
間隙率	42%	42%	42%	42%
PV	87	90	100	109
$T_y$	7.7	8.8	9.0	11.2
CS (24h)	7.58 (1100)	18.3 (2650)	19.7 (2850)	20.7 (3000)
CS (48h)	9.0 (1300)	19.0 (2750)	29.7 (4300)	28.3 (4100)

【0054】

ポルトランドセメントを「中サイズの」粒子の一部として加えることにより、8 ppg ~ 11 ppg の全範囲の密度をカバーすることが可能となり、圧縮強度が大幅に改善される。この添加によって、良好な流動特性が妨げられることはない。

【0055】

実施例 3

8 ppg を超える密度を有するスラリーについて、軽量粒子の一部をマイクロセメントまたはマイクロセメントとスラグの混合物で置き換えることができる。

【0056】

スラリー A：粉末混合物を調製した。平均サイズ 150 ミクロンのセノスフェアから誘導された中空スフェア 55 体積%と、平均サイズ 30 ミクロンのスコッチライトガラスマイ

10

20

30

40

50



クロスフェア30体積%と、平均サイズ約3ミクロンのポルトランドマイクロセメントとスラグの混合物15体積%を含んでいた。

【0057】

水と次に挙げる添加剤をこの粉末と混合して、スラリー中の液体の体積割合が42%となるようにした。AMPSPolymerベースの保水剤を粉末の0.2%；消泡剤を粉末1袋当たり0.03ガロン；およびポリナフタレンスルホネートベースの超可塑剤を粉末1袋当たり0.07ガロン。

【0058】

スラリーB：粉末混合物を調製した。平均サイズ150ミクロンのセノスフェアから誘導された中空スフェア55体積%と、平均サイズ30ミクロンのスコッチライトガラスマイクロスフェア25体積%と、平均サイズ約3ミクロンのポルトランドマイクロセメントとスラグの混合物20体積%を含んでいた。

10

【0059】

水と次に挙げる添加剤をこの粉末と混合して、スラリー中の液体の体積割合が42%となるようにした。AMPSPolymerベースの保水剤を粉末の0.2%；消泡剤を粉末1袋当たり0.03ガロン；およびポリナフタレンスルホネートベースの超可塑剤を粉末1袋当たり0.07ガロン。

【0060】

【表3】

20

スラリー	A	B
密度	990(8.25)	1056(8.8)
間隙率	42%	42%
CS(24h)	11.2(1630)	21.4(3100)
CS(48h)	11.7(1700)	22.1(3200)

【0061】

密度は $kg/m^3$ で(括弧内は1ガロン当たりのポンド数で)表されている。CSとは、60、6.9MPa(1000psi)の圧力で硬化したセメントの24時間後と48時間後の圧縮強度でありMPaで(括弧内は1平方インチ当たりのポンド数で)表されている。

30

【0062】

マイクロセメントとスラグ混合物の含量が増えると、9ppgでの圧縮強度性能が優れたものとなる。

【0063】

実施例4

所望の機械特性(可撓性、高圧に耐える能力)に応じて、PVFを最適化すれば様々な軽量粒子を用いることができる。

【0064】

スラリーA：粉末混合物を調製した。平均サイズ150ミクロンのセノスフェアから誘導された中空スフェア55体積%と、平均サイズ45ミクロンのセノスフェアから誘導された中空スフェア30体積%と、平均サイズ約3ミクロンのポルトランドマイクロセメントとスラグの混合物15体積%を含んでいた。

40

【0065】

水と次に挙げる添加剤をこの粉末と混合して、スラリー中の液体の体積割合が42%となるようにした。AMPSPolymerベースの保水剤を粉末の0.2%；消泡剤を粉末1袋当たり0.03ガロン；およびポリナフタレンスルホネートベースの超可塑剤を粉末1袋当たり0.07ガロン。

【0066】

スラリーB：粉末混合物を調製した。平均サイズ300ミクロンのポリプロピレン粒子5

50

5体積%と、平均サイズ30ミクロンのスコッチライトガラスマイクロスフェア30体積%と、平均サイズ約3ミクロンのポルトランドマイクロセメントとスラグの混合物15体積%を含んでいた。

【0067】

水と次に挙げる添加剤をこの粉末と混合して、スラリー中の液体の体積割合が42%となるようにした。精製リグノスルホネートベースの凝結遅延剤を粉末の0.22重量%；AMPSPolymerベースの保水剤を粉末の0.2%；およびポリナフタレンスルホネートベースの超可塑剤を粉末1袋当たり0.05ガロン。

【0068】

【表4】

10

スラリー	A	B
密度	990(8.25)	1068(8.9)
間隙率	42%	42%
PV	93	116
Ty	20	9.3
CS(24h)	18.3(2640)	10.3(1500)*
CS(48h)	18.7(2700)	22.1(3200)*

【0069】

密度は $kg/m^3$ で(括弧内は1ガロン当たりのポンド数で)表されている。流動性はフローレシヨルドTyによりパスカルで(括弧内は100平方フィート当たりのポンド数で)、そしてビンガム流体モデルを用いて、 $MPa \cdot s$ またはセンチポイズでプラスチック粘度により表されている。これらのパラメータは周囲温度で求められた。CSとは、60、6.9MPa(1000psi)で硬化したセメントの24時間後と48時間後の圧縮強度でありMPaで(括弧内は1平方インチ当たりのポンド数で)表されている。

20

【0070】

\*104(220°F)、20.7MPa(3000psi)の圧力で硬化したセメントについての24時間の圧縮強度は、括弧にMPaおよびpsiで表した。

【0071】

#### 実施例5

低温用途について、マイクロセメントとスラグの混合物を純粋なマイクロセメントに代える、またはプラスターを添加して中サイズの粒子と置き換えることができる。

30

【0072】

本発明の処方泡立ったプラスター処方と比べた。

【0073】

スラリーA：粉末混合物を調製した。平均サイズ150ミクロンのセノスフェアから誘導された中空スフェア42.7体積%と、平均サイズ45ミクロンのセノスフェアから誘導された中空スフェア20体積%と、石膏27.3体積%と、平均サイズ約3ミクロンのポルトランドマイクロセメントとスラグの混合物10体積%を含んでいた。

【0074】

水と次に挙げる添加剤をこの粉末と混合して、スラリー中の液体の体積割合が42%となるようにした。精製リグノスルホネートベースの凝結遅延剤を粉末1袋当たり0.05ガロン；実施例の保水剤を粉末1袋当たり0.04ガロン；および消泡剤を粉末1袋当たり0.03ガロン。

40

【0075】

スラリーB(参照)：このスラリーは従来技術に対応する。粉末の混合物を作成した。G等級のセメント40体積%と、プラスター60体積%から構成されていた。水と添加剤をこの粉末と混合してスラリーの密度を $1900kg/m^3$ (15.8ppg)とした。

【0076】

このスラリーを泡立てるために、完全に従来技術の湿潤剤D138およびF052.1を1：

50

1の比率で添加した。添加量は泡の品質に応じて異なる。1320 kg/m<sup>3</sup> (1ガロン当たり11ポンド)の密度を有するスラリーが得られるよう調整した。

【0077】

【表5】

密度		1320 (11)	1218 (10.15)
スラリーA (本発明)	Q		0
	PV		112
	Ty		6.7
	CS (4°C、6.9MPaで硬化したセメントについて12時間)		2.41 (350)
	CS (25°C、6.9MPaで硬化したセメントについて24時間)		14.8 (2150)
スラリーB (参照)	Q	30%	
	CS (18°C、大気圧で硬化したセメントについて24時間)	2.96 (430)	
	CS (18°C、大気圧で硬化したセメントについて48時間)	4.55 (660)	

10

【0078】

密度はkg/m<sup>3</sup>で(括弧内は1ガロン当たりのポンド数で)表されている。流動性はフロースレシヨルドTyによりパスカルで(括弧内は100平方フィート当たりのポンド数で)、そしてビンガム流体モデルを用いて、mPa·sまたはセンチポイズでプラスチック粘度により表されている。これらのパラメータは周囲温度で求められた。CSとは、表に挙げた条件下での圧縮強度でありMPaで(括弧内は1平方インチ当たりのポンド数で)表されている。

20

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<b>C 0 4 B 20/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 4 B 20/00	B
<b>C 0 4 B 22/14</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 4 B 22/14	B
<b>C 0 4 B 28/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 4 B 28/02	
<b>E 2 1 B 33/14</b>	<b>(2006.01)</b>	E 2 1 B 33/14	
C 0 4 B 111/70	(2006.01)	C 0 4 B 111:70	

(74)代理人 100113365

弁理士 高村 雅晴

(72)発明者 ブリュノ、ドロシヨン

フランス国ノワジー、ル、グラン、プラス、ジョルジュ、ボンピドゥ、8

(72)発明者 アンドレ、ガルニエ

アメリカ合衆国ルイジアナ州、ニューオーリンズ、セイント、チャールズ、アベニュー、901、シ  
ュランパーガー内

審査官 天野 宏樹

- (56)参考文献 米国特許第03804058(US,A)  
 英国特許出願公開第02027687(GB,A)  
 特開昭60-090860(JP,A)  
 特開昭63-017246(JP,A)  
 米国特許第05571318(US,A)  
 欧州特許出願公開第00814067(EP,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C09K8