



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 69860

C (45) Patentti myönnetty
Patent n:o 660427 26.5.86

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 09 K 7/02, C 04 B 24/18,
E 21 B 33/13

(21) Patentihakemus — Patentansökning	802639
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	21.08.80
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	14.11.78
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	21.08.80
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. --- Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.12.85

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 09.02.78

USA(US) 876327

(71) American Can Company, American Lane, Greenwich, Connecticut 06830,
USA(US)

(72) William John Detroit, Schofield, Wisconsin, USA(US)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Menetelmä geologisen porausreiän ympärillä olevan vyöhykkeen tiivistämiseksi käyttämällä hidastinaineseosta sisältävää sementtiseosta -
Förfarande för tätning av en zon kring ett geologiskt borrhål genom användning av en cementblandning innehållande en retarderingsmedelskomposition

(62) Jakamalla erotettu hakemuksesta 783483 (patentti 63432) -
Avdelad från ansökan 783483 (patent 63432)

Tämä keksintö koskee menetelmää sellaisen vyöhykkeen tiivistämiseksi, joka on geologiseen maanalaiseen muodostumaan tunkeutuvan porausreiän ympärillä ruiskuttamalla siihen sementointitarkoituksessa hidastinaineseosta sisältävää hydraulista sementtiseosta.

Maanalaiset geologiset muodostumat, joita maaöljyn ja kaasun tuottamiseen tarkoitettut porausreiät läpäisevät, ovat olleet yhä suuremmissa syvyyksissä, jolloin prosessissa on kohdattu yhä ankarampia olosuhteita, kuten merkittävästi korkeampia lämpötiloja. Lisäksi kasvava määrä sementointia vaativia öljynporausreikiä sijaitsee myös merellä suolavesiympäristöissä niin, että sementointiseosten on osoitettava yhteensopivuutta suolan kanssa tai sen sietokykyä.

Sementointiseoksia käytetään erityisesti porausreiässä olevan rengasmaisen tilan tiivistämiseen tai sementoimiseen porausreiän vaipan ja vaippaa ympäröivän muodostelman välissä. Käytännössä sementointiseoksesta muodostetaan liete käyttäen edullisesti, kun merellä olevaa porausreikää sementoidaan,

merivettä lietteen muodostamiseen. Liete pumpataan alas porausreiän vaipan läpi geologiseen muodostumaan ja ylös vaipan ulkopuolta pitkin tarvittavan sulun aikaansaamiseksi.

Kun kohdataan ankarampia olosuhteita, lisääntyy parannettujen lisäaineiden tarve sementtilietteen ennenaikaisen kovettumisen estämiseksi. Tällöin pyritään erityisesti eliminoimaan sementtiseoksen ja sen hidastavien lisäaineiden näennäiskovettuminen tai geelittyminen, jossa tilassa sementti saavuttaa sellaisen viskositeetin, että sen pumppaaminen on vaikea tai mahdoton suorittaa.

Porausreiän sementointiin liittyviä seikkoja ja tällä alalla tähän saakka hyväksikäytettyjä menetelmiä kuvataan selonteossa, jonka on valmistanut komitea nimellä The API Mid-Continent District Study Committee of Cementing Practices and Testing of Oil-Well Cements ja jonka on julkaissut American Petroleum Institute ("API"), Division of Production, Dallas, Texas 75201 julkaisuna API Bulletin D-4, korjattu painos, maaliskuu 1963, otsikolla "The Effects of Drilling-Mud Additives On Oil-Well Cements"; "API Specification For Oil-Well Cements and Cement Additives", (API Std 10A, 14. painos, päivätty huhtikuussa 1969) ja "API Recommended Practice For Testing Oil-Well Cements And Cement Additives" (API RP 10 B, 16. painos, päivätty huhtikuussa 1969).

Lukuisia ligniinivalmisteita on ehdotettu tähän saakka käytettäväksi hidastimina porausreiän sementointiseoksissa ja -toimenpiteissä ja niitä kuvataan esimerkiksi US-patenteissa 2 880 102, 2 491 832 ja 4 065 318. Näitä ovat alkalisesti hapetetut, hydrolysoidut ja osittain desulfonoidut lignosulfaatit, jotka on sen jälkeen uudelleen sulfonoitu ja joiden on havaittu muodostavan tehokkaita, lämpöstabiileja ja toiminnaltaan ennakoitavia hidastimia, jotka vähentävät tai poistavat monien sementtiseosten epämieluisan geelittymisen monissa niistä ankarammista ympäristöistä, joihin ne joutuvat.

Kuitenkin koska yhä ankarammissa ympäristöissä etsitään maa-

öljyä ja luonnonkaasua, lisäparannukset porausreikien sementtilietteiden ennustettavuuden, lämpöstabiilisuuden ja näennäiskovettumisen vastustuskyvyn yhteydessä käyvät välttämättömiksi; ja jos oleellisia parannuksia näissä ominaisuuksissa voitaisiin saavuttaa ylläpitäen muut ominaisuudet, kuten suolakestokyky ja yhteensopivuus suuren joukon kanssa muita komponentteja ja sementtejä, merkittävä edistysaskel alan tilanteeseen olisi saavutettu.

Tämä keksintö koskee näin ollen menetelmää sellaisen vyöhykkeen tiivistämiseksi, joka on geologiseen maanalaiseen muodostumaan tunkeutuvan porausreiän ympärillä ruiskuttamalla siihen sementointitarkoituksessa hydraulista semenettiseosta, joka sisältää n. 0,05-3 paino-% saadun seoksen painosta laskettuna hidastusaineseosta, joka muodostuu lignosulfonaatista tai sen alkali-metallijohdannaisesta, joka on saatu sulfiittijäteliemestä, jolle on suoritettu alkalinen hapetus, hydrolyysi ja osittainen desulfonointi ja sen jälkeen uudelleensulfonointi, jolle menetelmälle on tunnusomaista se, että uudelleensulfonoidun lignosulfonaatin on sen jälkeen annettu reagoida:

- (a) halokarboksyylihapon kanssa;
- (b) halokarboksyylihapon ja hydroksisubstituoidun laktonin kanssa;
- (c) edellä mainitun hydroksisubstituoidun laktonin kanssa;
- (d) halokarboksyylihapon ja sen jälkeen sen sokerihappoa sisältävän sulfiittijäteliemen johdannaisen kanssa, joka on saatu sulfiittijäteliemen reaktiolla syanidin kanssa, jota seuraa saadun reaktiotuotteen hydrolyysi, tai
- (e) sanotun sokerihappoa sisältävän sulfiittijäteliemen johdannaisen kanssa.

Keksinnön mukaisesti on havaittu, että käyttämällä uusia lignosulfonaattiadditio- ja kaksoishajaantumistuotteita ja niiden alkalimetallisuoloja, jotka ovat peräisin sulfiittijäteliemestä, jolla on suoritettu alkalinen hapetus, hydrolyysi ja osittainen desulfonointi ja sen jälkeen uudelleensulfonointi ja edellä mainittu reaktio, aikaansaadaan parantunut lämpöstabiilisuus, porausreikäsementtien erinomainen geelihallinta ja ennustettavuus sekä sementin kovettumisen hidastus.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävät lignosulfonaatit on johdettu alkalisesti hapetetuista, hydrolysoiduista, desulfonoituista ja sen jälkeen uudelleensulfonoiduista lignosulfonaateista, jossa uudelleensulfonoituihin lignosulfonaatteihin on substituoitu uudelleensulfonointiyksikköinä osia, joilla on kaava: $(-C_xH_{2x})SO_3H$, jossa x:llä on lukuarvo 0-3, jolloin se käsittää sulfoalkyyli-ryhmät, joilla on kaava $-(C_yH_{2y})SO_3H$, jossa y:llä on arvo 1-3, sekä sulfonyliradikaalit $(-SO_3H)$; ja niiden alkalimetallisuolajohdannaisista. Näin muodostettu uudelleensulfonoitu lignosulfonaatti sisältää yhteensä n. 1/2-15 paino-% rikkiä yhdistyneessä orgaanisessa sulfonylsulfonaattimuodossa, jolloin lignosulfonaatin suhteellinen molekyylikoko ennen uudelleensulfonointia on oleellisesti 1000-20 000.

Yllä esitetyissä kohdissa (a) - (e) mainitut reaktiokomponentit ovat edullisesti:

- (a) halokarboksyylihappo, jolla on kaava $M_p(C_nH_{2n})COOH$, jossa M on bromi- tai mieluummin klooriatomi; p:llä on arvo 1-3 ja mielummin 1 ja n:llä on arvo 1-7, esimerkiksi 5-kloorikapronihappo, 3-bromivoihappo, 2-klooripropionihappo, 4-bromikapryylihappo, trikloorietikkahappo tai mieluummin monokloorietikkahappo tai myös vastaavat jodi- ja fluoriyhdisteet;
- (b) edellä mainittu halokarboksyylihappo ja hydroksisubstituoitu γ - tai δ -laktoni, joka sisältää 4-5 hiiliatomia ja mieluummin polyhydroksisubstituoitu laktoni, jolla on molekyylikaavat $C_4H_6O_4$; $C_5H_8O_6$ tai $C_6H_{10}O_6$ tai niiden seokset;
- (c) edellä mainittu laktoni;
- (d) edellä mainittu halokarboksyylihappo ja sokerihappoa sisältävän sulfiittijäteliemen johdannainen, joka on saatu sulfiittijäteliemen reaktiolla alkalimetalli- ja mieluummin natriumsyanidin kanssa läsnäolevien pelkistävien sokerien syanohydriinin muodostamiseksi, jota seuraa saadun reaktiotuotteen hydrolyysi; ja
- (e) edellä mainittu sulfiittijäteliemen johdannainen.

Uudelleen sulfonoitujen, hapetettujen lignosulfaattien, joita kuvataan tarkemmin jäljempänä ja jotka on aikaisemmin desulfonoitu, reaktio halokarboksyylihapon kanssa suoritetaan vesipitoisessa alkalisisä väliaiaineessa, jonka pH on mieluummin vähintään 8. Alkalinen väliaine on varustettu ammonium-, alkalimetalli- tai maa-alkalimetalliemäksellä tai niiden seoksilla mukaanluettuna esimerkiksi karbonaatit, bikarbonaatit tai kun käytetyn kationin suhteen sopii, amiinit. Suositeltavia ovat kationien natrium, litium, kalium ja kalsium sekä, mutta vähemmän toivotusti strontium ja barium hydroksidit. Reaktio tapahtuu toivotusti lämpötilassa välillä 20-110°C ja ympäristön paineessa 2-6 tunnin aikana; ja kaikkein mieluummin n. 80-100°C:n lämpötilassa n. 5 tunnin aikana. Ajan,

lämpötilan ja paineen parametrit eivät kuitenkaan ole kovin kriittisiä.

Erityisen suositeltavassa toteutusmuodossa kuitenkin edellä olevan valmistetun karboksialkyloidun tuotteen (ja toivotuimmin karboksimetyloidun johdannaisen) annetaan edelleen reagoida yhden tai useampien edellä mainittujen hydroksisubstituoitujen laktonien ja mieluummin glukonodeltalaktonin kanssa, sanotun laktonin määrän ollessa 5-20 paino-% ja mieluummin n. 7,5 % koko lignosulfonaattihalokarboksyylihapporeaktiotuotteesta jatkotuotteen aikaansaamiseksi, jonka uskotaan olevan laktonin ja aikaisemman vaiheen kondensaatioreaktiotuotteen additioreaktiotuote; tuotteen, jolle yllättäen on luonteenomaista kyky antaa hydraulisille sementteille vieläkin merkittävämmän parantunut lämpötila- ja painestabiilisuus, ennustettavuus, suolansietokyky ja geelittymisen vastustuskyky yhdistettynä sen ajanjakson pitenemiseen, jossa sementin kovettuminen tapahtuu jopa äärimmäisen korkeissa lämpötiloissa, joita tavataan porausrei'issä n. 3000 tai 5000 metrin tai suuremmissa syvyyksissä. Laktoni on helppo syöttää lignosulfonaatin ja halokarboksyylihapon reaktiotuoteseokseen.

Hydroksyloitujen laktonien annetaan samalla tavoin reagoida lignosulfonaattilähtöaineiden kanssa ilman välissä olevaa reaktiota halokarboksyylihapon kanssa toisessa toteutusmuodossa, jossa kuitenkin saatu tuote, vaikka onkin parempi kuin lignosulfonaattilähtöaine sementin hidastusaineena, on joka tapauksessa tehottomampi varmistamaan sementin hidastuksen suurella suolansietokyvillä kuin kloori- tai bromikarboksyylihappo-lignosulfonaattikon-densaatiotuote ja merkittävästi tehottomampi kuin happokondensaatiolaktonireaktiotuote.

Lisättiinpä laktoni uudelleen sulfonoituun lignosulfonaattiin, joka ei ole reagoinut halokarboksyylihapon kanssa tai syötettiin happokondensaation reaktiotuoteseokseen, reaktio menee loppuun suhteellisen lyhyessä 0,5-1,5 tunnin ajassa ja mieluummin n. 0,5 tunnissa ja suoritetaan mieluummin ympäristön paineessa lämpötila-alueella 75-100°C ja mieluummin välillä 80-85°C.

Vaikka tarkoituksena ei ole rajoittua mihinkään kyseisen reaktioprosessin teoreettisiin tarkasteluihin, uskotaan, että laktonit

reagoivat lignosulfonaattireagenssin aktiivisten vetykohtien kanssa ja erityisesti fenoliryhmän hapen kanssa muodostaen kumpiakin sidoksia ja samanaikaisesti tämän kanssa sulfoniryhmiä, joiden kanssa laktonien uskotaan muodostavan estereitä.

Kuten yllä mainittiin uusia ja parannettuja sementin hidastusaineita valmistetaan myös lignosulfonaattilähtöaineiden tai niiden halokarboksyylihappokondensaatio-reaktiotuotteiden reaktiolla sulfiittijäteliemen johdannaisen kanssa, joka on saatu läsnä olevien pelkistävien sokerien reagoidessa syanidin kanssa syanohydriinin muodostamiseksi, ja hydrolyysillä; ja vielä paremmin syanidin reaktiolla stökiometrisissä suhteissa laskettuna glukosipitoisuuden perusteella kaikille läsnä oleville pelkistäville sokereille, kuten klassillisen Killiani-Fischer-syanohydriinisynteesin käytössä. Tarkasteltaessa edellä olevaa syano-hydriinireaktiota käytetty sulfiittijäteliemireagenssi modifioidaan ensin lisäämällä pelkistäviä sokereita riittävä määrä, jotta siihen saataisiin pelkistävien sokereiden pitoisuudeksi n. 25 paino-%. Tästä sokeripitoisuudesta 18-20 % koostuu mieluummin pentooseista ja 20-25 % heksooseista. Reaktiosarja, joka edelleen heijastaa Killiani-syanohydriinisynteesin käyttöä, päättyy saadun syano-hydriinin hydrolyysiin vastaavaksi sokerihapoksi. Tämän reaktion tuloksena on lisähiilen liittyminen jokaiseen sokerimolekyyliin. Näin ollen saadaan lignosulfaatti, jossa pelkistävän sokerin pitoisuus, joka on yhteensä n. 25 % sen kiinteiden aineiden pitoisuudesta, konvertoidaan oleellisesti sokerihapoiksi, joiden kokonaismäärä on yli 25 % ja korkeintaan n. 32 paino-% lignosulfonaatin kuiva-ainepitoisuudesta sen pentoosi- ja heksoosisisällön konvertoituessa vastaaviksi painoväkevyyksiksi kokonaissokerihapposisällöstä, ts. n. 18-20 %:ksi 6-jäsenisiä sokerihappoja ja 20-25 %:ksi 7-jäsenisiä sokerihappoja. Hydrolyysi toteutetaan sopivasti syöttämällä syanohydriini alkaliseen vesiliuokseen, jonka pH on n. 10, n. 1 tunnin aikana 70-80°C:n lämpötilassa normaalipaineessa edellä olevan Killiani-synteesin mukaisesti.

Viimemainitun pitoisuuden on havaittu olevan erityisen tehokas aikaansaamaan toivottavan korkeaa lämpötilaa ja korkeaa painetta kestäviä hidastuslisäaineita. Todellisuudessa lignosulfonaattituote, joka on saatu reaktiosta sulfiittijäteliemen kanssa, joka puolestaan on peräisin syanohydriinireaktiosarjasta,

jossa tämä sulfiittijäteliemituote, josta käytetään jäljempänä mukavuussyistä nimitystä KELIG 32, sisältää 7-jäsenisen sokerihapon pitoisuuksia, jotka ovat selvästi yli 20 %, ts. 20-75 % tai enemmänkin läsnä olevasta kokonaissokerihappopitoisuudesta, saa aikaan erittäin toivottavia sementin hidastimia. Nämä jälkimmäiset lignosulfonaatit ovat erityisen hyödyllisiä, kun niille on suoritettu reaktio uudelleensulfonoitujen, desulfonoitujen lignosulfonaattien ja halokarboksyylihapon, erityisesti kloorietikkahapon reaktiotuotteen kanssa, joka antaa näille sementille erinomaisen termisen sementin hidastinkyvyn.

Suoritettiinpa syöttö uudelleensulfonoituun lignosulfaattiin, joka ei ole reagoinut halokarboksyylihapon kanssa tai lisättiin happokondensaation tuoteseokseen reaktio menee loppuun suhteellisen lyhyessä 0,5-1,5 tunnin ajassa ja mieluummin n. 0,5 tunnissa, kuten laktonilisäyksenkin tapauksessa ja se suoritetaan ympäristön paineessa mieluummin lämpötila-alueella n. 50-100°C ja mieluummin välillä 60-90°C. Saadun syanohydriinin hydrolyysi suoritetaan helposti standardimenetelmin.

Tässä käytettäväksi tarkoitettun reagenssijohdannaisen muodostuksessa sulfiittijäteliemi on se, joka on saatu standardi happamasta sulfiittikeittoprosessista käyttäen mieluummin lehtipuu- tai havupuumassaa. Sulfiittijäteliemi on mieluummin väkevöity keittimestä saadusta laimeasta n. 14 %:n kuiva-ainepitoisuudesta mieluummin n. 45 %:n kuiva-ainepitoisuuteen. Tämä väkevöinti varmistetaan haihduttamalla tavanomaisessa sulfiittijäteliemen haihduttimessa, esim. standardi Triple Effect Rosenblad-haihduttimessa.

Kuten yllä mainittiin reagoivina lähtöaineina käytetyt lignosulfonaatit ovat hapetetun, osittain desulfonoidun lignosulfonaatin johdannaisia, jotka on saatu hapetetussa jäteliemessä laimealla vanilliinilla hapetetusta havupuun tai, vaikkakaan ei yhtä mielellään lehtipuun sulfiittijäteliemestä hapottamalla ennen vanilliinin uuttoa orgaanisella liuottimella, kuten on esitetty US-patentissa n:o 2 491 832; ja kun suhteellisen yhtenäinen molekyylikoko on varmistettu, käsitellään desulfonoituja lignosulfonaattimolekyylejä edelleen esimerkiksi natriumbisulfiitilla ja aldehydillä, mieluummin

formaldehydillä korotetussa lämpötilassa esim. 160°C:ssa ja paineessa (1000 kPa) sulfoalkylaattiksi ja mieluummin sulfometylaattiksi US-patentissa n:o 4 069 217 kuvatulla tavalla.

Käyttäen US-patentin n:o 2 491 832 menetelmää toteutunut desulfonoitumisaste riippuu reaktioon syötetystä emäsmäärästä; toteutetun hapetuksen voimakkuudesta (so. käytetyn ilman tai hapen suhteellinen määrä, välttämällä huolellisesti sellaisia ankaria hapetusolosuhteita, jotka saattaisivat aiheuttaa demetylaatiota); noudatetuista reaktioaika- ja lämpötila-aikatauluista ja käsiteltävän lignosulfonaattia sisältävän sulfiittijäteliemen kiinteiden aineiden laimennuksesta, johon yleensä käytetään vettä (voimakkaampien laimennusolosuhteiden pyrkiessä johtamaan laajempaan desulfonointiin todennäköisesti seurauksena käytetyn hapettavan vaikutuksen aiheuttamasta reagoivien molekyylien kasvaneesta saatavuudesta).

Vaikka erittäin toivottavia osittain desulfonoituja lignosulfonaattimateriaaleja valmistetaan alkalisella hapetuksella, joka suoritetaan käyttäen sulfiittijäteliemää, joka sisältää n. 30-35 paino-% liuenneita kuiva-aineita, jäteliemissä, joita keitetään desulfonointiprosessissa, voi olla vain 14-10 % tai jopa 40 % kuiva-aineita edullisten desulfonoitujen tuotteiden saamiseksi.

Käytännössä lähes mitä tahansa alkalihydroksidiliuosta voidaan käyttää osittaisen desulfonointireaktion suorittamiseen, vaikka heikompi alkalisuus johtaa yleensä pienempään desulfonointiin. Enemmän emästä tai hydroksidia (NaOH) vaaditaan, kun sokereita ja muita sakkarideja on läsnä (ja niitä on tavallisesti läsnä muuten käsittelemättömissä sulfiittijäteliemissä) huomattavampia määriä, sakkaridien hajaantumisen aikaansaamiseksi. Tavallisesti erittäin hyvät tulokset saavutetaan, kun riittävää hydroksidiväkevyyttä ylläpidetään koko desulfonointikeiton ajan reaktiomassan pitämiseksi suhteellisen korkealla pH-alueella välillä n. 10,5-11. Esimerkiksi tyydyttävään lignosulfonaatin kuiva-aineiden ja reaktiomassassa käytetyn hydroksidin väliseen suhteeseen liittyy lignosulfonaatin vesiliuoksen

käyttö, jonka väkevyys on n. 31-32 paino-%, jonka ominaispaino on n. 1,22-1,24 ja joka sisältää liuoksessa hydroksidiväkevyyden n. 140 g NaOH/l.

Riittävät hapetusolosuhteet sulfiittijäteliemessä olevan lignosulfonaatin haluttujen desulfonointialueiden saavuttamiseksi voidaan saada aikaan syöttämällä lähes riippumatta siitä johdettaanko ilmaa vai happea keitettävän reaktiomassan läpi, n. 20-25 grammasta n. 40-50 grammaan alkuainehappea (so. O_2) jokaista 100 grammaa kohti desulfonoitavassa lignosulfonaattimateriaalissa olevaa ligniiniä. Todellisessa käytännössä usein toivotumman osittain desulfonoidun materiaalin alueen saamiseksi käytetään n. 27-35 g O_2 yhtä grammaa kohti ligniiniä.

Vaikka vaihteluita saattaa esiintyä, lämpötiloja alueella n. 140-170°C ja edullisesti n. 165°C käytetään tavallisesti kaikkein mieluummin. Luonnollisesti reaktiomassaa keitetään, kunnes haluttu desulfonointiaste (tai kun vanilliini-sivutuote on tärkeä, sen haluttu saanto) on saavutettu. Tavallisesti ja 165°C:n tasolla keittoaika on luokkaa n. 45 minuuttia; käytettävä optimaika, kuten alaan perehtyneet voivat arvioida, riippuu reaktio-olosuhteista ja kulloisestakin desulfonointiasteesta, joka halutaan saadulle osittain desulfonoidulle lignosulfonaattimateriaalille. Useimmiten on edullisinta (ellei kirjaimellisesti välttämätöntä materiaalin käsittelytarkoituksia varten) lopettaa keitto, kun jonkin verran vapaata hydroksidia vielä on jäljellä reaktiomassassa. Tällä pyritään estämään emulgoimisongelmat myöhemmin osittain desulfonoidun lignosulfonaatin talteenoton aikana. Edullisesti ja mainittua tarkoitusta varten reaktio voidaan tämän mukaisesti lopettaa, kun esim. n. 4-5 g/l vapaata NaOH:a havaitaan olevan jäljellä reaktiomassassa.

US-patentin n:o 2 491 832 menetelmän toteuttaminen tuottaa täten hapetettua jäteliöntä, joka sisältää osittain desulfonoituja, yleensä happoon liukenemattomia kemiallisesti muutettuja orgaanisia ligniiniaineita. Nämä yleensä eristetään tai vaihtoehtoisesti fraktioidaan happosaostuksella käyttäen mieluummin rikkihappoa, joka poistaa erilaiset niissä olevat lietettä tuottavat, enimmäkseen kalsiumpohjaiset aineosat.

Saostuksen jälkeen puhdistettu osittain desulfonoitu lignosulfonaattimateriaali yleensä liuotetaan hydroksidiin natriumsuolan saamiseksi.

Näin saatu osittain desulfonoitu lignosulfonaattimateriaali ei selvästikään ole aikaansaataavissa alkuperäisistä sulfiittijäteliemistä, kuten niinkutsutut "lignosulfonaatit" ("vesiliukoinen" kalsium- tai vastaava lignosulfonaattisuola tai lignosulfonihappo, jota on kuvattu esimerkiksi US-patentissa n:o 2 880 102). Päinvastoin kun osittain desulfonoidut lignosulfonaatit eristetään tavanomaisin keinoin, kuten happosaostuksella tai ultrasentrifugoinnilla, ne ovat poikkeuksellisen puhtaita materiaaleja, jotka eivät sisällä oleellisesti lainkaan sokereita tai polysakkarideja ja joissa on vain häviäviä jälkiä, jos lainkaan, yhdistynyttä rikkiä sulfiittimuodossa. Edelleen näillä lignosulfonaateilla on suhteellisen yhtenäiset ja oleellisesti muuttumattomat suhteelliset molekyylikoko-ominaisuudet samoin kuin muitakin ominaisuuksia ja selvästi erottuvia ominaisuuksia.

Vaikka sokeria ja sakkaridia sisältävä sulfiittijäteliemi on myös hyödyllinen lähtöaineena osittain desulfonoitujen lignosulfonaattien valmistukseen joista tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä hidastimina käytetyt uudelleen sulfonoidut seokset on johdettu, muulla tavoin käsiteltyjä sulfiittijäteliemiä voidaan yhtä hyvin käyttää. Näitä voivat esimerkiksi olla ne, joita on aikaisemmin käsitelty erilaisilla tavoilla ja muihin alkuperäisiin konversiotarkoituksiin, joissa sokereita ja/tai sakkarideja käytetään ja kulutetaan, kuten hiivan tai alkoholin esivalmistuksessa raa'asta sulfiittijäteliemestä, tai muulla tavoin, jotka antavat vähemmän sokeria ja/tai sakkaridia sisältävää tai sakkaridivapaata sulfiittijäteliemää.

Alkalisesti hapetetuilla, osittain desulfonoiduilla lignosulfonaateilla, jotka ovat anionisia polyelektrolyyttejä, joiden molekyyli-

69860

koot ovat tavallisesti luokkaa 1000-20 000 ja joista kyseessä olevan käytännön mukaisesti sementin hidastimina käytetyt uudelleen sulfo- noidut tuotteet saadaan, on yleensä orgaanisen sulfonirikin, so. $-SO_3$, pitoisuus, joka laskettuna rikin painoprosenttina on laajasti välillä n. $1/2 - 5$ paino-%. Edullisemmin moniin tarkoituksiin tämä rikkialue on välillä n. $1\ 3/4 - 3\ 1/4$ paino-%, vaikka melko usein on suositeltavaa, että osittain desulfonoitu lignosulfonaatti sisäl- tää n. $2,2 - 2,8$ paino-% yhdistynyttä rikkiä sulfonimuodossa.

Kaupallisesti saatava tuote "MARASPERSE CB" (TM), jota valmistaa AMERICAN CAN COMPANY, on esimerkki alkalisesti hapetetusta, hydroly- soidusta, osittain desulfonoidusta lignosulfonaattimateriaalista, joka on hyödyllinen lähtöaineena, josta voidaan johtaa tämän keksin- nön liukoiseksi tehdyistä uudelleensulfonoiduista lignosulfonaateis- ta koostuvat sementin hidastuslisäaineet.

"MARASPERSE CB"- valmisteella sen tavallisesti saatavassa muodossa on yleensä seuraavat tyypilliset analyysiparametrit ja fysikaaliset ominaispiirteet:

Tyypilliset analyysit (kosteusvapaana ja painoprosentteina):

pH - 3 % liuos	8,5 - 9,2
Kokonaisrikki S:nä, %	2,5 - 2,9
Sulfaattirikki S:nä, %	0,1 - 0,25
Sulfiittirikki S:nä, %	0 - 0,05
CaO, %	0,02- 0,05
MgO, %	jälkiä - 0,03
Na ₂ O, %	9,4 - 9,9
Pelkistäviä sokereita, %	0
OCH ₃ , %	12,4 - 12,9
Natriumlignosulfonaattia, %	99 - 99,6
Kiinteitä aineita, %	92 - 94

Ultraviolettianalyysit (K-arvo edustaa perusviivaa)

Ylä-UV:

K kiinteitä maksimissa (275 m _u)	29 - 30,5
K OCH ₃ maksimissa	225 - 250

69860

Differentiaali-UV:

Maks nm	250 - 252
K kiinteitä maksimissa	10 - 11,3
K OCH ₃ maksimissa	82 - 88
Perusviiva K kiinteitä	9,5 - 10,5
Fenoli -OH, %	1,8 - 2,1
OH/OCH ₃	0,26- 0,30

Fysikaaliset ominaisuudet

Tavallinen muoto	jauhe
Kosteuspitoisuus (maks, % H ₂ O)	8,0
Väri	musta
Irtopainotiheys (g/cm ³)	0,69 - 0,75
Liukoisuus veteen (%)	100
Liukoisuus öljyihin ja useimpiin orgaanisiin liuottimiin (%)	0
Pintajännitys, 1 % liuos (N/m)	n. 51,4 x 10 ⁻³

Vaikka tunnettuja alkalisesti hapetettuja, hydrolysoituja, osittain desulfonoituja lignosulfonaatteja, kuten "MARASPERSE CB"-tuotteita on pidetty toivottavina pinta-aktiivisina, dispergoivina ja pesuainevalmisteina, jotka ovat hyödyllisiä sementtiä hidastavina lisäaineina monissa olosuhteissa, niillä samoin kuin niiden uudelleensulfonoiduilla seuraajatuotteilla on havaittu olevan tiettyjä luontaisia rajoituksia kriittisissä porausreikien sementointisovellutuksissa ja laajaan käyttöön tällä alalla. Huomionarvoisia näistä vaikeuksista mitä tulee erityisesti osittain desulfonoituihin lignosulfonaatteihin, ovat niiden suhteellisen rajoitettu liukoisuus suolavesiliuoksiin ja niiden epätyydyttävä luotettavuus ja ennustettavuus mitä tulee geelin hallintaan ja sementin kovettumisen hidastusaikaan, kun niitä käytetään porausreikien sementtilietteissä ja -pastoissa, joihin ne on liitetty.

Uudelleensulfonoidut lignosulfonaatit, jotka on johdettu edellä mainituista osittain desulfonoiduista lignosulfonaateista, saadaan, kuten tässä esityksessä muualla on mainittu, helposti mainitun alkalisesti hapetetun, hydrolysoidun, osittain desulfonoidun lignosulfonaattilähtöaineen suoralla sulfonoinnilla tai sulfoalkyloinnilla. Tavallisesti ja vaivattomimmin tämä tehdään sopivilla sulfonointireagensseillä lähtöaineen vesiliuoksessa, edullisesti käyttäen sekoitusta reaktion aikana (jota on sitä parempi mitä voimakkaampi

se on ja voidaan toteuttaa mekaanisella sekoituksella tai hämmennyksellä tai lisäksi sen höyryn sekoitusvaikutuksella, jota puristetaan reaktiomassaan, kun höyryä käytetään kuumennukseen) missä tahansa halutussa sopivassa lämpötilassa. Yleensä reaktio voidaan suorittaa lämpötila-alueella n. 50-200°C, vaikka on tavallisesti toivottavaa ajaa vähintään kiehumislämpötilassa (esim. vähintään 100°C:ssa ja jopa 175°C:ssa) tarpeettoman pitkien reaktioaikojen välttämiseksi. Tavallisesti lämpötila luokkaa 160°C on tyydyttävä useimpiin uudelleensulfonointivaiheisiin. Reaktio toteutetaan luonnollisesti vastaavassa paineessa, ts. välillä n. 860-1400 kPa ja mieluummin n. 1000 kPa:n paineessa, kun käytetään kiehumispisteen ylittäviä lämpötiloja. Reaktioaika vaihtelee yleensä asiaan kuuluvan lämpötilan mukaan, alempien lämpötilojen vaatiessa pitempiä aikoja. Korkeammissa lämpötiloissa uudelleensulfonointi voidaan saattaa päätökseen vain n. 1/2 tunnissa, kun taas asteikon alapään lämpötilat saattavat vaatia jopa 16 tuntia tai enemmänkin reaktion loppuunsaattamiseksi. Suoritettaessa uudelleensulfonointikeitto n. 160°C:ssa se saadaan loppuunsuoritetuksi n. yhdessä tunnissa.

Mitä tahansa sopivia sulfonointireagensseja voidaan käyttää uudelleensulfonointireaktioon. Kun suoraa sulfonointia halutaan vastakohtana sulfoalkyloinnille, se voidaan edullisesti toteuttaa alkalimetallien (kuten natrium-) bisulfiitilla tai rikkidioksidilla. Sulfoalkylointi, jota usein suositellaan, suoritetaan sopivan alemman alkyyli-aldehydin ja bisulfiitin seoksilla. Itse sulfonaattiryhmä, joka kiinnitetään suorassa sulfonoinnissa, on luonnollisesti -SO₃H. Sulfoalkylaattit, joihin tavallisesti liittyy 1-3 hiiliatomin alkyyliyksiköitä, ovat rakennetta -(C_xH_{2x})-SO₃H, jossa x on tavallisesti kokonaisluku 1-3 ja kun x on yli 1, alkyyliyksikkö voi olla kiinnitykseltään lineaarinen tai, kuten todennäköisesti useimmiten on asia, sisältää lyhyen sivuketjun. Yhteisviittauksen sulfonointiin (so. SO₃H-ryhmien liittämiseen) ja sulfoalkylointiin kattaa kaava: (C_yH_{2y})-SO₃H, jossa y:llä on arvo 0-3 molemmat mukaanluettuina.

Aldehydillä, jota käytetään ainakin suunnilleen stökiometrisissä suhteissa bisulfiitin kanssa sulfoalkyloinneissa, joita suoritetaan uudelleensulfonointia varten, on yleensä rakenne: RCH:O, jossa R on vetyatomi tai 1-2 hiiliatomia sisältävä alkyyli-ryhmä. On selvää, että haluttaessa voidaan käyttää seka-aldehydireaktiosysteemejä, vaikkakaan tästä ei tavallisesti ole mitään erityistä etua. Tavalli-

sesti on erittäin toivottavaa suorittaa uudelleensulfonointi sulfo-
metylointireaktiolla käyttäen reagensseina formaldehydiä (CH_2O) ja
natriumbisulfiittia (NaHSO_3) sulfometyyli- ($-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$) kiinnitysten
aikaansaamiseksi uudelleensulfonoituihin tuotteisiin.

Kuten mainittiin suunnilleen stökiometrisiä suhteellisia määriä al-
dehydi- ja bisulfiittireagensseja käytetään uudelleensulfonointiin;
ja näitä käytetään määrät, joiden on laskettu aikaansaavan halutussa
laajuudessa tai määrin sulfonihappoyksiköitä lopullisesti saatuun
uudelleensulfonoituun tuotteeseen. Itse asiassa $\pm 20\%$:n vaihtelu
tarkoista stökiometrisistä suhteista on hyväksyttävissä. Sulfome-
tylointireaktioissa käytetyn formaldehydin määrä voi vaihdella
välillä n. 1 1/2 - 12 paino-% uudelleensulfonoitavasta desulfonoi-
dusta lähtöaineesta, kun taas bisulfiittia voidaan vastaavasti käyt-
tää n. 5-40 paino-%:n määrät. Erityisen toivottava uudelleensulfo-
metyloitu tuote, joka sisältää n. 5 1/2 paino-% rikkiä orgaanisessa
sulfonisulfonaattimuodossa, saadaan antamalla kuvaculla tavalla
"MARASPERSE CB" tuotteen tai sitä vastaavan aineen, joka tunnetaan
kauppanimellä OPCOLOG A-lignosulfonaatti, valmistaja Ontario Paper
Company, Thoreau, Ontario, Kanada, reagoida n. 15 paino-%:n kanssa
natriumbisulfiittia ja 4 1/2 paino-%:n kanssa formaldehydiä laskettu-
na "MARASPERSE CB"-tuotteen painosta, keitettyinä tunnin ajan 160°
C:ssa.

Tämän keksinnön toteutuksessa lähtöaineina käytettävät uudelleensul-
fonoidut tuotteet voivat haluttaessa sisältää minkä tahansa määrän
välillä n. 1 1/2 - 14 tai 15 paino-% rikkiä yhteensä yhdistyneessä
orgaanisessa sulfonisulfonaattimuodossa. Edullisesti tällaisen rik-
kin määrä on välillä n. 2 3/4 - 10 paino-% ja useimmiten suurempi
toivottavuus saavutetaan rikin painoprosenttimäärällä n. 4 1/2 -
6 1/2 paino-%.

Vaikka ei ole tarkoitus sitoutua mihinkään määrättyyn teoriaan, us-
kotaan että lähtöaineena käytetyssä alkalisesti hapetetussa, hydro-
lysoidussa, osittain desulfonoidussa lignosulfonaatissa (joka on
saatu noudattaen US-patentin n:o 2 491 832 menettelyjä) ovat sulfo-
nihapporyhmäkiinnittymät ainakin oleellisesti ellei pääasiassa tai
täysin ligniinimolekyylien sivuketjuissa, ja tavallisesti niissä
sivuketjun hiilissä, jotka ovat alfa-asemassa renkaaseen nähden ja
siirtyvät pois alkuperäisistä substituoinneista, jotka on tehty

ensimmäisten sulfiittikeittoprosessien aikana. Toisaalta uskotaan, että tämän keksinnön toteutuksessa valmistetut sulfonaatti- ja sulfoalkyyliyksiköt ovat oleellisesti elleivät pääasiassa tai kokonaan sijoittuneet ligniinimolekyylien aromaattisissa renkaissa orto- ja parasubstituointeihin. Näin ollen tämän keksinnön toteutuksessa hyvänä sementtilisäaineena käytetty uudelleensulfonoitu tuote on aivan ilmeisesti pohjimmiltaan erilainen ja poikkeava lignosulfonaatti verrattuna lignosulfonaattimateriaaliin, jota tavataan käytetyistä sulfiittilipeistä, joista saadaan lähtölignosulfonaatit, jotka sulfonoidaan uudelleen kyseisessä käytännössä.

Tyypillinen uudelleensulfonointireaktio tässä käytettyjen lähtöaineiden valmistamiseksi, joka liitetään viitteenä tähän esitykseen, on se jota kuvataan US-patentissa n:o 4 065 313.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävän hidastinaineen lähtöaineilla on, kuten mainittu, suhteellisen kapea ja yhtenäinen molekyylikoko vastakohtana muille lignosulfonaateille niin, että näillä lähtöaineilla on missä tahansa erikoistapauksessa n. 10-20 prosentin kokoalue (mitattuna diffuusiomenetelmällä yllä kuvatun suhteellisen molekyylikoon määrittämiseksi). Tyypilliset uudelleensulfonoidut, desulfonoidut lignosulfonaatit, jotka sopivat tämän keksinnön toteutukseen määritettynä tällä standardi diffuusiomenetelmällä, osuvat alueelle 2500-4500, tyypillisesti arvoihin 2900, 3500 ja 4200; suhteellista molekyylikokoa, jonka nämä lignosulfonaatit ylläpitävät koko sen ajanjakson, joka on varattu täydelliseen suodattimen läpäisyyn diffuusion avulla.

Kuten aikaisemmin mainittiin laajempi alue lignosulfonaattilähtöaineiden suhteellisessa molekyylikoossa on n. 1000-20 000; alue, joka on vastakohtana tavanomaisten lignosulfonaattien alueelle, joka mitattuna edellä mainitulla diffuusiomenetelmällä, osoittaa suhteellista molekyylikokoa, joka ulottuu diffuusiojakson aikana arvosta n. 1000 arvoon 100 000.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettyjä uudelleensulfonoituja, alkalisesti hapetettuja, hydrolysoituja, osittain desulfonoituja happokondensaatiolla saatuja ja/tai laktonin tai syanohydriinin kanssa reagoineita lignosulfonaattipohjaisia porausreikien sementti- (tai sementointipasta-) lisäaineita käytetään yleensä n. 0,05-3 paino-%:n määrä laskettuna saadusta seoksen kokonaispainosta. Useammin käytetty lisäainepitoisuus on n. 0,2-1,5 paino-%, kun taas usein toivotu alue on välillä n. 0,3-1 paino-%.

Kulloinkin käytettävä lisäainemäärä riippuu suuressa määrin noudattavasta sementin kovettumisaikataulusta (API-arvosteluperusteiden mukaisesti) ja lämpötilasta, joka esiintyy sementtiseoksen varsinaisen kovettumisen aikana. Tavallisesti suhteellisesti enemmän hidastinlisäainetta tarvitaan, kun kohdalle sattuvat korkeamman kovettumislämpötilan olosuhteet.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettäville lignosulfonaattilisäaineille on näin ollen luonteenomaista niiden kyky antaa sementtiseoksille, joihin ne on liitetty, erinomainen sietokyky ja kestävyys ennen aikaista kovettumista ja geelittymistä vastaan, kun ne saatetaan alttiiksi erittäin voimakkaalle suolaympäristöille, jollaisia usein tavataan monissa porausrei'issä johtuen luonnon suolavesien (merivesi mukaanluettuna) läsnäolosta niissä suotautumisen ja tihkumisen seurauksena. Niillä on myös taipumus varmistaa harvinainen ja epätavallisen tarkka ennustettavuus mitä tulee sementin kovettumisaikaan ja -luonteeseen seoksissa millä tahansa annetulla kovettumislämpötilalla, paineella ja aikataululla, ja erityisesti odottamattomasti parantunut terminen stabiilisuus.

Tuotelisäaineilla on, kuten mainittu kapea tai samansuuruinen suhteellinen molekyylikoko kuin yllä kuvatuilla uudelleensulfonoiduilla, desulfonoiduilla lähtöaineilla.

Esimerkki 1

Kaupallisesti saatava tuote MARASPERSE CBO, josta toisinaan käytetään nimeä OPCOLIC A, jota valmistaa American Can Company, muodostaa alkalisesti hapetetun, hydrolysoidun, osittain desulfonoidun lignosulfonaattimateriaalin, joka on hyödyllinen tämän keksinnön toteutuksessa. MARASPERSE CBO-tuotteella, sellaisena kuin se tavallisesti on saatavana, on yleensä seuraavat tyypilliset analyysi- ja fysikaaliset ominaispiirteet:

Tyypillinen analyysi (kosteusvapaana laskettuna)

pH-3 % liuos	8,5 - 9,5
Kokonaisriikki	1,0 - 1,5
Sulfaattiriikki S:nä, %	0,1 - 0,25
Sulfiittiriikki S:nä, %	0,05
Sulfoniriikki, S:nä, %	0,85- 1,2
CaO, %	0,02- 0,05
MgO, %	jälkiä - 0,03
Na %	6,3 - 7,5
Pelkistäviä sokereita	0
OCH ₃	12,4-13,0
Natriumlignosulfonaattia	99 -99,5

Fysikaaliset ominaispiirteet

Tavallinen muoto	jauhe
Kosteuspitoisuus (maks) %	8,0
Väri	tummanruskea - musta
Irtopainotiheys (g/cm ³)	0,69- 0,75
Liukoisuus veteen %	100
Liukoisuus öljyyn ja useimpiin orgaanisiin liuottimiin	0
Pintajännitys, l % liuos (N/m)	51,4 x 10 ⁻³

(a) Uudelleen sulfonoituja johdannaisia, jotka sisältävät n. 5,2 paino-% orgaanista sulfoniriikkiä (laskettuna seoksen painosta), joka on tarpeen tämän keksinnön toteutuksessa, valmistetaan suuren mittakaavan valmisteina sulfometyloimalla edellä mainittuja hapetettuja, hydrolysoituja, desulfonoituja lignosulfonaatteja MARASPERSE CBO, jotka on saatu menetelmällä, jota on kuvattu US-patentissa n:o 2 491 832, joka liitetään viitteenä tähän esitykseen.

Edellä mainittu lignosulfonaattilähtöaine, MARASPERSE CBO-lipeä, sulfometyloitiin seuraavan menettelyn mukaisesti, jossa seuraavia komponentteja käytetään mainittuina väkevyyksinä:

	Perusta: 100 kg lopputuotetta kg kuiva-ainetta	Perusta: noin 22700 l painosta			
		litraa	kg nestettä	Kuiva- ainetta kg/l	Kuiva- ainetta kg
Marasperse CB O-lipeä	71,29	21 800	24 270	0,30	6540
Natriumhydroksidi	2,97	400	590	0,68	270
Formaldehydi, (molek. paino 38)	6,68	1 530	1 660	0,40	610
Natriumbisulfiitti (molek.paino 104)	22,28	-	2 040	-	2040
Yhteensä	103,22	24 330	28 560	0,39	9470
Lopullinen tuote	100	16 090	20 380	0,57	9170

Lignosulfonaattilähtöaineeseen lisättiin NaOH:a pH-arvoon $10,5 \pm 0,2$ saakka; 9 % formaldehydiä laskettuna lipeästä ja NaOH:n kokonaiskuiva-ainemäärästä; ja hitaasti samalla sekoittaen 30 % natriumbisulfiittia laskettuna lipeästä ja NaOH:n kokonaiskuiva-ainemäärästä. Sekoitusta jatkettiin 30 minuuttia; ja reaktioseosta keitettiin kolme tuntia 170°C :ssa 690 kPa:n paineessa.

(b) Näin saatuun sulfometyloituun tuotteeseen lisättiin hitaasti samalla sekoittaen 10 paino-% kloorietikkahappoa laskettuna sulfometyloidun tuotteen kuiva-aineesta, n. 77°C :ssa. Sekoitusta ja lämmitystä käytettiin 20 minuutin ajan, minkä jälkeen 11 % NaOH laskettuna sulfometyloidun lähtöaineen kuiva-aineista, lisättiin. Reaktioseos lämmitettiin 90°C :en ja sen annettiin reagoida vielä 5 tunnin ajan tässä lämpötilassa.

(c) Glukono- δ -laktonia 14 prosentin pitoisuudeksi laskettuna sulfometyloiduista lähtöaineista, lisättiin reaktioseokseen ja reaktiota jatkettiin 30 minuutin ajan $80-85^{\circ}\text{C}$:ssa.

(d) Valmistettiin keksinnön tuote, johon lisättiin NaOH:a riittävästi pH-arvon 9,0-9,5 saavuttamiseksi. Tuote spray-kuivattiin 48-50 prosentin kuiva-ainepitoisuuteen (ja oli erittäin juokseva kuuma-na) jauheen saamiseksi tai siitä valmistetaan neste lisäämällä vettä tuotteen aikaansaamiseksi, jonka kuiva-ainepitoisuus on 40 %.

Esimerkki 2

Sulfometyloidun tuotteen natriumsuolan vesiliuosta (1111 g) joka oli valmistettu esimerkissä 1 (a) kuvatulla tavalla ja joka sisälsi 500 g kuiva-ainetta, säädettiin vesiliuoksessa 40 %:n kuiva-ainepitoisuu-

teen. Mekaanisesti sekoitettu systeemi lämmitettiin 80°C:en ja sitä käsiteltiin 20 g:lla natriumhydroksidia (50 %) ja 50 g:lla kloorietikkahappoa. Reaktion annettiin mennä loppuun 5 tunnin aikana 80-90°C:ssa. Saadun kloorietikkahapporeaktiotuotteen pH oli 8,2 ja siinä oli 42,4 % kuiva-aineita.

Jako-osan (353,8 g) uudelleensulfonoidun lignosulfonaatin ja monokloorietikkahapon reaktiotuotteen vesiliuoksesta, joka tuote tunnetaan nimellä MARASPERSE CBO S-5CAA, valmistettua 42,4 paino-%:n (150 g) kuivapainepitoisuuteen, annettiin reagoida edelleen 7,5 paino-%:n kanssa glukono-delta-laktonia (11,25 g) laskettuna kuiva-aineista mekaanisesti sekoitetussa laitteessa. Reaktioväliaineen lämpötilaa pidettiin vähintään 60°C:ssa ainakin 30 minuuttia.

Saatu tuotteen 365,05 gramman saalis vesiliuoksena sisälsi 44,17 paino-% kuiva-aineita, jossa kiinteät aineet (161,25 g) muodosti, kuten esimerkissä 1 delta-glukonolaktonin ja kloorietikkahapon sulfometyloidun reaktiotuotteen natriumsuola. Lopullinen tuote laimennettiin 40 paino-%:n kuiva-ainepitoisuuteen ja sille annettiin nimi MARASPERSE CBO S-5CAA-laktoni arviointikokeita varten.

Esimerkki 3

Toisen tasajakeen (353,8 g) sen reaktiotuotteen vesiliuoksesta, joka tunnetaan nimellä MARASPERSE CBO S-5CAA-lignosulfonaatti ja joka on valmistettu kuten esimerkissä 2 (ennen reaktiota δ -laktonin kanssa) 42,4 paino-%:n (150 g) kuiva-ainepitoisuuteen, annettiin edelleen reagoida 15 paino-%:n kanssa KELIG 32-tuotetta laskettuna MARASPERSE CBO S-5CAA-kuiva-aineista. KELIG 32, vesiliuos (39,8 g) lisättiin 56,4 paino-%:n (22,5 g) kuiva-ainepitoisuutena MARASPERSE CBO S-5CAA-tuotteeseen mekaanisesti sekoitetussa laitteessa. Reaktioväliaineen lämpötila pidettiin vähintään 60°C:ssa ainakin 30 minuuttia.

Saatu tuotteen 393,6 gramman saalis vesiliuoksena sisälsi 43,83 paino-% kuiva-aineita, jossa kiinteät aineet (172,5 g) muodosti KELIG 32- ja MARASPERSE CBO S-5CAA-valmisteen kemiallisen reaktiotuotteen natriumsuola. Lopullinen vesiliuos laimennettiin 40 paino-%:n kuiva-ainepitoisuuteen ja sille annettiin nimi MARASPERSE CBO S-5CAA KELIG arviointikokeita varten.

Esimerkki 4

Edellä olevien esimerkkien 1, 2 ja 3 näytteet testattiin suolansie-

tokyvyn suhteen, joka on tuotteiden käyttökelpoisuuden mitta öljyn-porausreiän sementin hidastimessa, kun toimitaan voimakkaissa suolaliuoksissa, kuten Pohjanmeren vedessä. Koeliuos oli vesipitoinen systeemi, joka jäljittely "Pohjanmeren vettä" ja sisälsi 30 g/l natriumkloridia, 1,16 g/l kalsiumkloridia ja 5,54 g/l magnesiumkloridia (joka merkitsi näiden suolojen liuennutta kokonaispitoisuutta 36,70 g/l).

Noin 0,50 g kuiva-aineita 40 paino-%:sena vesiliuoksena esimerkin 2 ja 3 lignosulfonaattipohjaisia tuotteita, samoin kuin sulfometyloimatonta MARASPERSE CBO-tuotetta, sulfometyloitua MARASPERSE CBO S-5-tuotetta ja sulfometyloitua, kloorietikkahapon kanssa reagoinutta välituotetta, MARASPERSE CBO S-5CAA, asetettiin 50 millilitraan (ml) Pohjanmeren vettä 60 ml:n tölkkeihin, joita ravisteltiin 1 tunti mekaanisesti. 10 ml:n tasajakeita kutakin näytettä sentrifugoitiin De Laval-sentrifugilla 20 000 kierroksella minuutissa 2 minuutin ajan. Lietteiden tilavuusprosentti reskisteröitiin ja esitetään seuraavassa taulukossa.

<u>Näyte</u>	<u>Lietteiden tilavuus-% "Pohjanmeren vedessä" (37 g/l)</u>
MARASPERSE CBO (Opcolig A)	2,0
MARASPERSE CBO S-5 CAA	0,02
MARASPERSE CBO S-5 CAA laktoni (esimerkeistä 1 ja 2)	0,02
MARASPERSE CBO S-5 CAA KELIG	0,019

Kaikissa tapauksissa kaikki tuotteet osoittivat uudelleensulfonoinnin tai sulfometyloinnin jälkeen erinomaista suolansietokykyä alkuperäisyhdisteeseen ja lähtöaineeseen MARASPERSE CBO (Opcolig A) nähden.

On selvää, että käytettyjä termejä ja ilmaisuja on käytetty kuvaavina eikä rajoittavina termeinä. Näiden termien ja ilmaisujen käytössä ei ole tarkoituksena sulkea pois esitettyjen ja kuvattujen piirteiden tai niiden osien vastaavuuksia ja todetaan, että erilaiset muunnokset ovat mahdollisia patentoitavaksi vaaditun keksinnön suoja-
piirissä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä sellaisen vyöhykkeen tiivistämiseksi, joka on geologiseen maanalaiseen muodostumaan tunkeutuvan porausreiän ympärillä ruiskuttamalla siihen sementointitarkoituksessa hydraulista sementtiseosta, joka sisältää n. 0,05-3 paino-% saadun seoksen painosta laskettuna hidastusaineseosta, joka muodostuu lignosulfonaatista tai sen alkalimetallijohdannaisesta, joka on saatu sulfiittijäteliemestä, jolle on suoritettu alkalinen hapetus, hydrolyysi ja osittainen desulfonointi ja sen jälkeen uudelleensulfonointi, t u n n e t t u siitä, että uudelleensulfonoidun lignosulfaatin on sen jälkeen annettu reagoida:
 - (a) halokarboksyylihapon kanssa;
 - (b) halokarboksyylihapon ja hydroksisubstituoidun laktonin kanssa;
 - (c) edellä mainitun hydroksisubstituoidun laktonin kanssa;
 - (d) halokarboksyylihapon ja sen jälkeen sen sokerihappoa sisältävän sulfiittijäteliemen johdannaisen kanssa, joka on saatu sulfiittijäteliemen reaktiolla syanidin kanssa, jota seuraa saadun reaktiotuotteen hydrolyysi, tai
 - (e) sanotun sokerihappoa sisältävän sulfiittijäteliemen johdannaisen kanssa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että uudelleensulfonoidun lignosulfonaatin on annettu reagoida halokarboksyylihapon kanssa.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että uudelleensulfonoidun lignosulfonaatin on annettu reagoida halokarboksyylihapon ja hydroksisubstituoidun laktonin kanssa.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että uudelleensulfonoidun lignosulfonaatin on annettu reagoida hydroksisubstituoidun laktonin kanssa.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että uudelleensulfonoidun lignosulfonaatin on annettu

reagoida halokarboksyylihapon ja sen jälkeen sen sokerihappoa sisältävän sulfiittijäteliemen johdannaisen kanssa, joka on saatu sulfiittijäteliemen reaktiolla syanidin kanssa, jota seuraa saadun reaktiotuotteen hydrolyysi.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että uudelleensulfonoidun lignosulfonaatin on annettu reagoida sokerihappoa sisältävän sulfiittijäteliemen johdannaisen kanssa.

Patentkrav

1. Förfarande för tätning av en zon kring ett borrhål, som genomtränger i en geologisk, underjordisk formation, genom att däri, för cementeringsändamål inspruta en hydraulisk cementblandning omfattande ca 0,05-3 vikt-% räknat på den erhållna blandningens vikt av en retarderingsmedelskomposition omfattande ett lignosulfonat eller ett alkalimetallderivat därav härlett från sulfitavlut, som utsatts för alkalisk oxidation, hydrolys och partiell desulfonering med efterföljande resulfonyering, k ä n n e t e c k n a t av att det resulfonyerade lignosulfonatet därefter har omsatts med:

- (a) en halokarboxylsyra;
- (b) en halokarboxylsyra och en hydroxisubstituerad lakton;
- (c) ovannämnda hydroxisubstituerade lakton;
- (d) en halokarboxylsyra och därefter med ett derivat av en sockersyra innehållande sulfitavlut erhållet genom omsättning av sulfitavluten med en cyanid med därpå följande hydrolysering av den erhållna reaktionsprodukten; eller
- (e) nämnda derivat av den sockersyra innehållande sulfitavluten.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att det resulfonyerade lignosulfonatet omsatts med en halokarboxylsyra.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att det resulfonyerade lignosulfonatet omsatts med en halokarboxylsyra och en hydroxisubstituerad lakton.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att det resulfonyerade lignosulfonyatet omsatts med en hydroxi-substituerad lakton.

5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att det resulfonyerade lignosulfatet omsatts med en halokarboxylsyra och därefter med ett derivat av en sockersyra innehållande sulfitavlut erhållet genom omsättning av sulfitavluten med en cyanid med därpå följande hydrolysering av den erhållna reaktionsprodukten.

6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att det resulfonyerade lignosulfonyatet omsatts med ett derivat av en sockersyrahaltig sulfitavlut.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 62 675 (C 08 H 5/02).