(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 111356667 B
(45)授权公告日 2024.10.11

(21)申请号 201980005732.0
(22)申请日 2019.02.04
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111356667 A
(43)申请公布日 2020.06.30
(30)优先权数据
2018-029581 2018.02.22 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.05.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/003766 2019.02.04
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/163490 JA 2019.08.29
(73)专利权人 电化株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 山下明宏 渡边浩佑
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
专利代理师 杨宏军
(51)Int.Cl.
C04B 24/26(2006.01)
C09K 8/487(2006.01)
(56)对比文件
CN 101687952 A,2010.03.31
CA 3023838 A1,2017.11.16
JP 2003221267 A,2003.08.05
JP 2016079308 A,2016.05.16
审查员 赵楠

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

油井水泥用添加剂及使用该油井水泥用添加剂的水泥浆料

(57)摘要

本发明提供降滤失性能良好的、含有乙烯醇系聚合物的油井水泥用添加剂。油井水泥用添加剂,其含有乙烯醇系聚合物,所述乙烯醇系聚合物为乙烯酯系单体与多官能性单体的共聚物的皂化物,皂化度为70～95摩尔%,并且粘度平均聚合度为1000～10000。

CN 111356667 B

1.油井水泥用添加剂,其含有乙烯醇系聚合物,所述乙烯醇系聚合物为乙烯酯系单体与异氰脲酸三烯丙酯的共聚物的皂化物,皂化度为70～95摩尔%,并且粘度平均聚合度为2000～10000,

就所述乙烯醇系聚合物的粒度而言,75μm以下为30质量%以下,500μm以上为10质量%以下。

2.如权利要求1所述的油井水泥用添加剂,其中,所述乙烯醇系聚合物中的来自异氰脲酸三烯丙酯的结构单元相对于来自乙烯酯系单体的结构单元100摩尔%而言,为0.001～1.0摩尔%。

3.如权利要求1或2所述的油井水泥用添加剂,其中,就所述乙烯醇系聚合物的粒度而言,75μm以下为25质量%以下,500μm以上为8质量%以下。

4.水泥浆料,其含有0.01～30%bwoc的权利要求1～3中任一项所述的油井水泥用添加剂。

油井水泥用添加剂及使用该油井水泥用添加剂的水泥浆料

技术领域

[0001] 本发明涉及含有乙烯醇系聚合物的油井水泥用添加剂及使用该油井水泥添加剂的水泥浆料。

背景技术

[0002] 就将油井、气井、地热发电用的蒸气井等粘固时使用的油井水泥而言,为了保护钢管(壳体)而被填充于钢管与坑井的间隙中。通常,将因注入时的高压及地热而从水泥浆料中丧失所含有的水分的情况称为“滤失”。由于水泥浆料的流动性及固化后的强度会因滤失而受损,因此水泥浆料中通常添加降滤失剂。

[0003] 作为降滤失剂的一例,已知使用聚乙烯醇(以下,也称为PVA。)。近年来,尤其是页岩气坑井逐渐挖掘得更深,因而压力、温度条件变得更严苛,降滤失剂的添加量也相应地增加。

[0004] 但是,因水泥浆料的增粘而会导致流动性降低、成本上升,因此要求提高降滤失剂的降滤失性能。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开2007/146348号

[0008] 专利文献2:日本特开2015-196733号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 专利文献1、2中,有与用于降滤失剂的PVA相关的记载。然而,这些含有PVA的降滤失剂尚未实现在高温高压下注入的水泥浆料所要求的降滤失性能。

[0011] 因此,本发明的主要目的在于提供降滤失性能良好的、含有乙烯醇系聚合物的油井水泥用添加剂。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 即,本发明提供油井水泥用添加剂,其含有乙烯醇系聚合物,所述乙烯醇系聚合物为乙烯酯系单体与多官能性单体的共聚物的皂化物,皂化度为70～95摩尔%,并且粘度平均聚合度为1000～10000。

[0014] 上述多官能性单体可以具有羰基或酰胺基。

[0015] 上述多官能性单体可以为异氰脲酸三烯丙酯。

[0016] 上述乙烯醇系聚合物中的来自多官能性单体的结构单元相对于来自乙烯酯系单体的结构单元100摩尔%而言,可以为0.001～1.0摩尔%。

[0017] 就上述乙烯醇系聚合物的粒度而言,可以是75μm以下为30质量%以下,500μm以上为10质量%以下。

[0018] 另外,本发明提供含有0.01～30%bwoc的上述油井水泥用添加剂的水泥浆料。

[0019] 发明的效果

[0020] 根据本发明,可提供降滤失性能良好的、含有乙烯醇系聚合物的油井水泥用添加剂。

具体实施方式

[0021] 以下,对用于实施本发明的方式详细地进行说明。需要说明的是,本发明并不限定于以下说明的实施方式。

[0022] 本发明的一个实施方式涉及的油井水泥用添加剂适合作为将油井、气井、地热发电用的蒸气井等粘固时使用的油井水泥的添加剂。本实施方式的油井水泥用添加剂含有乙烯醇系聚合物,所述乙烯醇系聚合物是将乙烯酯系单体与多官能性单体共聚、并且控制了皂化度及粘度平均聚合度而得到的。

[0023] 坑井挖掘时进行的粘固是向已挖掘的坑井与插入至该坑井中的钢管的间隙注入水泥的操作。作为粘固的方法,广泛采用下述方法:将水泥及各种添加剂以干燥状态混合,然后,一边利用高压水制成浆料一边进行泵注入。添加剂中,若使用乙烯醇系聚合物作为降滤失剂,则能够减少在粘固期间从水泥浆料中丧失所含有的水分的情况(即,降低滤失),维持水泥浆料的流动性。滤失大的情况下,水泥浆料会丧失流动性而难以进行充分的粘固。

[0024] 需要说明的是,滤失(Fluid Loss)是由美国石油学会(American Petroleum Institute,API)所定义的油井水泥的物性。在固井水泥试验的推荐实施规程、API推荐实施规程10B-2,2013年4月(Recommended Practice for Testing Well Cements,API Recommended Practice 10B-2,April 2013)中记载了滤失的试验方法。

[0025] 本实施方式的油井水泥用添加剂中使用的乙烯醇系聚合物为将乙烯酯系单体与多官能性单体的共聚物皂化而得到的聚合物,皂化度为70～95摩尔%,并且粘度平均聚合度为1000～10000。优选还对该乙烯醇系聚合物的粒度进行控制。

[0026] 在不损害本发明的效果的范围内,乙烯酯系单体与多官能性单体的共聚物中还可以共聚有能够与乙烯酯系单体及多官能性单体共聚的除乙烯酯系单体以外的单体。

[0027] 作为乙烯酯系单体,例如,可以为乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯等,也可以为它们的混合物。从聚合的容易度的观点考虑,作为乙烯酯系单体,优选乙酸乙烯酯。

[0028] 作为能够与乙烯酯系单体共聚的除乙烯酯系单体以外的单体,例如,可举出乙烯、丙烯等α-烯烃单体;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等(甲基)丙烯酸烷基酯单体;(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺等不饱和酰胺单体;(甲基)丙烯酸、丁烯酸、马来酸、衣康酸、富马酸等不饱和羧酸单体;不饱和羧酸的烷基(甲基、乙基、丙基等)酯单体;马来酸酐等不饱和羧酸的酐;不饱和羧酸的与钠、钾、铵等的盐;烯丙基缩水甘油醚、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等含有缩水甘油基的单体;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸等含有磺酸基的单体或其盐;甲基丙烯酸(酸式磷酰氧基)乙酯、甲基丙烯酸(酸式磷酰氧基)丙酯等含有磷酸基的单体;烷基乙烯醚单体;等等。

[0029] 作为可与乙烯酯系单体共聚的多官能性单体,没有特别限定,可以使用在分子内具有2个以上聚合性不饱和键的化合物。例如,丙二醇二乙烯醚、丁二醇二乙烯醚、乙二醇二乙烯醚、二乙二醇二乙烯醚、三乙二醇二乙烯醚、聚乙二醇二乙烯醚、丙二醇二乙烯醚、聚丙

二醇二乙烯醚等二乙烯醚;二乙烯基磺酸化合物;等等。

[0030] 另外,作为可与乙烯酯系单体共聚的多官能性单体,还有戊二烯、己二烯、庚二烯、辛二烯、壬二烯、癸二烯等二烯化合物;丙三醇二烯丙基醚、二乙二醇二烯丙基醚、乙二醇二烯丙基醚、三乙二醇二烯丙基醚、聚乙二醇二烯丙基醚、三羟甲基丙烷二烯丙基醚、季戊四醇二烯丙基醚等二烯丙基醚化合物;甲基丙烯酸烯丙酯、丙三醇三烯丙基醚、三羟甲基丙烷三烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚等三烯丙基醚化合物;季戊四醇四烯丙基醚等四烯丙基醚化合物;邻苯二甲酸二烯丙酯、马来酸二烯丙酯、衣康酸二烯丙酯、对苯二甲酸二烯丙酯、己二酸二烯丙酯等含有烯丙酯基的单体;二烯丙胺、二烯丙基甲胺等二烯丙胺化合物、三烯丙胺等含有烯丙基氨基的单体;二烯丙基二甲基氯化铵等二烯丙基铵盐这样的含有烯丙基铵基的单体;异氰脲酸三烯丙酯、1,3-二烯丙基脲、磷酸三烯丙酯、二烯丙基二硫醚等含有两个以上烯丙基的单体;等等。

[0031] 此外,作为可与乙烯酯系单体共聚的多官能性单体,也可举出:乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯等具有(甲基)丙烯酸的单体;N,N'-亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、N,N'-亚乙基双(甲基)丙烯酰胺等具有(甲基)丙烯酰胺的单体;二乙烯基苯、三乙烯基苯;等等。

[0032] 这些多官能性单体中,从与乙烯酯系单体的反应性的观点考虑,优选使用在分子内具有羰基或酰胺基的异氰脲酸三烯丙酯或甲基丙烯酸烯丙酯,尤其从在皂化反应中不易分解等的观点考虑,优选使用异氰脲酸三烯丙酯。

[0033] 乙烯醇系聚合物中的多官能性单体的共聚量、即乙烯醇系聚合物中的来自多官能性单体的结构单元相对于乙烯醇系聚合物中的来自乙烯酯系单体的结构单元100摩尔%而言,优选为0.001~1.0摩尔%。来自多官能性单体的结构单元更优选为0.005~0.5摩尔%,进一步优选为0.01~0.2摩尔%。多官能性单体的共聚量为0.001摩尔%以上时,可更充分地发挥降滤失效果。为1.0摩尔%以下时,乙烯醇系聚合物不易形成过度的交联结构,除降滤失效果外,操作性也变得更加良好。

[0034] 多官能性单体的共聚量可以使用^{13}C-NMR算出。作为一例,对多官能性单体为异氰脲酸三烯丙酯时的共聚量的计算步骤进行说明。

[0035] 用甲醇对与异氰脲酸三烯丙酯共聚而得到的乙烯醇系聚合物进行充分地清洗,于90℃风干1小时,然后,使其溶解于重水中,制作浓度为10质量%的溶液。

[0036] 针对得到的溶液,使用500MHz的^{13}C-NMR(Bruker公司的"AV-III HD 500"),在测定温度为80℃、累积次数为20000、DCH冷冻探针的条件下,得到^{13}C-NMR光谱。

[0037] 根据得到的光谱,将与异氰脲酸三烯丙酯共聚而得到的乙烯醇系聚合物中的主链的不与羟基相邻的亚甲基的峰(30~50ppm)的积分值设为b,将来自异氰脲酸三烯丙酯的羰基的峰(150~155ppm)的积分值设为a,根据以下的式(1),算出与异氰脲酸三烯丙酯共聚而得到的乙烯醇系聚合物中的异氰脲酸三烯丙酯的共聚量X(摩尔%)。

[0038] $X=((1/3)a/b)\times100$ • • • (1)

[0039] 作为乙烯酯系单体及多官能性单体的聚合方法,没有特别限定,可以使用溶液聚合、悬浮聚合、本体聚合等已知的聚合方法。从操作容易、可以与作为后续工序的皂化反应使用共同的溶剂的方面考虑,优选利用在醇中进行的溶液聚合方法。作为醇,特别优选使用甲醇。

[0040] 本实施方式中使用的乙烯醇系聚合物的皂化度为70～95摩尔%。皂化度小于70摩尔%时,残留的乙酰基的疏水性强,皂化度大于95摩尔%时,乙烯醇系聚合物的分子间的氢键过强,因此在任一情况下与水的亲和力均降低,结果,降滤失效果变得不充分。

[0041] 从降滤失效果的观点考虑,皂化度优选为75～90摩尔%。

[0042] 需要说明的是,本说明书中的"皂化度"表示通过按照日本工业标准的JIS K6726"3.5皂化度"进行测定而算出的值。

[0043] 皂化反应通过下述方式进行:使乙烯酯系单体与多官能性单体的共聚物溶解于醇,加入碱催化剂或酸催化剂。作为醇,可示例甲醇、乙醇、丁醇等。如前文所述,特别优选使用甲醇。

[0044] 醇中的乙烯酯系聚合物的浓度以固态成分浓度计优选为5～80%。作为碱催化剂,例如,可以使用氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠、乙醇钠、甲醇钾等碱金属的氢氧化物、醇盐等碱催化剂。作为酸催化剂,例如,可以使用盐酸、硫酸等无机酸水溶液、对甲苯磺酸等有机酸。就这些催化剂的使用量而言,优选相对于来自乙烯酯系单体的结构单元而言为0.1～100毫摩尔当量。皂化时的反应温度优选在10～70℃的范围内,更优选在30～50℃的范围内。反应时间优选为1～10小时。

[0045] 乙烯醇系聚合物的粘度平均聚合度为1000～10000,优选为1500～6000,更优选为2000～5000。粘度平均聚合度过低时,降滤失效果变得不充分,过高时,水泥浆料变为高粘度而导致流动性降低。

[0046] "粘度平均聚合度"为由以离子交换水作为溶剂且利用奥斯特瓦尔德粘度计于30℃进行测定时的极限粘度[η](g/dL)、通过下述式(2)算出的值。

[0047] $\log(P)=1.613\times\log([\eta]\times104/8.29)$ ・・・(2)

[0048] 此处,P表示粘度平均聚合度。

[0049] 就乙烯醇系聚合物的粒度而言,优选75μm以下为30质量%以下,更优选为25质量%以下,进一步优选为15质量%以下。通过对乙烯醇系聚合物的粒度以75μm以下成为30质量%以下的方式进行调节,从而使得水泥浆料中的乙烯醇系聚合物的溶解速度不会过快,能够抑制降滤失性能的变差。

[0050] 另外,就乙烯醇系聚合物的粒度而言,优选500μm以上为10质量%以下,更优选为8质量%以下,进一步优选为5质量%以下。通过对乙烯醇系聚合物的粒度以500μm以上成为10质量%以下的方式进行调节,从而在水泥固化时不易发生乙烯醇系聚合物成为缺陷部分而使水泥固化物的强度降低的问题。

[0051] 本发明的一个实施方式涉及的水泥浆料的特征在于,含有特定量的上述油井水泥用添加剂。

[0052] 乙烯醇系聚合物向水泥浆料的添加方法没有特别限定,可以利用预先与干燥水泥组合物混合的方法、在制成水泥浆料时进行混合的方法等常规方法。

[0053] 水泥浆料中的乙烯醇系聚合物的含量为0.01～30%bwoc,优选为0.05～10%

bwoc,更优选为0.1～5％bwoc。需要说明的是,“水泥重量基准”(bwoc)这样的术语是指仅以水泥的固态成分为基准的、在水泥组合物中添加的干燥形态的添加剂的重量。

[0054] 实施例

[0055] 以下,基于实施例来具体地说明本发明,但本发明并不限定于此。需要说明的是,只要没有特别说明,“份”及“％”是指“质量份”及“质量％”。

[0056] <乙烯醇系聚合物的制备>

[0057] 实施例1

[0058] 向具备回流冷凝器、滴液漏斗、搅拌机的聚合罐中,装入乙酸乙烯酯100质量份、异氰脲酸三烯丙酯0.01质量份、甲醇17.0质量份、及Peroyl NPP(日本油脂公司)0.07质量份,一边在氮气流下搅拌一边于沸点下进行5小时聚合。在乙酸乙烯酯的转化率达到50％时终止聚合,利用常规方法将未反应的乙酸乙烯酯除去至聚合体系外。得到粘度平均聚合度为5900的乙酸乙烯酯系聚合物的甲醇溶液。

[0059] 向上文中得到的乙酸乙烯酯系聚合物的甲醇溶液中,添加氢氧化钠的甲醇溶液(相对于来自乙酸乙烯酯的结构单元而言,以氢氧化钠换算,为0.007摩尔),于45℃进行90分钟皂化反应。将得到的反应溶液加热干燥,得到皂化度为80.0摩尔％的实施例1涉及的乙烯醇系聚合物。

[0060] 用粉碎机将经干燥的乙烯醇系聚合物进行一次粉碎后,使用网眼为500μm的筛进行筛分。再次用粉碎机将筛上品进行粉碎,与之前的筛下品充分混合。得到粒度被调节成500μm以上为0％、75μm以下为12.0％的乙烯醇系聚合物。

[0061] 需要说明的是,通过预试验来事先确认一次粉碎中500μm以上的粒子比率成为30％以下为止的时间、及筛上品的再粉碎中500μm以上的粒子比率成为5％以下为止的大致时间。实施例中,基于通过预试验所确认的各时间来进行粉碎。

[0062] 实施例2

[0063] 使用实施例1中得到的乙酸乙烯酯系聚合物的甲醇溶液,并使乙烯醇系聚合物的皂化度变更为88.2摩尔％,除此以外,与实施例1同样地操作,得到乙烯醇系聚合物。

[0064] 对于经干燥的乙烯醇系聚合物而言,与实施例1同样地,用粉碎机来调节粒度,使粒度成为500μm以上为0.2％、75μm以下为8.5％。

[0065] 实施例3

[0066] 向具备回流冷凝器、滴液漏斗、搅拌机的聚合罐中,装入乙酸乙烯酯100质量份、异氰脲酸三烯丙酯0.036质量份、甲醇22.1质量份、及Peroyl NPP(日本油脂公司)0.06质量份,一边在氮气流下搅拌一边于沸点下进行5小时聚合。在乙酸乙烯酯的转化率达到50％时终止聚合,利用常规方法将未反应的乙酸乙烯酯除去至聚合体系外。得到粘度平均聚合度为4600的乙酸乙烯酯系聚合物的甲醇溶液。

[0067] 向上文中得到的乙酸乙烯酯系聚合物的甲醇溶液中,添加氢氧化钠的甲醇溶液(相对于来自乙酸乙烯酯的结构单元而言,以氢氧化钠换算,为0.007摩尔),于45℃进行90分钟皂化反应。将得到的反应溶液加热干燥,得到皂化度为79.7摩尔％的实施例3涉及的乙烯醇系聚合物。

[0068] 对于经干燥的乙烯醇系聚合物而言,与实施例1同样地,用粉碎机来调节粒度,得到粒度成为500μm以上为0.1％、75μm以下为9.8％的乙烯醇系聚合物。

[0069] 实施例4

[0070] 使用实施例3中得到的乙酸乙烯酯系聚合物的甲醇溶液,与实施例3同样地操作,得到乙烯醇系聚合物。

[0071] 用粉碎机将经干燥的乙烯醇系聚合物进行一次粉碎,然后,使用网眼为500μm的筛进行筛分。再次用粉碎机将筛上品进行粉碎,与之前的筛下品充分混合。得到粒度被调节成500μm以上为0.1%、75μm以下为32.2%的乙烯醇系聚合物。

[0072] 实施例5

[0073] 使用实施例3中得到的乙酸乙烯酯系聚合物的甲醇溶液,将乙烯醇系聚合物的皂化度变更为87.6%,除此以外,与实施例3同样地操作,得到乙烯醇系聚合物。

[0074] 实施例6

[0075] 向具备回流冷凝器、滴液漏斗、搅拌机的聚合罐中,装入乙酸乙烯酯100质量份、甲基丙烯酸烯丙酯0.013质量份、甲醇22.1质量份、及Peroyl NPP(日本油脂公司)0.04质量份,一边在氮气流下进行搅拌一边在沸点下进行5小时聚合。在乙酸乙烯酯的转化率达到56%时终止聚合,利用常规方法将未反应的乙酸乙烯酯除去至聚合体系外。得到粘度平均聚合度为3900的乙酸乙烯酯系聚合物的甲醇溶液。

[0076] 向上文中得到的乙酸乙烯酯系聚合物的甲醇溶液中,添加氢氧化钠的甲醇溶液(相对于来自乙酸乙烯酯的结构单元而言,以氢氧化钠换算,为0.007摩尔),于45℃进行90分钟皂化反应。将得到的反应溶液加热干燥,得到皂化度为80.1摩尔%的实施例6涉及的乙烯醇系聚合物。

[0077] 对于经干燥的乙烯醇系聚合物而言,与实施例1同样地,用粉碎机来调节粒度,使粒度成为500μm以上为0%、75μm以下为9.9%。

[0078] 比较例1～4

[0079] 将未添加PVA的情况作为比较例1。需要说明的是,比较例1进行了滤失的测定。

[0080] 除了从实施例1中去掉多官能性单体以外,与实施例1同样地操作,得到比较例2涉及的PVA。

[0081] 使用实施例1中得到的乙酸乙烯酯系聚合物的甲醇溶液,将乙烯醇系聚合物的皂化度变更为99摩尔%,除此以外,与实施例1同样地操作,得到比较例3涉及的乙烯醇系聚合物。

[0082] 去掉多官能性单体,并且将甲醇装入量减少至5.0份,除此以外,与实施例1同样地操作,得到比较例4涉及的PVA。

[0083] <乙烯醇系聚合物的粘度平均聚合度的计算>

[0084] 针对上文中得到的实施例1～6及比较例2～4涉及的乙烯醇系聚合物,测定极限粘度[η](g/dL),使用上述式(2),算出粘度平均聚合度。

[0085] <乙烯醇系聚合物的多官能性单体共聚量>

[0086] 针对上文中得到的实施例1～5涉及的乙烯醇系聚合物,利用下述方法算出多官能性单体的共聚量。

[0087] 用甲醇将与异氰脲酸三烯丙酯共聚而得到的乙烯醇系聚合物充分清洗,于90℃风干1小时,然后,使其溶解于重水,制作浓度为10质量%的溶液。

[0088] 针对得到的溶液,使用500MHz的^{13}C-NMR(Bruker公司的“AV-III HD 500”),在测定

温度为80℃、累积次数为20000、DCH冷冻探针的条件下,得到^{13}C-NMR光谱。

[0089] 根据得到的光谱,将乙烯醇系聚合物中的主链的不与羟基相邻的亚甲基的峰(30～50ppm)的积分值设为b,将来自异氰脲酸三烯丙酯的羰基的峰(150～155ppm)的积分值设为a,根据以下的式(1),算出与异氰脲酸三烯丙酯共聚而得到的乙烯醇系聚合物中的异氰脲酸三烯丙酯的共聚量X(摩尔%)。

[0090] X＝((1/3)a/b)×100・・・(1)

[0091] 〈滤失的测定〉

[0092] 就得到的各实施例及比较例3的乙烯醇系聚合物以及比较例1、2及4的PVA的降滤失效果而言,使用Chandler Engineering公司制的7120型滤失试验机,按照美国石油协会(API)标准10B-2(2013年4月)的滤失评价方法进行测定。油井水泥使用G型,以未添加煤粉灰、未添加膨润土的配方,在水泥浆料密度为1900kg/m^3、浆料产量为0.758m^3/吨的条件下进行试验。另外,就乙烯醇系聚合物添加量而言,于20℃的评价温度设为0.25％bwoc,于40℃设为0.4％bwoc,于60℃设为0.6％bwoc,于80℃设为0.8％bwoc,于100℃设为0.8％bwoc。另外,在40℃的条件下,添加0.2％bwoc的木质素磺酸类作为水泥的固化延迟剂,在60℃以上的条件下,添加0.4％bwoc的木质素磺酸类作为水泥的固化延迟剂。

[0093] 将得到的结果示于表1。表中,多官能性单体的“TAIC”表示异氰脲酸三烯丙酯,“AM”表示甲基丙烯酸烯丙酯。

[0094] [表1]

[0095]

		实施例						比较例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
乙酸乙烯酯系聚合物 聚合配方											
乙酸乙烯酯	[质量份]	100	100	100	100	100	100	—	100	100	100
多官能性单体	种类	TAIC	TAIC	TAIC	TAIC	TAIC	AM	—	—	TAIC	—
	[质量份]	0.010	0.010	0.036	0.036	0.036	0.020	—	0.00	0.01	0.00
甲醇	[质量份]	17.0	17.0	22.1	22.1	22.1	17.0	—	17.0	17.0	5.0
乙酸乙烯酯转化率	[%]	50	50	50	50	50	56		50	50	40
乙酸乙烯酯系聚合物 物性											
粘度平均聚合度		5,900	5,900	4,600	4,600	4,600	3,900	—	2,800	5,900	4,900
乙烯醇系聚合物 物性											
多官能性单体共聚量	[mol%]	0.0062	0.0062	0.0230	0.0230	0.0230	—	—	—	0.0062	—
粘度平均聚合度		3,400	3,300	2,900	2,900	2,900	2,080	—	2,200	3,300	3,500
皂化度	[mol%]	80.0	88.2	79.7	79.7	87.6	80.1	—	79.7	99.0	80.2
粒度											
500μm以上	[质量%]	0.0	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	—	0.0	0.4	0.0
75μm以下	[质量%]	12.0	8.5	9.8	32.2	9.8	9.9	—	8.8	7.4	13.1
滤失试验											
试验温度 20℃	[cc]	12	14	12	18	12	22	910	14	550	10
试验温度 40℃	[cc]	18	18	14	23	14	77	—	26	—	14
试验温度 60℃	[cc]	16	27	14	120	16	196	—	120	—	48
试验温度 80℃	[cc]	22	80	28	180	24	350	—	—	—	380
试验温度 100℃	[cc]	170	230	102	330	88	—	—	—	—	—

[0096] 由表1可知,由本发明得到的含有乙烯醇系聚合物的油井水泥用添加剂即使在高温下也能够大幅降低油井水泥的滤失。

[0097] 由实施例与比较例2、4的比较可知,在未共聚有多官能性单体的情况下,高温下的降滤失效果不充分。另外,由实施例与比较例3的比较可知,若皂化度过高,则即使在共聚有多官能性单体的情况下,也不发挥降滤失效果。

[0098] 本发明也可以为下述方式。

[0099] 〔1〕油井水泥用添加剂,其含有乙烯醇系聚合物,所述乙烯醇系聚合物为乙烯酯系单体与多官能性单体的共聚物的皂化物,皂化度为70～95摩尔%,并且粘度平均聚合度为1000～10000。

[0100] 〔2〕如〔1〕所述的油井水泥用添加剂,其中,上述多官能性单体具有羰基或酰胺基。

[0101] 〔3〕如〔1〕或〔2〕所述的油井水泥用添加剂,其中,上述多官能性单体为异氰脲酸三烯丙酯。

[0102] 〔4〕如〔1〕~〔3〕中任一项所述的油井水泥用添加剂,其中,上述乙烯醇系聚合物中的来自多官能性单体的结构单元相对于来自乙烯酯系单体的结构单元100摩尔%而言,为0.001~1.0摩尔%。

[0103] 〔5〕如〔1〕~〔4〕中任一项所述的油井水泥用添加剂,其中,就上述乙烯醇系聚合物的粒度而言,75μm以下为30质量%以下,500μm以上为10质量%以下。

[0104] 〔6〕水泥浆料,其含有0.01~30%bwoc的〔1〕~〔5〕中任一项所述的油井水泥用添加剂。