

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2019年8月29日(29.08.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/163490 A1

- (51) 国際特許分類:  
C04B 24/26 (2006.01) C09K 8/487 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/003766
- (22) 国際出願日: 2019年2月4日(04.02.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2018-029581 2018年2月22日(22.02.2018) JP
- (71) 出願人: デンカ株式会社 (DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山下 明宏 (YAMASHITA Akihiro); 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海2209 デンカ株式会社 青海工場内 Niigata (JP).  
渡辺 浩佑 (WATANABE Kosuke); 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海2209 デンカ株式会社 青海工場内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 薫 (WATANABE Kaoru); 〒1080074 東京都港区高輪2丁目20番29号 サクセス泉岳寺ビル3階 薫風国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2019/163490 A1

(54) Title: ADDITIVE FOR OIL WELL CEMENT AND CEMENT SLURRY USING SAID ADDITIVE FOR OIL WELL CEMENT

(54) 発明の名称: 油井セメント用添加剤及び該油井セメント用添加剤を用いたセメントスラリー

(57) Abstract: Provided is an additive which is for oil well cement and which has good fluid loss reduction performance and contains a vinyl alcohol-based polymer. This additive for oil well cement contains a vinyl alcohol-based polymer which is a saponified copolymer of a vinyl ester-based monomer and a polyfunctional monomer, and which has a degree of saponification of 70-95 mol% and a viscosity average polymerization degree of 1000-10000.

(57) 要約: フルイド・ロス低減性能が良好な、ビニルアルコール系重合体を含有する油井セメント用添加剤を提供する。ビニルエステル系単量体と多官能性単量体との共重合体のケン物であり、ケン化度が70~95モル%、かつ、粘度平均重合度が1000~10000であるビニルアルコール系重合体を含有する、油井セメント用添加剤。

## 明 細 書

発明の名称：

油井セメント用添加剤及び該油井セメント用添加剤を用いたセメントスラリー

### 技術分野

[0001] 本発明は、ビニルアルコール系重合体を含有する油井セメント用添加剤及び該油井セメント添加剤を用いたセメントスラリーに関する。

### 背景技術

[0002] 油井、ガス井、地熱発電用の蒸気井等のセメンチングの際に使用される油井セメントは、鋼管（ケーシング）を保護するために鋼管と坑井の隙間へ充填される。注入時の高圧及び地中の熱によりセメントスラリーから含有水分が失われることを一般的に「フルイド・ロス」という。フルイド・ロスによってセメントスラリーの流動性及び硬化後の強度が損なわれてしまうため、セメントスラリーには通常フルイド・ロス低減剤が添加される。

[0003] フルイド・ロス低減剤の一例としてポリビニルアルコール（以下、PVAともいう。）を用いることが知られている。近年、特にシェールガス坑井は、より深く採掘されるようになってきていることから、圧力、温度条件がより厳しくなっており、フルイド・ロス低減剤の添加量も増量して対応している。

しかし、セメントスラリーの増粘による流動性低下や、コストアップをもたらすことから、フルイド・ロス低減剤のフルイド・ロス低減性能向上が求められている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開2007/146348号  
特許文献2：特開2015-196733号公報

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1、2には、フルイド・ロス低減剤に用いられるPVAについての記載がある。しかしながら、これらのPVA含有フルイド・ロス低減剤は、高温高圧下で注入するセメントスラリーに求められるフルイド・ロス低減性能を実現するまでには至っていない。

[0006] そこで、本発明の主目的は、フルイド・ロス低減性能が良好な、ビニルアルコール系重合体を含有する油井セメント用添加剤を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0007] すなわち、本発明は、ビニルエステル系単量体と多官能性単量体との共重合体のケン化物であり、ケン化度が70～95モル%、かつ、粘度平均重合度が1000～10000であるビニルアルコール系重合体を含有する、油井セメント用添加剤を提供する。

前記多官能性単量体がカルボニル基又はアミド基を有していてもよい。

前記多官能性単量体がトリアリルイソシアヌレートであってもよい。

前記ビニルアルコール系重合体中の多官能性単量体に由来する構造単位が、ビニルエステル系単量体に由来する構造単位100モル%に対し、0.001～1.0モル%であってもよい。

前記ビニルアルコール系重合体の粒度は、75 $\mu$ m以下が30質量%以下、500 $\mu$ m以上が10質量%以下であってもよい。

また、本発明は、前記油井セメント用添加剤を0.01～30% b w o c含有するセメントスラリーを提供する。

## 発明の効果

[0008] 本発明によれば、フルイド・ロス低減性能が良好な、ビニルアルコール系重合体を含有する油井セメント用添加剤が提供される。

## 発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

- [0010] 本発明の一実施形態に係る油井セメント用添加剤は、油井、ガス井、地熱発電用の蒸気井等のセメンチングの際に使用される油井セメントの添加剤として好適である。本実施形態の油井セメント用添加剤は、ビニルエステル系単量体と多官能性単量体を共重合し、かつケン化度及び粘度平均重合度を制御したビニルアルコール系重合体を含有するものである。
- [0011] 坑井掘削時に行うセメンチングは、掘削した坑井とこれに挿入された鋼管との隙間へセメントを注入する作業である。セメンチングの方法として、セメント及び各種添加剤を乾燥状態で混合した後、高圧水によりスラリー化しながら、ポンプ注入する方法が広く採用されている。添加剤のうち、フルイド・ロス低減剤としてビニルアルコール系重合体を用いると、セメンチングの間にセメントスラリー中から含有水分が失われることを低減し（すなわち、フルイド・ロスを低減し）、セメントスラリーの流動性を維持することが可能となる。フルイド・ロスが大きい場合、セメントスラリーの流動性が失われ、十分なセメンチングを行なうことが困難となる。
- [0012] 尚、フルイド・ロス (Fluid Loss) は、American Petroleum Institute (API) によって定義された油井セメントの物性である。Recommended Practice for Testing Well Cements, API Recommended Practice 10B-2, April 2013にフルイド・ロスの試験方法が記載されている。
- [0013] 本実施形態の油井セメント用添加剤に用いるビニルアルコール系重合体は、ビニルエステル系単量体と多官能性単量体との共重合体をケン化して得られる重合体であり、ケン化度が70~95モル%、かつ、粘度平均重合度が1000~10000である。当該ビニルアルコール系重合体は、更に粒度が制御されていることが好ましい。
- [0014] ビニルエステル系単量体と多官能性単量体との共重合体には、本発明の効果を損なわない範囲で、ビニルエステル系単量体及び多官能性単量体と共重合可能なビニルエステル系単量体以外の単量体を更に共重合させてもよい。

[0015] ビニルエステル系単量体としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル等であってよく、これらの混合物であってもよい。重合のし易さの観点から、ビニルエステル系単量体としては酢酸ビニルが好ましい。

[0016] ビニルエステル系単量体と共重合可能なビニルエステル系単量体以外の単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン等の $\alpha$ -オレフィン単量体；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体；（メタ）アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等の不飽和アミド単量体；（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸単量体；不飽和カルボン酸のアルキル（メチル、エチル、プロピル等）エステル単量体；無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸の無水物；不飽和カルボン酸のナトリウム、カリウム、アンモニウム等との塩；アリルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート等のグリシジル基含有単量体；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基含有単量体又はその塩；アシッドホスホオキシエチルメタアクリレート、アシッドホスホオキシプロピルメタアクリレート等のリン酸基含有単量体；アルキルビニルエーテル単量体；等が挙げられる。

[0017] ビニルエステル系単量体と共重合される多官能性単量体としては、特に限定されるものではなく、分子内に重合性の不飽和結合を2つ以上持つ化合物が使用可能である。例えば、エタンジオールジビニルエーテル、プロパンジオールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ポリプロピレングリコールジビニルエーテルなどのジビニルエーテル；ジビニルスルホン酸化合物；等

がある。

[0018] また、ビニルエステル系単量体と共重合される多官能性単量体としては、ペンタジエン、ヘキサジエン、ヘプタジエン、オクタジエン、ノナジエン、デカジエン等のジエン化合物；グリセリンジアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、エチレングリコールジアリルエーテル、トリエチレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテルなどのジアリルエーテル化合物；アリルメタクリレート、グリセリントリアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルなどのトリアリルエーテル化合物；ペンタエリスリトールテトラアリルエーテルなどのテトラアリルエーテル化合物；フタル酸ジアリル、マレイン酸ジアリル、イタコン酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、アジピン酸ジアリルなどアリルエステル基を含有する単量体；ジアリルアミン、ジアリルメチルアミンなどのジアリルアミン化合物、トリアリルアミンなどのアリルアミノ基を含有する単量体；ジアリルジメチルアンモニウムクロライドなどジアリルアンモニウム塩のようなアリルアンモニウム基を含有する単量体；トリアリルイソシアヌレート、1, 3-ジアリル尿素、リン酸トリアリル、ジアリルジスルフィドなど2つ以上のアリル基を含有する単量体；等もある。

[0019] 更に、ビニルエステル系単量体と共重合される多官能性単量体としては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエ

リスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸を有する単量体；N，N′-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、N，N′-エチレンビス（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミドを有する単量体；ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン；等も挙げられる。

[0020] これらの多官能性単量体の中でも、ビニルエステル系単量体との反応性の観点から分子内にカルボニル基又はアミド基を有するトリアリルイソシアヌレート又はアリルメタクリレートの使用が好ましく、特にケン化反応での分解の受け難くさ等の観点からトリアリルイソシアヌレートの使用が好ましい。

[0021] ビニルアルコール系重合体中の多官能性単量体の共重合量、すなわち、ビニルアルコール系重合体中の多官能性単量体に由来する構造単位は、ビニルアルコール系重合体中のビニルエステル系単量体に由来する構造単位100モル%に対し、0.001～1.0モル%であることが好ましい。多官能性単量体に由来する構造単位は、0.005～0.5モル%であることがより好ましく、0.01～0.2モル%であることが更に好ましい。多官能性単量体の共重合量が0.001モル%以上であると、フルイド・ロス低減効果がより充分に発揮される。1.0モル%以下であると、ビニルアルコール系重合体が過度な架橋構造を形成しにくくなり、フルイド・ロス低減効果に加えて、作業性もより良好となる。

[0022] 多官能性単量体の共重合量は $^{13}\text{C}$ -NMRを用いて算出することができる。一例として、多官能性単量体がトリアリルイソシアヌレートである場合の共重合量の算出手順を説明する。

[0023] トリアリルイソシアヌレートと共重合量したビニルアルコール系重合体を十分にメタノール洗浄し90℃で1時間風乾させた後、重水に溶解させて10質量%濃度の溶液を作製する。

得られた溶液を500MHzの $^{13}\text{C}$ -NMR（Bruker社の「AV-111 HD 500」）を用いて、測定温度80℃、積算回数20000

、DCHクライオプローブにて、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを得る。

得られたスペクトルから、トリアリルイソシアヌレートと共重合量したビニルアルコール系重合体中の主鎖のヒドロキシ基が隣接しないメチレン基のピーク（30～50 ppm）の積分値をbとし、トリアリルイソシアヌレートのカルボニル基由来のピーク（150～155 ppm）の積分値をaとし、トリアリルイソシアヌレートと共重合量したビニルアルコール系重合体中のトリアリルイソシアヌレートの共重合量X（モル%）を以下の式（1）から算出する。

$$X = \left( \frac{1}{3} \right) a / b \times 100 \quad \dots (1)$$

[0024] ビニルエステル系単量体及び多官能性単量体の重合方法としては、特に制限されるものではなく、溶液重合、懸濁重合、バルク重合等の既知の重合方法を用いることができる。操作が容易であることや次工程となるケン化反応と共通の溶媒が使用可能であることから、アルコール中での溶液重合方法を用いることが好ましい。アルコールとしてはメタノールを使用することが特に好ましい。

[0025] 本実施形態で用いられるビニルアルコール系重合体のケン化度は、70～95モル%である。ケン化度が70モル%よりも小さい場合は残存するアセチル基の疎水性が強いことから、ケン化度が95モル%よりも大きい場合はビニルアルコール系重合体の分子間の水素結合が強すぎることから、何れの場合も水との親和力が低下し、結果的にフルイド・ロス低減効果が充分でなくなる。

フルイド・ロス低減効果の観点からは、ケン化度は75～90モル%であることが好ましい。

[0026] 尚、本明細書における「ケン化度」は、日本工業規格のJISK6726「3.5 けん化度」に準じて測定することにより算出される値を示す。

[0027] ケン化反応は、ビニルエステル系単量体と多官能性単量体との共重合体をアルコールに溶解させ、アルカリ触媒又は酸触媒を加えることで行なう。アルコールとしては、メタノール、エタノール、ブタノールなどが例示できる

。前述の通り、メタノールの使用が特に好ましい。

[0028] アルコール中のビニルエステル系重合体の濃度は、固形分濃度で5～80%が好ましい。アルカリ触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラートなどのアルカリ金属の水酸化物や、アルコラートなどのアルカリ触媒を用いることができる。酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸などの無機酸水溶液、p-トルエンスルホン酸などの有機酸を用いることができる。これら触媒の使用量はビニルエステル系単量体由来の構造単位に対して0.1～100ミリモル当量にすることが好ましい。ケン化時の反応温度は10～70℃の範囲が好ましく、30～50℃の範囲がより好ましい。反応時間は1～10時間が好ましい。

[0029] ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度は、1000～10000であり、好ましくは1500～6000、より好ましくは2000～5000である。粘度平均重合度が低過ぎるとフルイド・ロス低減効果が充分でなくなり、高過ぎるとセメントスラリーが高粘度化することで流動性が低下してしまう。

[0030] 「粘度平均重合度」は、イオン交換水を溶媒としたオストワルド粘度計により30℃で測定した際の極限粘度 $[\eta]$  (g/dL) から、下記式(2)により算出される値である。

$$\log(P) = 1.613 \times \log([\eta] \times 104 / 8.29) \quad \dots \quad (2)$$

ここで、Pは粘度平均重合度を示す。

[0031] ビニルアルコール系重合体の粒度は75 $\mu$ m以下が30質量%以下であることが好ましく、25質量%以下であることがより好ましく、15質量%以下であることが更に好ましい。ビニルアルコール系重合体の粒度を75 $\mu$ m以下が30質量%以下となるように調整することで、セメントスラリー中のビニルアルコール系重合体の溶解速度が速くなりすぎず、フルイド・ロス低減性能の悪化を抑制できる。

[0032] また、ビニルアルコール系重合体の粒度は500 $\mu$ m以上が10質量%以下であることが好ましく、8質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることが更に好ましい。ビニルアルコール系重合体の粒度を500 $\mu$ m以上が10質量%以下となるように調整することで、セメントが硬化した際に、ビニルアルコール系重合体が欠陥部分となってセメント硬化物の強度を低下させる問題が発生しにくくなる。

[0033] 本発明の一実施形態に係るセメントスラリーは、上記油井セメント用添加剤を特定量含有することを特徴とする。

[0034] セメントスラリーへのビニルアルコール系重合体の添加方法は、特に制限されるものではなく、あらかじめ乾燥セメント組成物と混合しておく方法、セメントスラリー化する際に混合する方法などの定法が用いられる。

[0035] セメントスラリー中のビニルアルコール系重合体の含有量は、0.01～30% b w o cであり、0.05～10% b w o cであることが好ましく、0.1～5% b w o cであることがより好ましい。尚、「セメント重量基準」(b w o c)という用語は、セメントの固形分のみを基準としたセメント組成物に加える乾燥形態の添加剤の重量を指す。

## 実施例

[0036] 以下に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、特に断りがない限り、「部」及び「%」は「質量部」及び「質量%」を意味する。

[0037] <ビニルアルコール系重合体の調製>

### 実施例1

還流冷却器、滴下漏斗、攪拌機を備えた重合缶に、酢酸ビニル100質量部、トリアリルイソシアヌレート0.01質量部、メタノール17.0質量部、及びパーロイルNPP（日本油脂社）0.07質量部を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら沸点下で5時間重合を行った。酢酸ビニルの転化率が50%になったところで重合を停止し、定法により未反応の酢酸ビニルを重合系外に除去した。粘度平均重合度5900の酢酸ビニル系重合体のメタノー

ル溶液を得た。

[0038] 上記で得られた酢酸ビニル系重合体のメタノール溶液に、水酸化ナトリウムのメタノール溶液（酢酸ビニル由来の構造単位に対し水酸化ナトリウム0.007モル換算）を添加し、45℃で90分間ケン化反応を行った。得られた反応溶液を加熱乾燥して、ケン化度80.0モル%の実施例1に係るビニルアルコール系重合体を得た。

[0039] 乾燥したビニルアルコール系重合体は、粉砕機により一次粉砕後、目開き500 $\mu$ mの篩を使用して篩った。篩上品は、再度粉砕機で粉砕し、先の篩下品と良く混合した。500 $\mu$ m以上0%、75 $\mu$ m以下12.0%に粒度を調整したビニルアルコール系重合体を得た。

[0040] 尚、一次粉砕では500 $\mu$ m以上の粒子比率が30%以下になるまでの時間を、篩上品の再粉砕では500 $\mu$ m以上の粒子比率が5%以下になるまでのおよその時間を、予備試験により事前に確認しておいた。実施例では、予備試験で確認したそれぞれの時間に基づいて粉砕を行った。

[0041] 実施例2

実施例1で得られた酢酸ビニル系重合体のメタノール溶液を用い、ビニルアルコール系重合体のケン化度を88.2モル%へ変更した以外は、実施例1と同様にしてビニルアルコール系重合体を得た。

[0042] 乾燥したビニルアルコール系重合体は、実施例1と同様に粉砕機により粒度を調整し、粒度を500 $\mu$ m以上0.2%、75 $\mu$ m以下8.5%とした。

[0043] 実施例3

還流冷却器、滴下漏斗、攪拌機を備えた重合缶に、酢酸ビニル100質量部、トリアリルイソシアヌレート0.036質量部、メタノール22.1質量部、及びパーロイルNPP（日本油脂社）0.06質量部を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら沸点下で5時間重合を行った。酢酸ビニルの転化率が50%になったところで重合を停止し、定法により未反応の酢酸ビニルを重合系外に除去した。粘度平均重合度4600の酢酸ビニル系重合体のメタノ

ール溶液を得た。

[0044] 上記で得られた酢酸ビニル系重合体のメタノール溶液に、水酸化ナトリウムのメタノール溶液（酢酸ビニル由来の構造単位に対し水酸化ナトリウム0.007モル換算）を添加し、45℃で90分間ケン化反応を行った。得られた反応溶液を加熱乾燥して、ケン化度79.7モル%の実施例3に係るビニルアルコール系重合体を得た。

[0045] 乾燥したビニルアルコール系重合体は、実施例1と同様に粉砕機により粒度を調整し、粒度が500μm以上0.1%、75μm以下9.8%であるビニルアルコール系重合体を得た。

[0046] 実施例4

実施例3で得られた酢酸ビニル系重合体のメタノール溶液を用い、実施例3と同様にしてビニルアルコール系重合体を得た。

[0047] 乾燥したビニルアルコール系重合体は、粉砕機により一次粉砕後、目開き500μmの篩を使用して篩った。篩上品は、再度粉砕機で粉砕し、先の篩下品と良く混合した。500μm以上0.1%、75μm以下32.2%に粒度を調整したビニルアルコール系重合体を得た。

[0048] 実施例5

実施例3で得られた酢酸ビニル系重合体のメタノール溶液を用い、ビニルアルコール系重合体のケン化度を87.6%へ変更した以外は、実施例3と同様にしてビニルアルコール系重合体を得た。

[0049] 実施例6

還流冷却器、滴下漏斗、攪拌機を備えた重合缶に、酢酸ビニル100質量部、アリルメタクリレート0.013質量部、メタノール22.1質量部、及びパーロイルNPP（日本油脂社）0.04質量部を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら沸点下で5時間重合を行った。酢酸ビニルの転化率が56%になったところで重合を停止し、定法により未反応の酢酸ビニルを重合系外に除去した。粘度平均重合度3900の酢酸ビニル系重合体のメタノール溶液を得た。

[0050] 上記で得られた酢酸ビニル系重合体のメタノール溶液に、水酸化ナトリウムのメタノール溶液（酢酸ビニル由来の構造単位に対し水酸化ナトリウム0.007モル換算）を添加し、45℃で90分間ケン化反応を行った。得られた反応溶液を加熱乾燥して、ケン化度80.1モル%の実施例6に係るビニルアルコール系重合体を得た。

[0051] 乾燥したビニルアルコール系重合体は、実施例1と同様に粉碎機により粒度を調整し、粒度を500 $\mu$ m以上0%、75 $\mu$ m以下9.9%とした。

[0052] 比較例1～4

PVAを添加しなかった場合を比較例1とした。尚、比較例1はフルイド・ロスの測定を行った。

実施例1から多官能性単量体を除いた以外は、実施例1と同様にして比較例2に係るPVAを得た。

実施例1で得られた酢酸ビニル系重合体のメタノール溶液を用い、ビニルアルコール系重合体のケン化度を99モル%へ変更した以外は、実施例1と同様にして比較例3に係るビニルアルコール系重合体を得た。

多官能性単量体を除くのと同時にメタノール仕込み量を5.0部へ減らした以外は、実施例1と同様にして比較例4に係るPVAを得た。

[0053] <ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度の算出>

上記で得られた実施例1～6及び比較例2～4に係るビニルアルコール系重合体について、極限粘度 $[\eta]$  (g/dL)を測定し、上記式(2)を用いて、粘度平均重合度を算出した。

[0054] <ビニルアルコール系重合体の多官能性単量体共重合量>

上記で得られた実施例1～5に係るビニルアルコール系重合体について、以下の方法により多官能性単量体の共重合量を算出した。

トリアリルイソシアヌレートと共重合量したビニルアルコール系重合体を十分にメタノール洗浄し90℃で1時間風乾させた後、重水に溶解させて10質量%濃度の溶液を作製した。

得られた溶液を500MHzの $^{13}\text{C}$ -NMR (Bruker社の「AV-III HD 500」)を用いて、測定温度80℃、積算回数20000、DCHクライオプローブにて、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを得た。

得られたスペクトルから、ビニルアルコール系重合体中の主鎖のヒドロキシ基が隣接しないメチレン基のピーク(30~50ppm)の積分値をbとし、トリアリルイソシアヌレートのカルボニル基由来のピーク(150~155ppm)の積分値をaとし、トリアリルイソシアヌレートと共重合量したビニルアルコール系重合体中のトリアリルイソシアヌレートの共重合量X(モル%)を以下の式(1)から算出した。

$$X = ((1/3) a / b) \times 100 \quad \dots (1)$$

[0055] <フルイド・ロスの測定>

得られた各実施例及び比較例3のビニルアルコール系重合体並びに比較例1、2及び4のPVAのフルイド・ロス低減効果は、Chandler Engineering社製のフルイド・ロス試験機Model 7120を用いて、米国石油協会(API)規格10B-2(2013年4月)のフルイド・ロス評価方法に従って測定した。油井セメントは、タイプGを使用し、フライアッシュ無添加、ベントナイト無添加の処方にて、セメントスラリー密度1900kg/m<sup>3</sup>、スラリーイールド0.758m<sup>3</sup>/トンの条件にて試験した。また、ビニルアルコール系重合体添加量は、評価温度20℃で0.25%bwoc、40℃で0.4%bwoc、60℃で0.6%bwoc、80℃で0.8%bwoc、100℃で0.8%bwocとした。また、40℃の条件では、セメントの硬化遅延剤としてリグニンスルホン酸類を0.2%bwoc、60℃以上の条件ではリグニンスルホン酸類を0.4%bwoc添加した。

[0056] 得られた結果を表1に示す。表中、多官能性単量体の「TAIC」はトリアリルイソシアヌレート、「AM」はアリルメタクリレートを表す。

[0057]

[表1]

	実施例						比較例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	
酢酸ビニル系重合体 重合処方											
酢酸ビニル [質量部]	100	100	100	100	100	100	--	100	100	100	
多官能性単量体 種類	TAIC	TAIC	TAIC	TAIC	TAIC	AM	--	--	TAIC	--	
[質量部]	0.010	0.010	0.036	0.036	0.036	0.020	--	0.00	0.01	0.00	
メタノール [質量部]	17.0	17.0	22.1	22.1	22.1	17.0	--	17.0	17.0	5.0	
酢酸ビニル転化率 [%]	50	50	50	50	50	56	--	50	50	40	
酢酸ビニル系重合体 物性											
粘度平均重合度	5,900	5,900	4,600	4,600	4,600	3,900	--	2,800	5,900	4,900	
ビニルアルコール系重合体 物性											
多官能性単量体共重合量 [mol%]	0.0062	0.0062	0.0230	0.0230	0.0230	--	--	--	0.0062	--	
粘度平均重合度	3,400	3,300	2,900	2,900	2,900	2,080	--	2,200	3,300	3,500	
ケン化度 [mol%]	80.0	88.2	79.7	79.7	87.6	80.1	--	79.7	99.0	80.2	
粒度											
500μm以上 [質量%]	0.0	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	--	0.0	0.4	0.0	
75μm以下 [質量%]	12.0	8.5	9.8	32.2	9.8	9.9	--	8.8	7.4	13.1	
フルイド・ロス試験											
試験温度 20°C [cc]	12	14	12	18	12	22	910	14	550	10	
試験温度 40°C [cc]	18	18	14	23	14	77	--	26	--	14	
試験温度 60°C [cc]	16	27	14	120	16	196	--	120	--	48	
試験温度 80°C [cc]	22	80	26	180	24	350	--	--	--	380	
試験温度 100°C [cc]	170	230	102	330	88	--	--	--	--	--	

[0058] 表1から、本発明で得られたビニルアルコール系重合体を含有する油井セメント用添加剤は、高温下でも油井セメントのフルイド・ロスを大幅に低減することが可能であることが分かった。

実施例と比較例2, 4の比較より、多官能性単量体を共重合させなかった場合、高温でのフルイド・ロス低減効果が十分ではないことが分かった。また、実施例と比較例3の比較より、多官能性単量体を共重合させた場合でも、ケン化度が高過ぎるとフルイド・ロス低減効果を発揮しないことが分かった。

[0059] 本発明は、以下の形態とすることもできる。

〔1〕 ビニルエステル系単量体と多官能性単量体との共重合体のケン化物であり、ケン化度が70~95モル%、かつ、粘度平均重合度が1000~10000であるビニルアルコール系重合体を含有する、油井セメント用添加剤。

〔2〕 前記多官能性単量体がカルボニル基又はアミド基を有する、〔1〕に記載の油井セメント用添加剤。

〔3〕 前記多官能性単量体がトリアリルイソシアヌレートである、〔1〕又は〔2〕に記載の油井セメント用添加剤。

〔4〕 前記ビニルアルコール系重合体中の多官能性単量体に由来する構造単位が、ビニルエステル系単量体に由来する構造単位100モル%に対し、0

． 0.01～1.0モル%である、〔1〕～〔3〕のいずれか一つに記載の油井セメント用添加剤。

〔5〕前記ビニルアルコール系重合体の粒度は、75  $\mu\text{m}$ 以下が30質量%以下、500  $\mu\text{m}$ 以上が10質量%以下である、〔1〕～〔4〕のいずれか一つに記載の油井セメント用添加剤。

〔6〕〔1〕～〔5〕のいずれか一つに記載の油井セメント用添加剤を0.01～30% b w o c含有するセメントスラリー。

## 請求の範囲

- [請求項1]            ビニルエステル系単量体と多官能性単量体との共重合体のケン化物であり、ケン化度が70～95モル%、かつ、粘度平均重合度が1000～10000であるビニルアルコール系重合体を含有する、油井セメント用添加剤。
- [請求項2]            前記多官能性単量体がカルボニル基又はアミド基を有する、請求項1に記載の油井セメント用添加剤。
- [請求項3]            前記多官能性単量体がトリアリルイソシアヌレートである、請求項1又は2に記載の油井セメント用添加剤。
- [請求項4]            前記ビニルアルコール系重合体中の多官能性単量体に由来する構造単位が、ビニルエステル系単量体に由来する構造単位100モル%に対し、0.001～1.0モル%である、請求項1～3のいずれか一項に記載の油井セメント用添加剤。
- [請求項5]            前記ビニルアルコール系重合体の粒度は、75 $\mu$ m以下が30質量%以下、500 $\mu$ m以上が10質量%以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載の油井セメント用添加剤。
- [請求項6]            請求項1～5のいずれか一項に記載の油井セメント用添加剤を0.01～30% b w o c含有するセメントスラリー。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/003766

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. C04B24/26 (2006.01) i, C09K8/487 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C04B24/26, C09K8/487

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/195855 A1 (DENKA CO., LTD.) 16 November 2017, entire text & CA 3023838 A1	1-6
A	WO 2017/099082 A1 (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 15 June 2017, entire text & US 2018/0362404 A1	1-6
A	JP 2017-500262 A (HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC.) 05 January 2017, entire text, all drawings & US 2016/0264841 A1 & WO 2015/076836 A1 & EP 3044280 A1 & CA 2927154 A1	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 11.03.2019	Date of mailing of the international search report 19.03.2019
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/003766

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-221267 A (SUMITOMO CHEM CO., LTD.) 05 August 2003, entire text (Family: none)	1-6
A	JP 6-329455 A (SUMITOMO CHEM CO., LTD.) 29 November 1994, entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2000-302808 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 31 October 2000, entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B24/26(2006.01)i, C09K8/487(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B24/26, C09K8/487

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2017/195855 A1 (デンカ株式会社) 2017.11.16, 全文 & CA 3023838 A1	1-6
A	WO 2017/099082 A1 (日本合成化学工業株式会社) 2017.06.15, 全文 & US 2018/0362404 A1	1-6
A	JP 2017-500262 A (ハリバートン エナジー サヴィシーズ イン コーポレイテッド) 2017.01.05, 全文, 全図 & US 2016/0264841 A1 & WO 2015/076836 A1 & EP 3044280 A1 & CA 2927154 A1	1-6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.03.2019

国際調査報告の発送日

19.03.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田中 永一

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

9539

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-221267 A (住友化学工業株式会社) 2003. 08. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 6-329455 A (住友化学工業株式会社) 1994. 11. 29, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-302808 A (電気化学工業株式会社) 2000. 10. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-6