
Octrooiraad



¹⁰A **Terinzagelegging** ¹¹ **7904632**

Nederland

¹⁹ NL

- ⁵⁴ **Werkwijze voor het wijzigen van de eigenschappen van een waterige vloeistof, vertakte polymeren die daarbij gebruikt kunnen worden, werkwijze voor het behandelen van een deeltjesvormig materiaal, en werkwijze voor de bereiding van een vertakt polymeer.**
- ⁵¹ Int.Cl³: F15D1/00, B01J19/06, C08F291/00, C08G81/00, E21B43/22.
- ⁷¹ Aanvrager: Halliburton Company te Duncan, Oklahoma, Ver. St. v. Am.
- ⁷⁴ Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

-
- ²¹ Aanvraag Nr. 7904632.
- ²² Ingediend 13 juni 1979.
- ³² Voorrang vanaf 28 september 1978.
- ³³ Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ³¹ Nummer van de voorrangsaanvraag: 946700 .
- ²³ --
- ⁶¹ --
- ⁶² --

-
- ⁴³ Ter inzage gelegd 1 april 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

HALLIBURTON COMPANY, te Duncan, Oklahoma, Ver.St.v. Amerika.

Werkwijze voor het wijzigen van de eigenschappen van een waterige vloeistof, vertakte polymeren die daarbij gebruikt kunnen worden, werkwijze voor het behandelen van een deeltjesvormig materiaal, en werkwijze voor de bereiding van een vertakt polymeer.

Talrijke methoden zijn gebruikt om aardformaties te behandelen en in het bijzonder onderaardse formaties die worden doorsneden door een oliebron, welke zowel water als olie of koolwaterstof produceren. De produktie van water of zoutoplossing vermindert de waarde van de bron daar het water normaliter ongewenst is en kostbare methoden voor verwijdering vereist. Ook is vaak de binnendringing van waterige vloeistoffen in aardformaties ongewenst, in het bijzonder bij de boor-, voltooiings- of overwerk-fasen van een oliebron, waarbij het filtraat dat in bepaalde formaties binnenkomt vanuit vloeistoffen die worden gebruikt in de bron de formatie kan beschadigen. Bij het behandelen van onderaardse formaties voor deze en andere doeleinden worden vaak waterige gellen gebruikt voor stimulatie (bijvoorbeeld aanzuren en breken), voltooiing (bijvoorbeeld van cement voorzien, met grint pakken en perforeren), boren, overwerken, vullen, mobiliteitsbeheersing en waterbeheersing. Diverse systemen zijn ook beschikbaar voor het verhogen van de viscositeit van waterige vloeistoffen, zoals zure vloeistoffen. Echter de bekende methoden en materialen leveren problemen op, zoals tijdelijkheid, instabiliteit of andere problemen.

Diverse van de tot nu toe gebruikte talrijke methoden ter vermindering van de stroming van waterige vloeistoffen in of uit zulke formaties worden beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.393.912, 3.868.999, 3.830.302, 3.826.311, 3.820.603 en 3.779.316. Het Amerikaanse octrooischrift 3.393.912 beschrijft een methode voor het verminderen van de produktie van water uit oliebronnen door in de bron een viskeuze olie te injecteren die een koppelingsmiddel bevat, gekozen uit fenol- en furanharzen. Het Amerikaanse octrooischrift 3.826.311 beschrijft een methode voor het verminderen van de waterdoorlaatbaarheid

7904632

van een formatie in vergelijking met de olie-doorlaatbaarheid door in een formatie een hoeveelheid vloeistof te injecteren die een koolwaterstof-oplosmiddel, colloïdaal silica, water en polymeer materiaal omvat. Het Amerikaanse octrooischrift 3.830.302 beschrijft een werkwijze voor het verminderen van de water/olie-verhouding van een producerende bron door behandeling van een formatie met een combinatie van een waterige organischepolyelektrolyt, zoals polyacrylamide, en een kationisch oppervlakte actief middel. Het Amerikaanse octrooischrift 3.826.311 beschrijft het gebruik van een bepaald copolymeer van (3-acrylamido-3-methyl)-butyl-trimethyl-ammoniumchloride en acrylamide met een molecuulgewicht van tenminste 100.000 ter vermindering van de waterproduktie tijdens de onderzoekfase in een onderwaterzettingsproces gebruikmakend van emulsies van een in water oplosbaar anionisch vinyladditiepolymeer en een in water oplosbaar kationisch polymeer.

Naast de hierboven beschreven literatuurplaatsen beschrijven talrijke literatuurplaatsen methoden voor het gebruik, de bereiding en het gebruik van polymeren voor de behandeling van aardformaties. Hiervan kunnen worden genoemd de Canadese octrooischriften 731.212 en 864.433, en de Amerikaanse octrooischriften RE 29.595

20	1.877.504
	2.138.763
	2.222.208
	2.223.930
	2.223.933
25	2.265.759
	2.272.489
	2.296.225
	2.296.226
	2.331.594
30	2.345.713
	2.382.185
	2.570.895
	2.663.689
	2.677.679
35	2.731.414
	2.745.815

7904632

	2.758.970	3.283.812	3.624.019	4.029.747
	2.761.843	3.284.393	3.625.684	4.058.491
	2.771.138	3.305.016	3.635.835	4.069.365
	2.772.179	3.308.885	3.640.741	4.073.763
5	2.801.984	3.317.442	3.660.431	4.079.027
	2.801.985	3.334.689	3.666.810	4.079.059
	2.823.191	3.349.032	3.734.873	3.878.895
	2.924.861	3.367.418	3.738.437	4.094.795
	2.827.964	3.370.647	3.741.307	4.094.831
10	2.842.338	3.370.650	3.744.566	
	2.842.492	3.376.924	3.779.316	
	2.852.467	3.380.529	3.729.914	
	2.864.448	3.382.924	3.781.203	
	2.908.641	3.399.725	3.791.446	
15	2.940.729	3.415.673	3.820.603	
	2.940.889	3.418.239	3.822.749	
	2.985.609	3.419.072	3.826.311	
	3.002.960	3.422.890	3.827.495	
	3.020.953	3.434.971	3.827.500	
20	3.023.760	3.451.480	3.830.302	
	3.025.237	3.483.121	3.833.718	
	3.028.351	3.483.923	3.842.911	
	3.039.529	3.491.049	3.845.824	
	3.042.641	3.494.965	3.868.328	
25	3.050.493	3.500.929	3.868.999	
	3.051.751	3.510.342	3.888.312	
	3.053.765	3.516.944	3.893.510	
	3.057.798	3.537.525	3.768.566	
	3.070.158	3.545.130	3.898.165	
30	3.087.543	3.562.226	3.909.423	
	3.102.548	3.565.941	3.922.173	
	3.108.069	3.567.659	3.939.912	
	3.116.791	3.572.416	3.974.220	
	3.179.171	3.578.781	3.994.344	
35	3.210.310	3.603.399	4.021.355	
	3.254.719	3.609.191	4.033.415	

7904632

Verder kunnen de volgende artikelen en boeken worden genoemd:

1. Barkman, J.H.; Abrams, A.; Darley, H.C.H.; & Hill, H.J.; "An Oil Coating Process tot Stabilize Clays in Fresh Water Flooding Operation", SPE-4786, SPE of AIME Symposium on Formation Damage Control, New Orleans, La., Feb. 7-8, 1974.
2. Coppel, Claude F.; Jennings, Harley X.; & Reed, M.G.; "Field Results From Wells Treated With Hydroxy-Aluminum", JOURNAL OF PETROLEUM TECHNOLOGY (Sept. 1973), pp. 1108-1112.
3. Dow Chemical Company, "PEI Polymers Infinite Modifications, Practical Versality", Copyrighted 1974.
4. Graham, John W.; Monaghan, P.H.; Osoba, J.S.; "Influence of Propping Sand Wettability of Productivity of Hydraulically Fractured Oil Wells", PETROLEUM TRANSACTIONS, AIME, Vol. 216 (1959).
5. Hower, Wayne F.; "Influence of Clays on the Production of Hydrocarbons", SPE-4785, SPE of AIME Symposium on Formation Damage Control, New Orleans, La., Feb. 7-8, 1974.
6. Hower, Wayne F.; "Adsorption of Surfactants on Montmorillonite", CLAYS AND CLAY MINERALS, Pergamon Press (1970), Vol. 18, pp. 97-105.
7. Hoover, M.F., & Butler, G.B.; "Recent Advances in Ion-Containing Polymers", J. POLYMER SCI, Symposium No. 45, 1-37 (1974).
8. Jackson, Kern C.; "TEXTBOOK OF LITHOLOGY, McGraw-Hill Book Company (1970) (Library of Congress Catalogue Card No. 72-95810) pp. 95-103.
9. Theng, B.K.G.; THE CHEMISTRY OF CLAY-ORGANIC REACTIONS, John Wiley & Son (1974) (Library of Congress Catalog Card No. 74-12524) pp. 1-16.
10. Veley, C.D.; "How Hydrolyzable Metal Ions Stabilize Clays To Prevent Permeability Reduction", SPE-2188, 43rd Annual Fall Meeting of SPE of AIME, Houston, Texas (Sept. 29 - Oct. 2, 1968).
11. Milchem Incorporated, "Milchem's SHALE-TROL Sticky Shale Can't Stop You Anymore", DF-5-75-1M.
12. Chemergy Corporation, "Maintain Maximum Production With PermaFIX and PermaFLO Treatments for CLAY/FINE and SAND CONTROL".
13. ENCYCLOPEDIA POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, Suppl. No. 1, "Alkylenimine Polymers", Interscience Publ., N.Y. Copyrighted 1976, pp. 25-52.
14. Roberts, John D. & Caserio, Marjorie, C., BASIC PRINCIPLES OF ORGANIC CHEMISTRY, Pub. W.A. Benjamin Inc., N.Y., 1965.

7904632

15. Mettzer, Yale L.; WATER SOLUBLE RESINS AND POLYMERS, Noyes Data Corp., Park Ridge, N.J., 1976.
16. Whistler, Roy L.; INDUSTRIAL GUMS, Academic Press, N.Y. 1973.
17. Hoover, Fred M.; "Cationic Quaternary Polyelectrolytes -- A Literature Review", J. MACROMOL. SCI-CHEM., A4(6), October, 1970, pp. 1327-1418.
18. Robinson and Stokes, "Electrolyte Solutions", Butterworth Scientific Publications, 1959.
19. "Enhanced Oil and Gas Recovery & Improved Drilling Methods", 4th Annual DOE Symposium, Vol. 1A (Oil) of Proceedings, Aug. 29-31, 1978; pp. B-1-/1-B-1/25; Tulsa, Okla.; Published by The Petroleum Publishing Co., Box. 1260, Tulsa, OK 74104.

Naast de bovengenoemde literatuurplaatsen beschrijft de Amerikaanse octrooiaanvraag 901.664, ingediend op 4 mei 1978, het gebruik van diverse polymeren voor het stabiliseren van kleiën in aardformaties, in het bijzonder een onderaardse formatie.

De onderhavige uitvinding verschaft een werkwijze voor het wijzigen van de eigenschappen van waterige of organische vloeistoffen of combinaties daarvan. "Waterige vloeistof" als hier gebruikt betekent elke vloeistof die enig water bevat. Ze kan ook andere componenten bevatten, zoals koolwaterstoffen (zoals alkoholen, ethers en andere mengbare of gedeeltelijk mengbare oplosmiddelen), zuren, in water oplosbare of dispergeerbare zouten, gemakkelijk vergasbare componenten (zoals CO₂ en N₂) of vaste stoffen (zoals zand, Portland-cement en proppants) of andere kunststoffen of polymeren, zoals harsen. Deze materialen kunnen ook die omvatten welke hardbaar zijn tot een stijve of halfstijve vaste stof, alsmede die welke niet hardbaar zijn. De vloeistof kan ook deeltjesvormig materiaal bevatten, zoals zand, klei of in zuur oplosbare deeltjes (bijvoorbeeld carbonaat). Deze vloeistof-eigenschappen zijn in hoofdzaak viscositeit en de resulterende schijnbare viscositeit van de vloeistof in diverse media. Deze wijziging van vloeistofeigenschappen is nuttig voor het produceren van viskeus gemaakte en gegeleerde vloeistoffen en voor het behandelen van diverse substraten om de karakteristieken van het substraat te wijzigen, zoals de oppervlakte-actieve aard ervan of de interactie tussen een behandeld substraat en diverse vloeistoffen. De door de uitvinding verschaft materialen voor het wijzigen van de vloeistofeigenschappen of het behandelen van

7904632

diverse substraten kunnen worden samengesteld ter verschaffing van de combinatie van materiaaleigenschappen die gewenst is, bijvoorbeeld oplosbaarheid, affiniteit of afstoting voor diverse vloeistoffen en/of vaste stoffen; stabiliteit voor of degradatie door componenten zoals

5 zuurstof, zuren en water bij diverse temperaturen; of viscositeitskarakteristieken welke variëren met de tijd, de temperatuur, de concentratie, enz. Deze materialen en werkwijzen hebben bijzondere toepassingen bij het verdikken van diverse vloeistoffen zoals waterige vloeistoffen en zuren voor de behandeling van aardformaties, in het bijzonder die welke

10 worden doorsneden door een bron, zoals die gebruikt voor het produceren van water, olie, gas, stoom en andere natuurlijke rijkdommen. De materialen bevatten als wezenlijke component een bepaald type polymeer. Dit type polymeer is een vertakt organisch polymeer met een hoofdketen met een gemiddelde van tenminste één zijketen per hoofdketen en waarbij de

15 zijketen gemiddeld tenminste twee polymeereenheden lang is. In het vertakte polymeer kunnen tot aan ongeveer 98 per 100 hoofdketenpolymeereenheden een of meer vertakkingen hebben. Het vertakte polymeer kan een of meer zijketens hebben op elke polymeereenheid in de hoofdketen indien de polymerisatie- of ent-voorwaarden, de polymeereenheden, de economie en dergelijke dit toelaten. Een polymeereenheid als hier gebruikt heeft betrekking op het deel van een polymeerketen afgeleid van een

20 monomeer, hetzij in de hoofdketen, de zijketen of beide en hetzij rechtstreeks afgeleid van een monomeer of gedeeltelijk gepolymeriseerd of gereageerd ter vorming van een polymeer voorloper, oligomeer of polymeerketen.

25

Een voorkeur verdienende klasse van polymeren binnen de brede klasse van vertakte polymeren volgens de uitvinding bestaat uit vertakte in water oplosbare polymeren. De vertakte polymeren kunnen polymeereenheden, segmenten of delen in diverse rangschikkingen bevatten

30 welke olefiel, olefoob, hydrofiel, hydrofoob of combinaties daarvan zijn. Een voorkeur verdienende klasse van vertakte polymeren bevat grote delen, concentraties of gehalten aan hydrofielen eenheden of segmenten. De vertakte polymeren volgens de uitvinding omvatten in het algemeen combinaties van waterstofgroepen en heterogroepen. Koolwaterstofgroepen zoals hier

35 gebruikt, in het algemeen weergegeven met R, bevatten waterstof en koolstof en kunnen ook heteroatomen of -groepen bevatten, maar in het alge-

7904632

meen zijn waterstof en koolstof overheersend met betrekking tot het aantal atomen. Bijvoorbeeld kan de koolwaterstofgroep een groep van een van de formules 1 tot 10 zijn, maar zij is niet daartoe beperkt.

Een andere voorkeur verdienende klasse van vertakte polymeren volgens de uitvinding zijn die welke ionische groepen bevatten. Deze ionische groepen kunnen kationisch, anionisch, amfoteer, neutraal of ionisch gebalanceerd of combinaties daarvan zijn. De ionische groepen zijn of bevatten gewoonlijk heteroatomen of -groepen, welke als hierin gebruikt zuurstof, stikstof, zwavel, fosfor, metalen zoals alkalimetalen, aardalkalimetalen, metalen uit de groepen IV, V en VII van het periodiek systeem, combinaties daarvan en combinaties daarvan met koolstof en/of waterstof zijn. Ionische groepen kunnen zijn opgenomen in of met aromatische groepen, heterocyclische groepen, onverzadigde bindingen, carboxyl, carbonyl, keto, amide, imide, sulfo, hydroxyl en dergelijke.

Zo kan de uitvinding breed worden opgevat als het gebruik van bepaalde types van vertakte polymeren en het vinden van bepaalde vertakte polymeren die onverwachte stabiliteit en effectiviteit hebben. Bijvoorbeeld kan bij de behandeling van een aardformatie of het wijzigen van de eigenschappen van een waterige vloeistof onder gebruikmaking van een in water dispergeerbaar polymeer de behandeling of de wijziging worden verbeterd door een van deze bepaalde vertakte polymeren te gebruiken met een molecuulgewicht van ongeveer 900 tot 50.000.000 met een gemiddelde van tenminste één zijketen per hoofdketen en waarbij de zijketen gemiddeld tenminste twee polymeereenheden lang is. Het vertakte polymeer kan eventueel ionisch zijn, of ionische en/of niet-ionische segmenten bevatten afhankelijk van het gewenste specifieke effect en toepassing. Het vertakte polymeer kan worden bereid door elk van diverse methoden of variaties en kan worden bereid op zodanige wijze dat het de specifieke combinatie van segmenten bevat en de gezien de onderhavige openbaring gewenste eigenschappen heeft. Evenzo kan het vertakte polymeer worden toegepast volgens elk van de talrijke methoden of variaties daarvan.

In een aspect van de uitvinding worden vertakte ionische polymeren gebruikt ter behandeling van deeltjesvormige of vezelige formaties, in het bijzonder aarde-deeltjes, om de vloeistofstromingskarakteristieken en/of de oppervlakte-karakteristieken van de deeltjes

7904632

of de aardformatie te wijzigen. De vertakte polymeren volgens de uitvinding kunnen worden gebruikt om de viscositeit of de gelstructuur van vele waterige vloeistoffen te wijzigen en om de oppervlakte-eigenschappen, de vloeistofstroming en de aantrekkings/afstotings-karakteristieken van vele formaties te wijzigen. Hetzelfde mechanisme of verschillende mechanismen kunnen de wijzigingen teweeg brengen in de verschillende toepassingen. De formaties kunnen zijn samengesteld uit losse of samenhangende deeltjes of vezels. De formatie kan ook bestaan uit gesuspenderde deeltjes, vezels of massa's. Een formatie kan zijn een vaste ondoordringbare massa welke geëtt of uitgeloofd is ter vorming van een poreuze, doorlaatbare formatie, welke equivalent is aan een poreuze doorlaatbare formatie verkregen door deeltjes of vezels samen te persen. Samengeperste formaties kunnen los of verstevigd zijn door natuurlijke of kunstmatige bindmiddelen, zoals harsen, anorganische cementen, waaronder silicaat- en Portland-types. Zoals hier gebruikt zal deeltjesvormig en deeltjesvormige formatie elk van de bovenstaande types van deeltjes, formaties of struduren omvatten. De vloeistofstroming- of oppervlakte-karakteristieken betekenen de netto respons van de deeltjes of de formatie op stroming of weerstand tegen stroming met betrekking tot een bepaalde vloeistof en op de aantrekking, afstoting of betrekkelijk inerte aard van de deeltjes of de formatie op een of meer vloeistoffen of materialen die in vloeistoffen gesuspenderd zijn. De deeltjes kunnen gesuspenderd zijn in een vloeistof of hetzij los hetzij stevig in een massa gepakt zijn. Binnen dit aspect van de uitvinding omvat een specifieke werkwijze de behandeling van deeltjes, gepakt in een formatie, ter vermindering van de doorlaatbaarheid van de formatie voor de stroming van water of van een waterige vloeistof. De werkwijze omvat slechts het brengen of in aanraking brengen van een vloeibare fase bij de formatie, welke vloeibare fase een effectieve hoeveelheid bevat van een polymeer ter behandeling van tenminste een deel van de aangrenzende formatie. De behandelde zone dient bij voorkeur een minimale dikte van ongeveer 2,54 cm te hebben. Natuurlijk dient voor toepassingen die de waterige vloeistof-eigenschappen wijzigen, zoals wijziging van het vloeistofverlies van behandelings- of boorvloeistoffen, de penetratie van waterige vloeistof en vertakt polymeer minimaal te zijn of slechts een fractie van 2,54 cm. Het polymeer is bij voorkeur een vertakt organisch polymeer met een molecuulge-

7904632

wicht van ongeveer 900 tot 50.000.000 met een hoofdketen met reactieve plaatsen waar een zijketen kan worden of is bevestigd, waarbij zijketens zijn bevestigd aan de hoofdketen in een concentratie van ongeveer 0,1 tot 99 % van de genoemde reactieve plaatsen. Het vertakte organische polymeer bevat ook een hydrofiel deel in een concentratie voldoende om de gewenste hydrofoiel-Hydrofoob-balans te produceren binnen de formatie en om de hydrofiel-eigenschappen in de formatie te wijzigen. Deze vloeistoffase stroomt of wordt gepompt of geïnjecteerd in de formatie en het polymeer laat men met de formatie in aanraking komen. Voor dit doel hebben de voorkeur verdienende klassen van polymeren bindende groepen, bijvoorbeeld ionische groepen voor het binden of hechten aan de formatie. Bijvoorbeeld wanneer de formatie een in het algemeen anionische aard heeft is een voorkeur verdienend polymeer een kationisch polymeer, zodat de kationische groepen zich kunnen hechten aan of zich verbinden met de anionische plaatsen van de formatie. De polymeren met een hoger molecuulgewicht en polymeren met hoge concentraties aan ionische groepen maken eveneens de behandeling meer permanent en hebben een verbeterde doeltreffendheid of effectiviteit.

In nog een ander aspect van de uitvinding kan een andere klasse van polymeren worden bereid, welke enige hydrofobe en/of oleofiele delen, vertakkingen of totale aard hebben, zodat deze polymeren kunnen worden bevestigd aan formaties of gesuspendeerd binnen vloeistoffen in de formatie ter verschaffing van een oppervlakte-effect op de deeltjes of de formatie welke de stroming van organische vloeistoffen of koolwaterstofvloeistoffen vertraagt en de doorlaatbaarheid van de formatie voor waterige vloeistoffen verhoogt of ertoe neigt koolwaterstof of op organisch materiaal gebaseerde vloeistoffen te geleren. Zoals hier gebruikt omvatten koolwaterstofvloeistoffen zowel olie, gas als mengsels daarvan. Een aspect van het wijzigen van de doorlaatbaarheid van de formatie is de verandering van de water/olie-verhouding (WOR). Zoals hier gebruikt zal WOR de verhouding aangeven van waterige vloeistof tot koolwaterstoffen, welke term olie, gas of mengsels daarvan omvat. De produktie van diverse polymeerklassen ter verwezenlijking van de gewenste modificatie; ter verschaffing van de gewenste aantrekkings-, afstotings- of suspendeer-eigenschappen; en ter verschaffing van de gewenste viskeusmaking, gelering of voorkeur voor organische of

7904632

waterige vloeistoffen kan plaats vinden met het oog op de thans gegeven openbaring.

Bijvoorbeeld kan een voorkeur verdienende klasse van kationische polymeren die hydrofiel zijn en sterk hydrofiele zijketens hebben worden gebruikt ter behandeling van of hechting aan een formatie met anionische plaatsen. Deze hechting is langdurig of nagenoeg permanent in die zin dat het effect niet gemakkelijk wordt verwijderd door wassen of doorstromen van de formatie met zuren, basen, organische of waterige vloeistoffen. Deze polymeren zijn ook bruikbaar voor klei-stabilisatie. Het hydrofiele deel van het polymeer hydrateert in aanwezigheid van water, zoutoplossing of de meeste waterige vloeistoffen, hetgeen naar gemeend wordt pseudo-structuur teweeg brengt in de waterige vloeistof, resulterend in een schijnbare toeneming in viscositeit. Of in andere woorden, het netto-effect is dat de weerstand tegen stroming of de druk vereist om een bepaalde stroming van waterige vloeistof te verschaffen wordt verhoogd. Het hydrofiele deel zal naar gemeend wordt gedeeltelijk dehydrateren, krimpen of een gladder stroomkanaal vormen in aanwezigheid van koolwaterstoffen of andere organische vloeistoffen, waardoor de doorlaatbaarheid voor organische vloeistoffen wordt verhoogd of de doorlaatbaarheid voor koolwaterstoffen niet aanmerkelijk wordt veranderd. Bepaalde voorkeurspolymeren volgens de uitvinding hebben een effectiviteit zodanig dat ze tenminste 10 % verandering in de relatieve doorlaatbaarheid voor een waterige vloeistof teweeg brengen in de meeste losse of tot één geheel verenigde deeltjesvormige formaties, hetzij lagen hetzij kernen. Deze hydrofiele aard van het vertakte polymeer produceert ook een waterig geleermiddel met een onverwacht hoge doeltreffendheid en hoge stabiliteit zelfs in waterige en in het bijzonder zure vloeistoffen. De effectiviteit bij het geleren van een waterige vloeistof wordt aangegeven door een aanzienlijke toeneming in viscositeit, zoals een toeneming van tenminste 10 % in vergelijking met soortgelijke polymeren die lineair zijn.

Daarnaast hebben bepaalde voorkeursklassen van polymeren een langdurige stabiliteit, hetgeen betekent dat dit effect nog zal aanhouden zelfs nadat 1000 poriënvolumes van een normaliter nadelige vloeistof zijn gestroomd door de behandelde formatie. Deze stabiliteit zal worden beïnvloed door de aard van het polymeer en de betrokken forma-

7904632

5 tie die behandeld wordt. Bijvoorbeeld verdient bij kiezelhoudende of anionische formatie een kationisch polymeer de voorkeur terwijl voor kationische of neutrale formaties, zoals kalksteen of dolomiet, een anionisch of amfoteer polymeer de voorkeur verdient. Voor formaties en/of welke geen duidelijk ionisch karakter hebben of waarvan de ionische aard zwak is kan de stabiliteit of de langdurigheid vaak worden verbeterd door verhoging van het molecuulgewicht van het polymeer (bijvoorbeeld verknoping) en/of de lengte en het aantal zijketens.

10 Een andere voorkeursklasse van polymeren heeft in hoofdzaak een neutrale, niet-ionische of amfotere aard, zodat het bij voorkeur zwak wordt geadsorbeerd op de gastheerformatie en/of andere vaste stoffen, bijvoorbeeld gesuspendeerde deeltjesvormige vaste stoffen. Daarnaast kan dit polymeer solvateren en/of zwellen met hetzij waterige hetzij organische vloeistoffen afhankelijk van de exacte hydro-
15 fiele-hydrofobe aard van het polymeer ter verschaffing van de gewenste weerstand tegen stroming. Deze polymeren kunnen worden gebruikt voor aanzuring, breken, grint- of zand-pakken, afsluiten van vloeistoffen die in een formatie stromen, afleiden van vloeistoffen, boren, bron-voltocciing, vullen, onder water zetten of tertiaire winning, of een com-
20 binatie daarvan. Ze zijn in het bijzonder bruikbaar voor mobiliteits-beheersing, zoals bij polymeer-onderloping en andere verbeterde winningsmethoden.

Specifieke toepassingen van voorkeur verdienende klassen van vertakte polymeren omvatten (1) verlaging van de verhouding
25 van water tot olie (WOR) voor bronnen, (2) verminderen van de waterstroming, (3) verbetering van de stroming of produktie van koolwaterstoffen, omvattende olie, gas of mengsels daarvan, hetzij alleen hetzij in aanwezigheid van een waterige vloeistof, (4) afstoppen of verleggen van de stroom van waterige vloeistof in of naar delen van een formatie,
30 (5) verhogen van de vis-cositeit en/of beheersing van het vloeistofverlies van vloeistoffen gebruikt in een bron, zoals in drager- of behandelingsvloeistoffen, grint-pak-vloeistoffen, boor-, overwerk- of voltocciingsvloeistoffen, (6) verlegging van de stroming van bron- of formatievloeistoffen, bijvoorbeeld om de mobiliteit of het injectie-
35 profiel te wijzigen of om de vloeistofinjectie te beheersen, (7) verlagen of verhogen van de weerstand tegen stroming van waterige vloeistof.

7904632

stoffen, organische vloeistoffen, mengsels daarvan of een component daarvan in een formatie, (8) verbeteren van de viscositeit van waterige of organische vloeistoffen en in het bijzonder wanneer die vloeistoffen binnenkomen of in aanraking komen met bepaalde types van formaties, (9) afstoten van bepaalde vloeistoffen, zouten, vaste stoffen of materialen van een formatie of structuur, of gesuspendeerd in een vloeistof, (10) geleren van waterige vloeistoffen, in het bijzonder zure vloeistoffen, (11) als dragervloeistoffen voor deeltjesvormige vaste stoffen, bijvoorbeeld grint-pakking, breken, aanzuren of een combinatie daarvan, (12) klei-stabilisatie, (13) als vlokmiddel voor gesuspendeerde deeltjes, (14) het behandelen van oppervlakken om ze waterige of organische vloeistoffen of ionische materialen te doen aantrekken of afstoten, (15) als zuur-extender of -vertragingsmiddel, (16) vloeistofverliesbeheersing en/of viskeus-making voor breking en/of zuurmaking, (17) voorkomen of breken van bepaalde emulsies, in het bijzonder water- en -koolwaterstof-emulsies die men vaak in formaties tegenkomt, (18) vormen van een waterige vulgel rond leidingen zoals pijpleidingen, putten, tunnels, mijnschachten, rioolbuizen, koolwaterstofopslagkelders, (19) werken als oppervlakte-actief of bindend middel tussen vaste en vloeistoffen; een of meer vloeistoffen zoals voor het verhogen van de adhesie van harsen of het consolideren van materialen aan bepaalde oppervlakken; of een of meer vaste fasen zoals tussen vaste stoffen die gesuspendeerd zijn in een vloeistof en een formatie, en (20) behandeling van onbeklede of slecht beklede silica-oppervlakken binnen een harsconsolidatie van vaste stoffen (bijvoorbeeld grintpakkingen, formatie-deeltjes en dergelijke) om het resulterende geheel bestendiger te maken tegen wateraantasting.

Derhalve omvat in het algemeen gesproken een voorkeurstoepassing van de uitvinding een of meer werkwijzen en polymeersamenstellingen voor het wijzigen van de oppervlakke-karakteristieken van en/of vloeistofstromingskarakteristieken of een substraat of een formatie waarbij men de genoemde formatie in aanraking brengt met een sterk vertakt organisch polymeer dat een hechtend gedeelte en een modificerend gedeelte heeft. Het hechtende deel van het polymeer heeft in het algemeen ionische groepen welke de gewenste ionische binding of afstoting teweeg brengen in de formatie. Het modificerende deel van het polymeer heeft de hydrofiel-hydrofoob-balans die gewenst is om de gewenste

7904632

formatie-oppervlakte-karakteristieken en/of interactie met vloeistoffen zoals gelering en verhoging of verlaging van de doorlaatbaarheid voor bepaalde vloeistoffen teweeg te brengen.

- Voorkeur verdienende polymeren kunnen worden ge-
- 5 klassificeerd volgens de hoofdkenmerken van de formatie die behandeld moet worden of de toepassing, het type polymeerhechting of adsorptie-mechanisme, het type modificerend polymeerge-deel^{het}, de polymeeroplosbaa-
heid of de suspendeer-karakteristieken en de functies welke polymeer kan uitvoeren zoals aangegeven in de volgende tabel.

7904632

Karakteristieken van vertakte polymeren									
Polymeer		Formatie				Functie			
Rechtend deel		Modificerend deel				Type			
onische aard	Adsorptie sterkte	Hydrofiel/ Hydrofoob	Ionische aard	Oplosbaarheidsaard van het polymeer		Overheersende ionische aard			
anionisch	Sterk	Hydrofiel	ionische of niet ionisch	waterige vloeistoffen en/of polaire oplos- middelen		anionisch	Zandsteen	Verlaging van de waterdoorlaatbaarheid, ver- hoging van de oliestroom of verhoging van de waterige vloeistof-viscositeit	
nionisch of nfoteer	Matig	Hydrofiel	ionisch of niet ionisch	waterige vloeistoffen en/of polaire oplos- middelen		kationisch	Kalksteen	Verlaging van de waterdoorlaatbaarheid, ver- hoging van de oliestroom of verhoging van de waterige vloeistof-viscositeit	
anionisch	Sterk	Hydrofoob	Niet-ionisch	organische oplosmiddelen		anionisch	Zandsteen	Verhoging van de waterdoorlaatbaarheid of ver- hoging van de organische vloeistof-viscositeit	
nionisch of nfoteer	Matig	Hydrofoob	Niet-ionisch	organische oplosmiddelen		kationisch	Kalksteen	Verhoging van de waterdoorlaatbaarheid of ver- hoging van de organische vloeistof-viscositeit	
iet-ionisch	Zwak of geen	Hydrofiel	Niet-ionisch	Waterige vloeistoffen en/of polaire oplos- middelen		Zandsteen of kalksteen	Zandsteen of kalksteen	Verhoging van de waterige vloeistof-viscositeit of verstrooiing van de waterige vloeistofstroom	

In een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding wordt een eenvoudige éénstaps-, éénfase- of één middel-behandelings-werkwijze verschaft voor het modificeren van de oppervlakte-eigenschappen, de bevochtigbaarheid of de vloeistof-stromingseigenschappen van een aardformatie, in het bijzonder een onderaardse formatie, doorsneden door een put, zoals een producerende olie- of gas-bron. De behandeling kan ook worden toegepast door enten of vormen van het vertakte polymeer in situ. Deze behandeling is nagenoeg permanent en zeer stabiel tegen zuren, zuurstof en temperaturen tot aan tenminste 93 tot 177°C. Voor sommige voorkeur verdienende polymeren kunnen nog hogere temperaturen worden verdragen. Voorts is de behandeling zeer stabiel in aanwezigheid van de meeste elektrolytoplossingen, zoals zout of zoutoplossing welke normaliter andere polymeren (bijvoorbeeld polyacrylamiden en derivaten) die eerder werden gebruikt voor zulke behandelingen aantasten. Deze acrylamide-polymeren zullen desorberen of afgebroken worden in de formatie. In deze behandelingswerkwijze wordt een bepaalde klasse van vertakte organische polymeren met een molecuulgewicht van ongeveer 900 tot 50.000.000 in aanraking gebracht met of toegepast in een vloeistofdragermedium, bij voorkeur een waterige vloeistoffase, op de formatie. De polymeerdrager-vloeistof kan ook een emulsie, waterige oplossing van anorganische zouten, een koolwaterstofvloeistof, een polair oplosmiddel zoals polaire en/of zuurstofhoudende koolwaterstoffen of mengsels daarvan zijn. Het polymeer heeft bepaalde ionische en hydrofiele eigenschappen. Afhankelijk van de oppervlakte-eigenschappen of bevochtigbaarheidskarakteristieken die gewenst zijn voor de behandelde aard- of deeltjesvormige formatie kan het polymeer niet ionisch, amfoteer, neutraal, anionisch, of een combinatie daarvan zijn. Voor de behandeling van de meeste zandsteenformaties en in het bijzonder onderaardse olieproducerende formaties verdient het kationische polymeer de voorkeur. Voor sommige formaties, zoals die met een hoge concentratie aan carbonaat, verdient het anionische polymeer of amfoteer polymeer de voorkeur. Wanneer zwakke of reversibele adsorptie de voorkeur verdient kunnen niet-ionische polymeren worden gebruikt, zoals voor polymeer-onderloping of bij tertiaire onderloping om de mobiliteitsverhouding van vloeistoffasen in de formatie te veranderen. Het ionische polymeer heeft bij voorkeur een berekende ionische concentratie van ongeveer 5×10^{-2} tot 1×10^{-10} of bij voor-

7904632

keur 5×10^{-2} tot 1×10^{-5} ionische plaatsen per eenheid van molecuulgewicht.

De ionische concentratie van bepaalde voorkeur verdienende polymeren wordt berekend door optellen van het aantal ladingen in de vorm van ionisch geladen atomen, radicalen of groepen, omvattende zowel de hoofdketen, zijgroepen en zijketens en vervolgens delen van dit aantal ladingen door het molecuulgewicht van de herhalingseenheid of het representatieve deel van het polymeer. Dit geeft het aantal ladingen per representatieve gewichtseenheid van het polymeer. Bijvoorbeeld heeft polyethyleenamine met één stikstof per herhalende polymeereenheid, bijvoorbeeld weergegeven door formule 11, één positief geladen stikstof of kation per herhalingseenheid en een molecuulgewicht van 44, hetgeen een ladingsdichtheid van $1/44$ of ongeveer $2,3 \times 10^{-2}$ oplevert. Dit omvat niet het tegenion (A^-). Voor polymeren zoals polyalkylaminen kan de ionische lading of de mate van ionisatie worden gevarieerd of veranderd door bijstelling van de pH, het oplosmiddel of de zouten in het oplosmiddel. Voor ionische concentratieberekenings-doeleinden dienen alle atomen, radicalen of groepen welke normaliter kunnen worden geladen onder enige voorwaarde van gebruik als geladen te worden beschouwd voor de berekening tenzij bijstellingen om sommige groepen te ioniseren zou leiden tot de-ionisatie of storing met andere.

In een ander voorbeeld van de berekening van de ladingsdichtheid voor een vertakt copolymeer van eenheden A, B en C, zoals weergegeven door formule 12 gaat men als volgt te werk:

<u>Berekening van het molecuulgewicht</u>			
<u>Polymeer-eenheid</u>	<u>Molecuulgewicht van de eenheid</u>	<u>Aantal eenheden</u>	<u>Gewicht aan eenheden in het polymeer</u>
A	114	1000	114.000
B	58	1000	58.000
C	5263	10	<u>52.630</u>
			224.630 Totaal gemiddeld molecuulgewicht.

7904632

Berekening van het aantal ladingen per eenheid

	<u>Polymeer- eenheid</u>	<u>Ladingen per eenheid</u>	<u>Aantal eenheden</u>	<u>Aantal ladingen</u>
	A	2	1000	2000
5	B	0	1000	0
	C	1	10	10
				2010
				Totaal gemiddeld aantal ladingen.

Gemiddelde ladingsconcentratie = 2010 ladingen/224.630 eenheden van
 10 molecuulgewicht = $8,9 \times 10^{-3}$ ladingen per eenheid van molecuulgewicht.

Een voorkeur verdienend type van vertakt polymeer heeft een nagenoeg lineaire hoofdketen met reactieve plaatsen waaraan vertakte ketens kunnen worden gehecht. Deze nagenoeg lineaire hoofdketen kan zijn een homopolymeer of een copolymeer met de reactieve plaatsen in de hoofdketen of de zijgroepen. Nagenoeg lineair als hier gebruikt omvat
 15 polymeren met zijgroepen welke niet meer dan ongeveer twee polymeereenheden lang zijn. De monomeereenheden voor deze hoofdketen kunnen alifatische, aromatische, hetero-groepen of combinaties daarvan zijn of bevatten. Zoals hier gebruikt betekent de term "homopolymeer" een polymeer verkregen onder toepassing van monomeren met een concentratie van tenminste
 20 ongeveer 98 % van een type monomeer, en "copolymeer" heeft betrekking op polymeren verkregen onder toepassing van meer dan een type monomeer in concentraties van tenminste ongeveer 1 %, dat wil zeggen significante hoeveelheden. De term "copolymeer" als hier gebruikt omvat copolymeren, terpolymeren, enz., met 2 tot 8 types monomeren in diverse concentraties
 25 of homopolymeren wanneer zulke monomeereenheden of polymeereenheden zijn gederiviseerd, zoals gehydrolyseerd acrylamide. Zowel homopolymeren als copolymeren en delen daarvan kunnen worden bereid in een éénstaps regelmatige of onregelde polymerisatie van monomeren, oligomeren, polymeren of mengsels daarvan of door meerstapspolymerisatie van monomeren, oligomeren, prepolymereen of mengsels daarvan. Het vertakte polymeer kan op onregelde wijze gepolymeriseerde delen, op regelmatige wijze gepolymeriseerde delen, geblokpolymeriseerde delen of combinaties daarvan omvatten. Het vertakte polymeer of delen daarvan kan worden ver-
 30 kregen door een of meer bekende ladingsgewijze of continue polymerisatiewerkwijzen of het kan worden gepolymeriseerd in situ, zoals in een aard-

7904632

formatie waar het zal worden toegepast. De effectiviteit van het vertakte polymeer voor een specifieke toepassing, de structuur en de viscositeit ervan, de mate van vertakking, de lengte van de polymeerketens enz. zijn gevoelig voor de polymerisatie-omstandigheden en de nauwkeurigheid van beheersing van factoren, zoals temperatuur, verdunnings- of oplosmiddelen, druk, pH, elektrolytttype en concentratie, roering en andere normale variabelen. Elke zijketen kan in hoofdzaak lineair zijn of zelf in hoge mate vertakt zijn of de gewenste mate van vertakking hebben zoals hierin aangegeven.

De stabiliteit van het vertakte polymeer is een functie van de polymeerbindingen en de omgeving waaraan zij worden blootgesteld. Het polymeer dient stabiel te zijn tegen blootstelling aan hoge temperatuur, zuur, oxydatie, hydrolyse en afschuiving. Voor WOR-toepassingen is een hoge stabiliteit gewenst. Voor andere toepassingen, zoals het geleren van zuren behoeft het polymeer niet zo stabiel te zijn over langere tijd. Voorkeur verdienende hoofdketenbindingen omvatten C-C, C-N-C, C-O-C en combinaties daarvan. De stabiliteit van de zijketen- en zijgroepbindingen is eveneens kritisch en deze dient voldoende hoog te zijn voor de meeste toepassingen. Voor het wijzigen van de vloeistofstromingseigenschappen in formaties bevatten bepaalde voorkeur verdienende vertakte polymeren polyamine- en polyetherbindingen in de zijketens. Gemeend wordt dat de vertakking tevens de hoofdketenstabiliteit van bepaalde polymeren verhoogt, zoals die welke esterbindingen bevatten. Bepaalde voorkeur verdienende polymeren met C-C-binding, esterbinding en polyether-zijketens zijn verrassend doeltreffend gebleven bij temperaturen boven ongeveer 177°C. Dit verschaft een voorkeur verdienend polymeer van hoge stabiliteit. Met de koolstof-koolstof-binding zijn de ionische groepen en hydrofiele of watersolubiliserende groepen in zijgroepen of zijketens. Voor adequate wateroplosbaarheid dient er tenminste een ionisch of hydrofiele groep te zijn op elke 5 of 6 koolstofatomen. Dat wil zeggen de verhouding van koolstof tot heteroatomen of -groep dient minder dan ongeveer 7:1 te zijn. De aard van de ionische of hydrofiele groepen en het type koolstof- of koolwaterstofgroepen dat aanwezig is zal de oplosbaarheid en de verhouding van koolstof tot hydrofiele groepen beïnvloeden. Een voorkeur verdienende klasse van polymeren is de wateroplosbare polymeren; alle polymeren behoeven echter niet in water

7904632

oplosbaar te zijn, afhankelijk van hun gebruik of functie. "Oplosbaarheid in water" zoals hier gebruikt betekent een oplosbaarheid van tenminste 5 ppm, bij voorkeur ongeveer 1 gew.%, in een waterige vloeistof. Voor polymeren die ionisch gehecht moeten worden aan een geladen formatie of structuur die behandeld moet worden moet het polymeer tenminste dispergeerbaar zijn in een vloeistof en tenminste ten dele ioniseerbaar in aanwezigheid van een oplosmiddel, zoals water, een polair oplosmiddel of mengsels daarvan. Het kan wenselijk zijn koolwaterstofvloeistoffen, gesubstitueerde of polaire koolwaterstoffen, zoals zuurstofhoudende koolwaterstoffen, te gebruiken. Deze koolwaterstofoplosmiddelen omvatten alcohollen (methanol, ethanol, isopropanol), glycolethers en ethyleenglycol en dergelijke. Gemakkelijk vergasbare dragervloeistoffen die bruikbaar zijn in het onderhavige geval omvatten maar zijn niet beperkt tot kooldioxyde, ammoniak, stikstof, laagmoleculaire koolwaterstoffen of gesubstitueerde koolwaterstoffen. Deze materialen kunnen ook worden gebruikt als gemakkelijk vergasbare component van een vloeistofsysteem of als een hoofdcomponent van een nevel- of schuimdrager. Deze vloeistoffen kunnen worden gebruikt als oplosmiddelen, dragervloeistoffen, voorspoelingen, naspoelingen of een combinatie daarvan om het polymeer te plaatsen of te suspenderen. De mate van vertakking, verknoping, molecuulgewicht en stereoconfiguratie moet ook in aanmerking worden genomen tezamen met de chemische bestanddelen, bijvoorbeeld hydrofiele groepen en ionische aard, ter bepaling van de oplosbaarheid, aantrekking, afstoting, suspensie, adsorptie en andere eigenschappen die de sterkte van hechting aan de formatie of suspensie in een vloeistof bepalen, alsmede de vloeistof-eigenschappen waaronder adsorptie, hydratie, en weerstand tegen of bevordering van vloeistofstroming voor hetzij waterige hetzij organische vloeistoffen. Voor sommige toepassingen kan het wenselijk zijn een polymeer of delen daarvan te hebben die vaste stoffen, de omgevende formatie en/of andere polymeerketens afstoten, suspenderen of dispergeren. Een polymeer met een hoog molecuulgewicht met een hoge concentratie aan koolwaterstofgroepen leidt gewoonlijk tot een vloeistof met een hoge viscositeit en is minder oplosbaar in waterige vloeistof. Dit polymeer zou ook oplosbaar of dispergeerbaar in organische vloeistoffen kunnen zijn. Een hoge concentratie aan hydrofiele groepen doet de oplosbaarheid, hydratatie of solvatatie in water toenemen. Gemeend wordt dat voor een

7904632

bepaald molecuulgewicht een sterk vertakt hydrofiel polymeer meer water zal insluiten of beïnvloeden dan een meer lineair hydrofiel polymeer en effectiever zal hydrateren of zwellen ter verhoging van de viscositeit van de waterige vloeistof waarin het wordt opgelost of waarmee het ge-
 5 associeerd is terwijl het gehecht is aan een formatie of structuur. Dat wil zeggen het op willekeurige wijze vertakte polymeer zal een groter hydrodynamisch volume hebben of met meer water associëren en effectiever zijn bij het verminderen van de waterige vloeistofstroming. Daarentegen zal een polymeer met langere zijketens effectiever zijn voor
 10 het geleren van waterige vloeistoffen of het verminderen van de WOR dan een polymeer met kortere zijketens, in het bijzonder bij sterk doorlaatbare formaties of formaties met grotere poriën.

Voor polymeren met een hoge oplosbaarheid in waterige vloeistoffen of polymeren met een hoge ionische concentratie is het
 15 gewenst dat zij hetero-atomen of -groepen bevatten, zoals stikstof, zuurstof, fosfor, zwavel, carboxyl, carbonyl, carbinol, cyaan, ether, acetaal, carboxamide, alkylideen, alkyleen of gesubstitueerde aromatische groepen in het vertakte polymeer. De eerste elf atomen en groepen verdienen de voorkeur. De heterogroepen en zijketens dienen te worden ge-
 20 kozen naar gelang de gewenste stabiliteit. Ze kunnen ook worden gerangschikt om de stabiliteit van het polymeer te verminderen voor sommige toepassingen, zoals door hydrolyse, aantasting door zuur of zuurstof, of thermische ontleding.

In een methode ter bereiding van het vertakte polymeer moet de hoofdketen reactieve plaatsen bevatten welke zullen reage-
 25 ren met een overeenkomstige reactieve plaats in het monomeer of in de zijketen die moet worden aangehecht. De vertakking kan ook worden bewerkstelligd door homopolymerisatie, waarbij het monomeer reageert met andere monomeren, oligomeren of polymeren om op willekeurig verdeelde wijze zij-
 30 ketens of een vertakt polymeer te vormen zoals in het geval van bepaalde alkyleenimininen (bijvoorbeeld een azirideen ter verschaffing van PEI) waarin de alkyleengroep bij voorkeur ongeveer 2 tot 3 koolstofatomen bevat. In een andere methode kan de zijketen worden gehecht aan een monomeereenheid en vervolgens een type of mengsels van monomeren worden ge-
 35 polymeriseerd ter vorming van de hoofdketen, de zijketen of beide. De vertakking kan ook worden teweeg gebracht door reactie met of enten van

7904632

een zijpolymeerketen op een lineaire hoofdketen, een iets vertakte hoofdketen of een hoofdketen met zijgroepen. De zijketens kan door middel van overeenkomstige reactieve plaatsen worden bevestigd aan de lineaire hoofdketen of aan wat kan worden beschouwd als een zijtak of een zijgroep van de zijketen. Nadat de zijketen of zijketenmonomeren zijn bevestigd kan de reactieve plaats als niet langer reactief worden beschouwd. Zoals bij de hoofdketen kunnen de zijketens of zijgroepen hetero-atomen of groepen bevatten zoals, maar niet beperkt tot, zuurstof, stikstof, fosfor, halogeniden, hydroxyl, carbonyl, acetaal, hydroxy, alkoxy, alkepoxy, carboxyl, ester, keto, kationisch zout, amide, amine, imide, imine, andere stikstofgroepen, soortgelijke zwavelgroepen, onverzadigde en cyclische koolstofkoolstof- of koolstof-hetero-atoom-bindingen. De term "hetero" omvat tevens metalen zoals de alkalimetalen (groep IA), aardalkalimetalen (groep IIA) en metalen uit de groepen III, IV, V en VIII van het periodiek systeem, zoals lithium, natrium, kalium, koper, rubidium, zilver, cesium, magnesium, calcium, zink, strontium, cadmium, barium, aluminium, titaan, zirkoon, cerium, molybdeen, lood, vanadium, arseen, antimoon, bismuth, chroom, wolfram, mangaan, ijzer, cobalt, nikkel en combinaties daarvan. Het vertakte polymeer kan ook worden bereid door reactie of polymerisatie van een of meer monomeren op reactieve plaatsen in of op de hoofdketen ter verschaffing van zijtakken met willekeurig verdeelde lengte op diverse plaatsen op het hoofdketenpolymeer en/of op diverse zijketens.

In een methode kunnen de reactieve plaatsen in de polymeerhoofdketen, zijketen of monomeer elk atoom, radicaal of groep zijn dat of die zullen reageren met een overeenkomstige reactieve groep in de hoofdketen, de zijketen of een monomeer ter bevestiging van de zijketen aan de hoofdketen. Bij het vormen, vertakken of enten van het polymeer moet er tenminste een reactieve plaats in de hoofdketen zijn om een zijketen te bevestigen, maar er kunnen een of meer reactieve plaatsen in de zijketen zijn mits verknoping geen probleem van betekenis is. De reactieve plaats of plaatsen kunnen als vertakkingsmiddel worden beschouwd. Het vertakkingsmiddel kan ook zijn een volledige monomere of polymere eenheid met een of meer reactieve plaatsen welke zal reageren of polymeriseren onder vorming van het vertakte polymeer volgens de uitvinding of een deel daarvan. In het bijzonder voor in situ enten of polymeriseren kan als vertakkingsmiddel worden beschouwd een monomeer,

7904632

oligomeer of polymeer en niet slechts de reactieve plaats of groep, zoals epichloorhydrien bevestigd aan het vertakkende of verknopende polymeer. Enige verknoping kan worden getolereerd en in bijzondere gevallen, zoals lage ionische aantrekking, hoge porositeit van de formatie en een omgeving van hoge temperatuur is uitgebreide verknoping tezamen met de vertakking behulpzaam bij het verkrijgen van stabiliteit en effectiviteit, in het bijzonder voor het verminderen van de WOR, het opvullen van voegen, het wegleiden van stromen, enz. Het resulterende polymeer dient nog in water oplosbaar te zijn.

De reactieve plaatsen kunnen worden gekozen uit een of meer van de volgende chemische groepen om te reageren met een overeenkomstige reactieve plaats: (1) alcohol, (2) aldehyde of keton, (3) alkeen, (4) alkylhalogenide, (5) alkyn, (6) amine, (7) een zuur of zuur-equivalent dat een ester, anhydride of een acylhalogenide omvat, (8) amide, (9) epoxyde, (10) acetaal of ketaal, (11) nitril, (12) sulfiden en soortgelijke of equivalente reactieve groepen.

Onderkend wordt dat de effectiviteit van vertakte polymeren bij het verminderen van de waterstroming en/of het wijzigen van de waterige vloeistof-eigenschappen diverse moleculaire variabelen blijkt te omvatten. Bijzondere karakteristieken kunnen worden ingebouwd in de vertakte polymeren om aan diverse toepassingen te voldoen, zoals de vertakingsgraad, de lengte van zijketens, de ionische aard van de hoofd- en de zijketens, het molecuulgewicht van de hoofdketen en de zijketens en de mate van verknoping.

Om het polymeer te bevestigen aan deeltjesvormige vaste stoffen verdient het in het algemeen de voorkeur dat de overheersende ionische lading op de oppervlakken van een substraat of vaste stoffen worden gereageerd met een vertakt polymeer dat tegengestelde ionische ladingen heeft in de hoofdketenstructuur; de uitvoerbaarheid is echter niet tot dit mechanisme beperkt. Vertakte polymeren met een hoger molecuulgewicht neigen er ook toe te hechten aan oppervlakken die dezelfde overheersende oppervlaktelading kan hebben als het polymeer. Enige mate van verknoping van de vertakte polymeren zal ook leiden tot verhoging van het molecuulgewicht en het verschaffen van deze verbeterde eigenschap. Het mechanisme of de mechanismen die betrokken zijn bij het bekleden van deze oppervlakken wordt niet geheel begrepen.

79 0 4 6 3 2

Grotere doeltreffendheid bij het verminderen van de waterpemeabiliteit is gerelateerd aan een hogere mate van vertakking en met de hydrofiele zijketens en hoofdketenstructuur van hoger molecuulgewicht. Enige verknoping kan voordelig zijn daar de moleculaire structuur wordt vergroot. Er zijn echter voldoende openeindige zijketens noodzakelijk om de vermindering in waterproduktie en/of mobiliteit te bewerkstelligen. Voor bevestiging aan overwegend anionische zandsteen (silica) formaties dienen bepaalde voorkeur verdienende polymere structuren voldoende kationische (positieve) plaatsen te bevatten om sterke aantrekking te veroorzaken van het polymeer aan zandsteen-opervlakken of andere deeltjesvormige vaste stoffen (anionische oppervlakte-eigenschappen). Deze sterk kationische polymeren zullen ook kleiën en fijne materialen stabiliseren binnen een oppervlak of onderaardse structuur onder verschaffing van wenselijke eigenschappen (hiervoor beschreven) in de formatie van deeltjesvormige vaste stoffen. Deze polymeren stabiliseren gevoelige formaties, zoals die welke klei bevatten, zodat ze minder gevoelig zijn voor zwellen, dispersie, erosie of andere beschadiging door vloeistoffen, zoals koolwaterstofvloeistoffen (in het bijzonder gas), waterige vloeistoffen of andere formatievloeistoffen welke kunnen resulteren in migratie, stopvorming of andere types van beschadiging die de doorlaatbaarheid verminderen. Deze polymeren verhogen ook de stabiliteit van een met hars tot een geheel gemaakte formatie. Deze polymeren kunnen ook de oppervlaktekarakteristieken van deeltjes zoals zand, silica-meel, asbest en dergelijke modificeren.

In een andere situatie is het gewenst dat in overwegende mate kationische deeltjesvormige vaste stoffen, samengesteld uit kalkhoudende componenten (kationische, positieve oppervlakken), bijvoorbeeld CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (dolomiet), FeCO_3 (sideriet, enz.) worden behandeld met polymeren die een voldoende hoeveelheid anionische (negatieve) plaatsen bevatten om te resulteren in sterke aantrekking van het polymeer naar de vaste stoffen. Kalksteenformaties vertegenwoordigen de hierboven beschreven kalkhoudende structuren.

Formaties bevatten vaak deeltjesvormige vaste stoffen van variërende of gemengde samenstelling en ionische oppervlakte-eigenschappen. De formaties kunnen afzonderlijk worden behandeld met twee of meer polymeertypen; bijvoorbeeld kan één behandeling een kat-

7904632

ionische (positieve) polymeerstructuur omvatten om de aantrekking naar de anionische (negatieve) oppervlakken (zand, kleiën, silica, enz.) te bevorderen. Een gelijktijdige daaropvolgende behandeling met een polymeer dat anionische plaatsen bevat kan worden toegepast om sterke aantrekking naar de kationische oppervlakken te veroorzaken. Het bovenstaande voorbeeld beschrijft een methode voor het behandelen van een formatie van verschillende ionische oppervlakken. Vertakte polymeren met verschillende ionische groepen of mengsels van verschillende ionische eigenschappen kunnen ook worden gebruikt op formatie met één overheersend ionisch karakter. Alternatief kan een polymeer volgens de uitvinding anionische, kationische of andere types van ionische groepen, delen of segmenten bevatten, zodat formaties van gemengde samenstelling of diverse formaties van variërende aard kunnen worden behandeld met één type polymeer materiaal in een of meer stappen of toepassingen. De uitvinding omvat echter tevens andere procedures en modificaties welke het grond-idee zoals hierboven weergegeven vertegenwoordigen.

Voor sommige toepassingen is het gewenst dat de polymere moleculen worden gekenmerkt door weinig of geen chemische verknoping of polymere segmenten. Enige verknoping kan gewenst zijn op andere gebieden. De polymeren moeten voldoende hydrofiele eigenschappen hebben om enige verdikking van waterige vloeistoffen te bewerkstelligen. In het algemeen is voor een gegeven vertakte polymeerfamilie waargenomen dat polymeren met een hogere viscositeit effectiever zijn dan die van dezelfde familie met een lagere viscositeit bij dezelfde concentratie.

Voor bepaalde voorkeur verdienende polymeren kan de hoofdketen, indien definieerbaar, lineair, vertakt, onregelmatig gevormd of anders zijn en zijn samengesteld uit een homopolymeer- of copolymeerstructuur. Voldoende reactieve plaatsen moeten beschikbaar zijn op de hoofdketen voor chemische bevestiging van wenselijke polymeerketens. Zijketens kunnen ook worden vertegenwoordigd door een homopolymeer- of copolymeerstructuur en kunnen zijn van een lineaire, vertakte, onregelmatige vorm of anderssoortige configuratie. De zijketens kan ook worden bevestigd aan zijgroepen van een polymere hoofdketen. De resulterende polymere structuur moet de noodzakelijke ionische ladingen, flexibiliteit en balans bevatten om sterke en langdurige ionische binding tussen deze en de deeltjesvormige vaste stoffen te vergemakkelijken. Hij moet adequate

7904632

hydrofiele (waterlievende) segmenten van voldoende ionische aard verschaffen om significant effectieve weerstand te veroorzaken tegen de stroming van waterige vloeistoffen door poreuze media onder veroorzaking van weinig of geen weerstand tegen stroming van koolwaterstoffen daar door heen. Het polymere materiaal kan ook langdurige oppervlakte-eigenschappen verschaffen aan de deeltjesvormige vaste stoffen, zoals het veroorzaken van een verbetering in de oliestroming door verhoging van de doorlaatbaarheid voor olie. Polymere structuren dienen de volgende verdere eigenschappen te hebben. De ionische karakteristiek van het polymeer kan een of meer types zijn, bijvoorbeeld een polymeermolecuul kan slechts kationische eigenschappen hebben, terwijl een andere polymere structuur niet-ionische, kationische, anionische, neutrale, amfotere segmenten of combinaties daarvan kan bevatten. Ionische interferentie of interactie binnen het polymeer of tussen polymeren kan problemen veroorzaken met verschillende types van ionische segmenten. Voor een voorkeursverdienende klasse van in sterke mate vertakte in water oplosbare kationische polymeren zal de hoofdketen de kationische groepen of -radicalen bevatten en kunnen de vertakte ketens verdere groepen, amfotere groepen, niet-ionische groepen bevatten en/of een neutrale groep zijn. Voor nagenoeg lineaire hoofdketens dient het molecuulgewicht van de hoofdketen van ongeveer 1000 tot 5.000.000 te zijn.

De polymeereenheid van de zijketen kan zijn een of meer van de polymeereenheden gegeven voor de hoofdketen van het polymeer. Zoals hierboven aangegeven kunnen de zijketens dezelfde polymeereenheden bevatten voor op willekeurig verdeelde wijze gepolymeriseerde homo- of copolymeren. Voor met willekeurige verdeling gepolymeriseerde hoofdketens, zijketen of beide kan de polymeerketen arbitrair worden gekozen zodat zelfs de zijketens zijketens zouden hebben. Voor entpolymerisatie of afzonderlijk bevestigen van de zijketen aan een hoofdketen kan de zijketen ook diverse zijketens hebben, bevestigd via een of meer reactieve plaatsen. De zijketens kunnen ook verschillende willekeurig gerangschikte polymeereenheden omvatten welke kunnen zijn samengesteld uit één type herhalingseenheid of een of meer verschillende herhalingseenheden. Zijketens kunnen ook worden geëntpolymeriseerd op de polymeerhoofdketen in een afzonderlijke polymerisatiestap. Meer dan één type of lengte van zijketens kan worden geënt op de hoofdketen. De zijketen kan ook zijn

7904632

nog een homo- of copolymeerketen die een reactieve plaats bevat welke zal hechten aan een overeenkomstige reactieve plaats in de polymeerhoofdketen. Het molecuulgewichtstraject van deze zijketens kan zijn van ongeveer 100 tot 5.000.000 of bij voorkeur ongeveer 300 tot 1.000.000 voor
 5 in water oplosbare polymeren voor de vermindering van de WOR of het geleren van waterige vloeistoffen.

De polymeerketen kan hydrofiele of hydrofobe groepen, oleofiele of oleofobe groepen, heterogroepen en/of ionische groepen, waaronder amfotere, niet-ionische, kationische, geneutraliseerde of anionische,
 10 bevatten. Hetzij de polymeerhoofdketen hetzij de zijketen of beide kunnen ionische groepen bevatten. Het aantal of de concentratie van elk van deze groepen, hun positie en de omgevende media, oplosmiddel of fluïdum zal de netto- of totale eigenschappen en het effect van het vertakte organische polymeer bepalen. De vertakte polymeren volgens de uit-
 15 vinding kunnen worden bereid door conventionele methoden als beschreven in de bovengenoemde literatuurplaatsen. De hoofdketen, de zijketens of beide kunnen regelmatige homopolymeren, copolymeren met willekeurige verdeling van twee of meer monomeren, blokcopolymeren, gesegmenteerde copolymeren met willekeurige verdeling of combinaties daarvan zijn.

De vertakte polymeren volgens de uitvinding kunnen een molecuulgewicht hebben in het traject van ongeveer 900 tot 50.000.000. Het molecuulgewicht is in het algemeen niet kritisch, uitgezonderd een minimum waarde voor elke polymeerfamilie afhankelijk van de toepassing en andere polymeercharacteristieken zoals de vertakkings-
 25 graad, de ionische aard, de mate van verknoping, alsmede de gewenste doeltreffendheid en stabiliteit. In het algemeen geldt dat naarmate het molecuulgewicht hoger is het polymeer effectiever is voor het verhogen van de viscositeit of het verminderen van de doorlaatbaarheid voor fluïdumstroming. Polymeren met een molecuulgewicht nabij de onderste kritische grens voor een bepaalde toepassing kunnen effectief zijn voor
 30 korte tijd maar zijn gewoonlijk minder stabiel voor nadelige fluïdumstroming en moeilijke omstandigheden. Een hogere vertakkingsgraad en/of verknopingsgraad maakt in het algemeen de polymeren met een lager molecuulgewicht effectiever voor de meeste toepassingen. Voorkeur verdienen-
 35 de klassen van vertakte polymeren hebben een gemiddeld molecuulgewicht van ongeveer 100.000 tot 5.000.000 voor de meeste toepassingen; hogere

7904632

waterige viscositeiten worden geproduceerd met molecuulgewichten tot aan ongeveer 10.000.000 tot 15.000.000. Polymeren met molecuulgewichten van ongeveer 10.000 tot 2.000.000 zijn effectief voor diverse toepassingen en zijn gemakkelijk te hanteren dan polymeren met een hoger molecuulgewicht. Voor bepaalde toepassingen waarbij een hoge viscositeit of doeltreffendheid niet kritisch is of voor minder permeabele formaties kunnen polymeren met een lager molecuulgewicht, zoals ongeveer 1000 tot 9.000.000, worden gebruikt. Sommige polymeren kunnen ook worden gebruikt en vertakt of verknoot in situ voor gemakkelijkere hantering en/of grotere effectiviteit.

De hoofdketenpolymeren kunnen een molecuulgewicht van ongeveer 800 tot bijna 50.000.000 hebben; bij voorkeur ongeveer 1000 tot 5.000.000 voor de vermindering van de WOR; en ongeveer 10.000 tot 10.000.000 voor gebruik als waterig viskeusmakingsmiddel of fluïdumverliesbeheersingsmiddel. Deze hoofdketenpolymeren kunnen worden gebruikt ter verschaffing van vertakte polymeren met een molecuulgewicht van ongeveer 9000 tot 9.000.000; ongeveer 100.000 tot 20.000.000 of nog hoger dan 50.000.000 afhankelijk van het aantal en de grootte van de zijketens die worden bevestigd en de mate van eventuele verknoping.

De zijketens kunnen molecuulgewichten hebben tot aan ongeveer 1.000.000 of nog hoger, in het algemeen indien de keten in hoge mate hydrofiel en zelf in hoge mate vertakt is. Een klasse van voorkeur verdienende vertakkingspolymeren heeft voor bevestiging aan de hoofdketen molecuulgewichten van ongeveer 300 tot 50.000. Voor een grotere effectiviteit bij het verlagen van de WOR, verdienen een hoger molecuulgewicht en een hogere vertakingsgraad de voorkeur, zelfs tot aan een molecuulgewicht van ongeveer 100.000 of zelfs ongeveer 1.000.000.

Met meer oplosbare, sterker vertakte of compacte polymeren wordt de voorkeur gegeven aan polymeren met een hoger molecuulgewicht daar deze in het algemeen effectiever zijn en op aanvaardbare wijze kunnen worden gehanteerd. Verknoping, hetzij tijdens de bereiding of in situ, kan in feite leiden tot verhoging van het molecuulgewicht van het vertakte polymeer. Deze verknoping kan plaats vinden in ladingswijze of continue bereiding van het vertakte polymeer of in situ wanneer het vertakte polymeer wordt toegepast in een formatie. De mate van verknoping zal de mate van wateroplosbaarheid of waterdispergeerbaarheid

7904632

beperken daar het polymeer minder oplosbaar of dispergeerbaar zal worden en een stijvere gelstructuur zal vormen met toenemende verknoping. De gelstructuur is wenselijk voor sommige toepassingen, zoals het afstoppen van formaties of het opvullen van holten of zones met een hoge
 5 doorlaatbaarheid rond leidingen, zoals boorputten, grotten, tunnels, pijpleidingen en dergelijke. De beperkende factor op het molecuulgewicht van het hoofdketenpolymeer, het zijketenpolymeer en/of het resulterende vertakte organische polymeer is de maximale vloeistofviscositeit welke kan worden gehanteerd bij het bereiden, mengen en plaatsen van de com-
 10 ponenten en/of het resulterende polymeer.

De polymere zijketens kunnen zijn elke polymere groep met de gewenste hydrofiel-hydrofoob-eigenschappen en een reactieve groep welke een verbinding zal vormen met de reactieve plaatsen op de hoofdketen. De reactieve groep zal bij voorkeur aanwezig zijn op of na-
 15 bij een uiteinde van de zijketen maar zij kan zich overal in de keten of in een zijgroep bevinden. Voor een voor-keur verdienende klasse van polymeren gebruikt ter vermindering van de stroming van water door aardformaties of ter vermindering van de produktie van water in een olie-
 20 bron dient de vertakte keten en het totale polymeer hydrofiel te zijn waarbij de zijketen ongeveer 2 tot 50.000 herhalingseenheden bevat. Deze zijketens kunnen nagenoeg lineair of zelf vertakt zijn. In sommige ge-
 vallen kunnen multi- of difunctionele vertakte polymeren worden gebruikt met eindstandige reactieve groepen indien één reactieve groep kan wor-
 25 den beschermd of gedesactiveerd ter voorkoming of vermindering van verknoping. Enige verknoping, bijvoorbeeld ongeveer 5 %, kan worden toege-
 staan en is voor bepaalde toepassingen voordelig. Diverse voorkeur ver-
 dienende groepen van vertakte polymeerketens zijn de poly-
 alkyleenimininen en polyalkyleenoxyden waarin de alkyleenradicalen onge-
 veer 1 tot 3 koolstofatomen bevatten. Voorbeelden van andere monomere
 30 eenheden die gebruikt kunnen worden ter vorming van de vertakte polymeer-
 ketens zijn acrylamide, acrylaat, vinylalkohol, vinylethers, hexosen, allylalkoholen, allylaminen, gesubstitueerde derivaten daarvan, zoals gesulfoneerd acrylamide, alsmede copolymeren en combinaties daarvan.
 In het algemeen kunnen monomeren, polymeren en polymeereenheden, welke
 35 kunnen worden gebruikt voor de hoofdketen ook voor de zijketen worden gebruikt.

7904632

Voor een type voorkeur verdienende hydrofiele vertakte polymeren die bruikbaar zijn voor het verhogen van de viscositeit, het verminderen van de WOR of het verminderen van de stroming van waterige vloeistoffen in, naar of binnen een formatie, zullen de overheersende ionische groepen, bij voorkeur in of nabij de hoofdketen, kationische groepen zijn. De voorkeur verdienende polymeerzijketenherhalingseenheden zullen die van de formules 6, 7 of 13 of combinaties of substituenten daarvan zijn. Deze voorkeur verdienende polymeerseenheden kunnen worden weergegeven door formule 14, waarin R de bovengenoemde betekenis heeft en X een heterogroep vertegenwoordigt, zoals stikstof, zuurstof of zwavel met tenminste twee bindingen. De groep R in de formules 6, 7 en 13 is ethyleen. X kan ook een andere groep R zijn of niet bestaand zijn of zich binnen de groep R bevinden. Deze ketens zullen bij voorkeur monofunctioneel of reactiever aan een uiteinde zijn, zoals beschermd of afgesloten aan een uiteinde door een betrekkelijk niet reactieve groep en aan het andere uiteinde door een vertakkingsmiddel. Deze groepen van formule 14 kunnen zijn acrylaat, acrylamide, vinylalkohol, methylvinylether, een alkylgroep met 1 tot 6 koolstofatomen, aryl, combinaties daarvan, of combinaties daarvan met heterogroepen, in het bijzonder via een hetero-atoom, zoals hierboven weergegeven, zoals alkyl met 1 tot 6 koolstofatomen met heterogroepen. Voorbeelden van voorkeur verdienende eindstandige groepen zijn alkoxy (bijvoorbeeld $-\text{OCH}_3$, $-\text{OCH}_2\text{-CH}_3$); aroxy (bijvoorbeeld van formule 15).

In de handel verkrijgbare monomeren, equivalenten of polymeren die deze bevatten (hetzij homo- hetzij copolymeren) welke kunnen worden gebruikt voor de vertakte polymeren volgens de uitvinding (hetzij in de hoofdketen, de zijketen of beide) zijn acrylzuur, acrylesters, methacrylzuur, methacrylaat-esters, maleïnezuuranhydride, itaconzuur, 2-acrylamido-2-methyl-propaan-sulfonzuur, acrylonitril, natriumvinylsulfonaat, natriumstyreensulfonaat, dimethylaminoëthylmethacrylaat, allylsulfonaat, vinylacetaat, methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethsulfaat, alkenen, vinylaceetamide, vinylethers, vinylfosfonaten, vinylfosfaten, vinylfosfinen, diethylaminoethyl-acrylaat, 3-methacryloyloxy-2-hydroxy-propyl-trimethylammoniumchloride, 4-vinylpyridine, 2-vinylpyridine, N-methyl-5-methyl-2-vinylpyridinium-methosulfaat, 1.1-dimethyl-1-(2-hydroxypropyl)-aminomethacrylamide, dimethyldiallylammonium-

7904632

7904632

De polymeren die in de onderhavige uitvinding worden gebruikt kunnen worden toegepast op de meeste deeltjesvormige vaste stoffen of formaties door hetzij sproeien, gieten of rechtstreeks aanbrengen van het polymeer op de formatie of de deeltjes. Het polymeer kan worden

5 gebracht in een geschikte vloeistoffase of -medium grenzend aan de formatie die behandeld moet worden en vervolgens laten indringen van de vloeistofformatie of in stuwen, injecteren of pompen daarvan in de formatie zodat het polymeer in aanraking komt met de formatie of het gewenste

10 deel van de formatie of deze behandelt ter wijziging van de bevochtigbaarheid of de oppervlaktekarakteristieken van de formatie naar wens. Deeltjesvormig materiaal (bijvoorbeeld zand, silicameel en asbest) kan ook worden toegevoegd aan of gesuspenderd in het polymeer of een vloeistof die het polymeer bevat. Voor een oliebron kan dit eenvoudig plaats vinden door een waterige, organische of gemengde vloeistoffase die het polymeer

15 bevat te brengen naast de formatie die behandeld moet worden en verdringen of stuwen van de vloeistoffase die het polymeer bevat in de formatie. Het dragerfluidum kan bestaan uit gas, vloeistof of vaste stoffen of diverse mengsels daarvan, zoals schuimen, emulsies of suspensies. De behandeling van een onderaardse ~~formatie via een olieboorput kan wor-~~

20 den bewerkstelligd onder gebruikmaking van een of meer vloeistof-afstandsmiddelen, voorspoelingen of naspoelingen, zoals verdunde zoutoplossing, bij voorkeur ammoniumhalogenide en/of een waterige alkalimetaalhalogenide-oplossing, in de formatie om de formatie voor te behandelen of te reinigen, vervolgens injecteren van de vloeistoffase die polymeer bevat

25 in een concentratie van ten hoogste ongeveer 10 %, bij voorkeur 0,005 tot 1,0 %, in de hoeveelheid berekend om het gewenste deel van de formatie in aanraking te brengen met de vloeistoffase en het sterk vertakte ionische polymeer. In sommige gevallen kan een voorspoeling, die een verspreidingsmiddel, zoals een oppervlakte-actief middel, een niet-

30 ionisch polymeer of een ionisch lineair polymeer bevat, dat geadsorbeerd zal worden op de formatie, worden gebruikt om verdringing van het vertakte behandelingspolymeer van de olieboorput of het formatie-oppervlak vandaan mogelijk te maken. Deze voorspoeling legt in feite de ionische plaatsen in de formatie vast en stelt het vertakte polymeer in staat door

35 deze zone te passeren met minimale behandeling door het vertakte polymeer. Deze zone, behandeld met een verspreidingsmiddel zou normaliter een hoge

7904632

doorlaatbaarheid voor water hebben. Het vertakte polymeer zou dan de aangrenzende formatiezone behandelen. Dit zou een zone overlaten met een hoge doorlaatbaarheid voor water tussen de met vertakt polymeer behandelde zone en de boorput. Dit zou in feite de effectieve straal of boring van de met vertakt polymeer behandelde zone rond de boorput vergroten. Het polymeer kan in een vloeistoffase zijn welke waterig, organisch of een gesubstitueerd koolwaterstof is, zoals een alcohol, ester, ether, keton, aldehyde, amide of een emulsie of mengsel van twee of meer van deze vloeistoffasen met water of een andere organische vloeistof. Een schuimvormige drager kan ook worden gebruikt. De drager of andere fluïdumfasen kan zuur, basisch of neutraal zijn. Zuren of zure dragerfluïdums kunnen ook worden gebruikt.

Eventueel kan het polymeer ook worden gedragen in waterige zuur- of zoutoplossingen. Een voorkeur verdienende zure drager kan tot aan 37 % zuur bevatten, zoals mineraal zuur, organisch zuur of mengsels daarvan, bijvoorbeeld waterstofchloride, waterstoffluoride, azijnzuur, fumaarzuur en dergelijke. Andere voorkeur verdienende zuurconcentraties zijn: voor breuk-aanzuring tot aan ongeveer 28 % of 15 tot 28 %; voor breuk-aanzuring met proppant zoals zand 3 tot 5 %; en voor gebruik bij behandelingen ter regeling van de WOR 0 tot 5 %. Een voorkeur verdienende waterige zure drager dient een pH te hebben die is bijgesteld tot beneden ongeveer 7 of 6,5 met een geschikt mineraal of organisch zuur of equivalent, zoals waterstoffluoride, waterstofchloride, salpeterzuur, zwavelzuur, fosforzuur, azijnzuur, mierzuur, hydroxyazijnzuur, sulfaminezuur, citroenzuur, fumaarzuur, oxaalzuur en natriumdiwaterstoffosfaat. Zuurproducerende verbindingen, equivalenten of voorlopers kunnen ook worden gebruikt, zoals ammoniumbifluoride, azijnzuuranhydride en methylformiaat. Voor hogere concentraties van bepaalde polymeren kan hoge viscositeit en pompdruk een probleem zijn. De dragervloeistof kan een of meer zuren, verdunningsmiddelen, oplosmiddelen of andere vloeistoffasen bevatten als dragerfluïdum of geïnjecteerd in opeenvolging met de drager. Wanneer het vertakte polymeer wordt gemengd met een zuur of een zuur fluïdum kan het mengsel worden gebruikt voor een of meer van diverse functies, zoals breukvorming, aanzuren, zure breukvorming of verwijdering van ongewenst materiaal, zoals ketelsteen, carbonaten, roest en andere verstoppende materialen uit boorputten, buisvormige goederen, een

7904632

formatie of proces-apparatuur. In sommige gevallen kan het vertakte polymeer zodanig worden gemaakt dat het de schoongemaakte oppervlakken behandelt zowel als een deeltjesvormige formatie. Deze behandeling met vertakt polymeer kan er ook toe dienen afzetting of vorming van bepaalde nadelige materialen zoals paraffine, ketelsteen, carbonaat, roest en dergelijke te verminderen. Sommige vertakte polymeren dienen er ook toe de zuren aan te lengen of te vertragen of in andere woorden het polymeer verlengt de tijd die vereist is om een gegeven concentratie zuur te laten reageren met een gegeven hoeveelheid substraat. Dit maakt het mogelijk een zuur dat het polymeer bevat dieper in een formatie te injecteren voordat het zuur verbruikt is of maakt het mogelijk een reactie uit te voeren met materiaal dieper in de formatie. De dragervloeistof kan eveneens hetzij een water-in-olie- hetzij een olie-in-water-emulsie zijn en het dragerfluidum kan eventuele bestanddelen zoals deeltjesvormig materiaal bevatten zoals gebruikt bij het vormen van breuken, oppervlakte-actieve middelen welke verenigbaar zijn met het polymeer, inhibitoren en geleidingsmiddelen. De polymeren kunnen worden toegepast, gemengd met andere polymeren of toevoegsels, zodat meer dan één behandeling gelijktijdig wordt uitgevoerd. Daar bepaalde voorkeur verdienende polymeerbehandelingen nagenoeg permanent zijn en stabiel zijn tegen zoutoplossingen en de meeste zuren kunnen deze polymeerfasen worden verdrongen vanuit de boorputboring of verdrongen binnen de behandelde formatie onder toepassing van verdere dragervloeistof, zuren, waterige of organische fasen. Daarnaast kan de behandeling worden uitgevoerd in een of meer behandelingsfasen met diverse ruimteverschaffingsfluidums of andere types van behandelingsfluidums tussen de vloeistoffase die het polymeer bevat.

Voor gebruik in boorputfluidums, zoals voor boren, voltooiën, testen, cementeren of cementeermaterialen is een voorkeur verdienende drager een waterig fluidum. Dit fluidum heeft bij voorkeur een basische pH of een pH groter dan ongeveer 6,5 of 7 en bij voorkeur boven ongeveer 10 of 12. De pH van de meeste Portland-cementmaterialen is boven ongeveer 12. In deze fluidums kan het vertakte polymeer dienen ter behandeling van formaties die in aanraking worden gebracht met het fluidum of ter behandeling van het fluidum zelf (bijvoorbeeld vermindering van fluidumverlies, verhoging van de viscositeit van het fluidum en geleren van het fluidum).

7904632

Polymeereenheden die kunnen worden gebruikt voor de vertakte polymeren volgens de uitvinding kunnen in het algemeen elk type polymeereenheid zijn dat kan worden verbonden met andere polymeereenheden van hetzelfde of een ander type ter vorming van een vertakt in water oplosbaar polymeer. Meer in het bijzonder kunnen polymeereenheden worden gemaakt of afgeleid van een of meer van de klassen bestaande uit (1) vinylmonomeren of dieenmonomeren welke een ketenopleveren met koolstof-koolstof-binding welke een dubbele binding kan bevatten; (2) diallylische monomeren welke een cyclisch of heterocyclisch deel kunnen verschaffen in de polymeerketen; (3) imine- of amine-type-monomeren welke resulteren in stikstofatomen in de polymeerketen; (4) monomeren van het amide-type waaronder polymeereenheden van het nylon- en het eiwit-type; (5) saccharide-monomeereenheden, en polymeren en derivaten daarvan, waaronder de zetmelen, guars, xanthangompolymeer, cellulose en derivaten daarvan; (6) ethers en sulfiden welke zuurstof en zwavel in de polymeerketen omvatten; (7) carbonaten welke de carbonaatgroep in de polymeerketen omvatten, zoals hetzij in een lineaire keten hetzij in een zijgroep; en (8) urethanen welke de urethanbinding in de polymeerketen omvatten hetzij in een lineaire keten hetzij in een zijgroep. Deze polymeereenheden kunnen aanwezig zijn als een overheersende klasse of gecombineerd in regelmatige, onregelmatige, blok- of andere diverse combinaties. Met polymeereenheden welke minder oplosbaar zijn dan gewenst in een specifieke vloeistof kunnen andere polymeereenheden, substituenten, bepaalde zijketens of een combinatie daarvan worden gebruikt om de gewenste oplosbaarheid en de totale polymeercharacteristieken vereist voor het beoogde doel te verschaffen. De polymeren volgens de uitvinding omvatten echter die waarin een significant deel (tenminste ongeveer 0,1 % en bij voorkeur 1 %) van de vertakte polymeereenheden worden gedefinieerd door de bovengenoemde klassen of tenminste een van de onderstaande formules. De bovengenoemde polymeereenheden kunnen worden vertegenwoordigd of toegelicht door een van de onderstaande structuurformules.

Klasse I: Vinyl- of dieenpolymeereenheden kunnen worden weergegeven door formule 16, waarin $R_1, R_2, R_4, R_7, R_8, R_{10}, R_{13}, R_{14}$ en R_{16} onafhankelijk van elkaar waterstof, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, acyl, cyclische koolwaterstof, heterocyclische koolwaterstof, hydroxyl, carboxyl, carbonyl, $-OR_{19}$, $-NR_{19}R_{20}$, $-SR_{19}R_{20}^+$, X_A of combinaties daarvan, welke ook

7904632

- zuurstof, stikstof, zwavel of fosfor kunnen bevatten, zijn;
 waarin X_A -Cl, -Br of $-NO_2$ is;
 waarin $R_3, R_5, R_6, R_9, R_{11}, R_{12}, R_{15}, R_{17}$ en R_{18} onafhankelijk van
 elkaar niet aanwezig zijn of alkyl, alkenyl, alkynyl, acyl, aryl,
 5 carbonyl, carboxyl, aromatische koolwaterstof, cyclische koolwaterstof,
 heterocyclische koolwaterstof of combinaties daarvan welke ook zwavel,
 zuurstof, stikstof of fosfor kunnen bevatten, voorstellen;
 waarin R_{19}, R_{20}, R_{21} en R_{22} onafhankelijk van elkaar niet aanwezig,
 waterstof, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, acyl, cyclische koolwaterstof,
 10 heterocyclische koolwaterstof of combinaties daarvan welke ook zuurstof,
 zwavel, stikstof of fosfor kunnen bevatten, zijn;
 waarin R_{23} onafhankelijk in elke positie waterstof, alkyl, alkenyl,
 alkynyl, aryl, acyl, cyclische koolwaterstof, heterocyclische koolwater-
 stof, $M^{+1}, M^{+2}, M^{+3}, M^{+4}, {}^+NR_{19}R_{20}R_{21}R_{22}$ of combinaties daarvan welke
 15 ook zuurstof, zwavel, stikstof of fosfor kunnen bevatten, is;
 waarin R_{24} onafhankelijk in elke positie alkyl, alkenyl, alkynyl, aroma-
 tische koolwaterstof of combinaties daarvan die ook zuurstof, zwavel,
 stikstof of fosfor kunnen bevatten, is, waarbij R_{24} twee of meer atomen
 tezamen verbonden met de stikstof hebben ter vorming van een ring;
 20 waarin M onafhankelijk in elke positie ammonium, gesubstitueerd
 ammonium, een metaal-ion of een mengsel daarvan is, waarin G_1, G_2 en G_3
 onafhankelijk van elkaar afwezig, waterstof, een groep van formule
 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26 of 27 of combinaties daarvan
 kunnen zijn;
 25 waarin n_1, n_2 en n_3 onafhankelijk van elkaar gehele getallen van onge-
 veer 0-500.000 zijn, waarbij $n_1 + n_2 + n_3 \geq 3$;
 waarin elke koolwaterstofgroep onafhankelijk 0 tot 10 koolstofatomen en
 eventueel 0 tot 4 heterogroepen van zuurstof, zwavel, stikstof of fos-
 for bevat; en
 30 waarin de groepen die bevestigd zijn aan elk atoom en de structuurformule
 in evenwicht zijn met de bindingen van dat atoom.

Zoals hier gebruikt kan elke ongespecificeerde bin-
 ding of groep waterstof, een dubbele binding, een cyclische binding of
 indien van toepassing een van de andere hier beschreven structuren zijn.

- 35 De groepen met een accent-index-aanduiding (bijvoorbeeld $R_{19}, R_{20},$ enz.)
 worden onafhankelijk gedefinieerd op dezelfde wijze als dezelfde groep

7904632

met de accentloze index. Aan de hand van de onderhavige beschrijving weet de deskundige welke groepen, bindingen en structuren geëigend zijn of mogelijk kunnen zijn voor elke combinatie ter vorming van een stabiele polymeerconfiguratie. Bijvoorbeeld kan de structuurformule van elke polymeereenheid of groep interne atomen of groepen hebben, alsmede interne bindingen, meer dan één binding van verschillende bindingstypen om de bindingen van aangrenzende eenheden of groepen in evenwicht te houden. Stabiliteit als hier gebruikt betekent slechts dat de structuur en/of combinatie mogelijk is of een definitie is en niet dat de structuur moet kunnen worden bewezen of geïsoleerd. Gesubstitueerd ammonium als hier gebruikt wordt gedefinieerd als ${}^+NR_{19}R_{20}R_{21}R_{22}$. M als hier gebruikt heeft betrekking op een kation en A op een anion waarvan de lading kan variëren van ongeveer 1 tot 4.

Klasse II: Diallylische polymeereenheden kunnen worden weergegeven door formule 28,

waarin R_{25} , R_{26} , R_{28} , R_{29} , R_{31} en R_{32} onafhankelijk van elkaar de betekenis van R_1 hebben;

waarin R_{27} , R_{30} en R_{33} onafhankelijk van elkaar alkyl, alkenyl, alkynyl, aromatische koolwaterstof of combinaties daarvan zijn, welke ook zuurstof, stikstof, zwavel of fosfor kunnen bevatten, waarbij elk van deze groepen R bestaat uit twee of meer atomen die tezamen worden gebonden met de aangegeven groep G ter vorming van een ring;

waarin G_4 , G_5 en G_6 onafhankelijk van elkaar groepen van de formules 29, 30, 31 of 32 zijn, waarin R_{19} , R_{20} en R_{24} de voornoemde betekenis hebben;

waarin n_4 , n_5 en n_6 onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 500.000 zijn, waarbij $n_4 + n_5 + n_6 \geq 3$ is; en

waarin de andere geëigende voorwaarden van klasse I van toepassing zijn op de polymeereenheden van klasse II.

Klasse III: Polymeereenheden van het imine- of amine-type kunnen worden weergegeven door formule 33,

waarin R_{34} , R_{37} , R_{38} , R_{41} , R_{42} en R_{45} onafhankelijk van elkaar de betekenis van R_3 hebben;

waarin R_{35} , R_{36} , R_{39} , R_{40} , R_{43} en R_{44} onafhankelijk van elkaar waterstof, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, acyl, carboxyl, carbonyl, cyclische koolwaterstof, heterocyclische koolwaterstof, $-OR_{23}$, $-NR_{19}R_{23}$, $-SR_{23}$,

7904632

$-\text{SR}_{19}\text{R}_{23}^+$, X_A of combinaties daarvan zijn, welke tevens zuurstof, stikstof, zwavel of fosfor kunnen bevatten, waarbij R_{19} en R_{23} de voornoemde betekenis hebben;

- 5 waarin n_7 , n_8 en n_9 onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 500.000 zijn, waarin $n_7 + n_8 + n_9 \geq 3$ is; en waarin de andere geëigende voorwaarden van klasse I van toepassing zijn op de polymeereenheden van klasse III.

Klasse IV: Polymeereenheden van het amide-type kunnen worden weergegeven door formule 34,

- 10 waarin R_{46} , R_{47} , R_{49} , R_{50} , R_{52} en R_{53} onafhankelijk van elkaar dezelfde betekenis hebben als R_1 , uitgezonderd $-\text{OR}_{19}$, $-\text{NR}_{19}\text{R}_{20}$, $-\text{SR}_{19}$, $-\text{SR}_{19}\text{R}_{20}^+$ en X_A ; en ze kunnen onafhankelijk van elkaar niet-bestaand zijn; waarin R_{48} , R_{51} en R_{54} onafhankelijk van elkaar de betekenis van R_3 hebben, onder de voorwaarde dat niet alle drie de groepen R niet-bestaand
15 kunnen zijn;

waarin n_{10} , n_{11} en n_{12} onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 500.000 zijn, waarbij $n_{10} + n_{11} + n_{12} \geq 3$ is; en waarin de andere geëigende voorwaarden van klasse I van toepassing zijn op polymeereenheden van klasse IV.

- 20 Klasse V: Saccharide- en saccharide-derivaateenheden kunnen worden weergegeven door formule 35,

- waarin R_{55} , R_{56} , R_{57} , R_{58} , R_{59} , R_{60} , R_{61} , R_{62} en R_{63} onafhankelijk van elkaar waterstof, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, acyl, carboxyl, carbonyl, cyclische koolwaterstof, heterocyclische koolwaterstof, M^{+1} , M^{+2} ,
25 M^{+3} , M^{+4} , een pentose-eenheid, een hexose-eenheid, $-\text{OR}_{19}$ of combinaties daarvan kunnen zijn, welke tevens zuurstof, stikstof, zwavel of fosfor kunnen bevatten;

waarin M de voornoemde betekenis heeft;

- 30 waarin n_{13} , n_{14} en n_{15} onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 500.000 zijn met $n_{13} + n_{14} + n_{15} \geq 3$; en waarin de andere geëigende voorwaarden van klasse I van toepassing zijn op polymeereenheden van klasse 5.

- Zoals hierboven aangegeven is conventionele chemische terminologie van toepassing zodat koolstofatomen worden aangegeven
35 op het snijpunt van lijnen van de zesledige ringen uitgezonderd wanneer zuurstof (O) is aangegeven. Het is niet de bedoeling dat specifieke stereo-

7904632

chemie of stereostructuur wordt geïmpliceerd door formule 35. Met andere woorden met de aangegeven structuurformule worden alle toepasbare variaties en equivalenten bedoeld.

5 Klasse VI: Ethers en sulfide-polymeereenheden kunnen worden weergegeven door formule 36,

waarin R_{64} , R_{67} en R_{70} onafhankelijk van elkaar de betekenis van R_3 hebben;

waarin R_{65} , R_{66} , R_{68} , R_{69} , R_{71} en R_{72} onafhankelijk van elkaar dezelfde betekenis hebben als R_1 met de uitzondering van hydroxyl;

10 waarin X_B , X_C en X_D onafhankelijk van elkaar zuurstof of zwavel zijn; waarin n_{16} , n_{17} en n_{18} onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 500.000 zijn, met $n_{16} + n_{17} + n_{18} >$ of gelijk aan 3; en waarin de andere geëigende voorwaarden van klasse I van toepassing zijn op de polymeereenheden van klasse VI.

15 Klasse VII: Carbonaatpolymeereenheden kunnen worden weergegeven door formule 37,

waarin R_{73} tot R_{75} onafhankelijk van elkaar de zelfde betekenis hebben als R_3 ;

20 waarin n_{19} , n_{20} en n_{21} onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 500.000 zijn, waarbij $n_{19} + n_{20} + n_{21} \geq 3$ is; en waarin de andere geëigende voorwaarden van klasse I van toepassing zijn op polymeereenheden van klasse VII.

25 Zoals hierboven aangegeven kunnen de onverbonden bindingen van de polymeereenheid van het n_{21} type verbonden zijn met een andere soortgelijke polymeereenheid of elke binding kan onafhankelijk verbonden zijn met een ander type groep of polymeereenheid.

Klasse VIII: Urethan- of ureum-polymeereenheden kunnen worden weergegeven door formule 38,

30 waarin R_{76} tot R_{81} onafhankelijk van elkaar dezelfde betekenis hebben als R_3 ;

waarin X_5 tot X_8 onafhankelijk van elkaar -O-, =NR₁₉, =PR₁₉ of -S- zijn; waarin n_{22} en n_{23} onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 500.000 zijn, waarbij $n_{22} + n_{23} \geq 3$ is; en

35 waarin de andere geëigende voorwaarden van de klassen I en VII van toepassing zijn op de polymeereenheden van klasse VIII.

De waterstof, gehecht aan stikstofatomen, kan men

7904632

laten reageren met een andere groep, zoals een keton, isocyanaat, zuur-halogenide, epoxyde en dergelijke om het vertakte polymeer verder te vertakken of te verknopen.

Voorbeelden van polymeereenheden van klasse I zijn:

5 A) Verbindingen van formule 39, waarin R_1 , R_2 , R_7 , R_8 , R_{13} , R_{14} en R_{16} zijn weergegeven als waterstof; R_4 , R_{10} en R_{16} zijn weergegeven als methyl; R_3 , R_6 , R_9 , R_{12} , R_{15} en R_{18} zijn weergegeven als niet-bestaand; R_5 niet bestaand; R_{11} en R_{17} zijn weergegeven als carbonyl; G_1 een groep van formule 23 is, waarin R_{19} waterstof is en
10 R_{20} een groep van formule 40 is, G_2 een groep van formule 24 is waarin R_{19} niet-bestaand is; R_{20} waterstof is en R_{21} een groep van formule 41 is, waarin x_1 20 tot 700 is; en G_3 een groep van formule 20 is waarbij R_{23} een groep van formule 42 is, waarin x_2 ongeveer 20 tot 700 is en n_1 ongeveer 10 tot 5000 is; n_2 ongeveer 0 tot 20 is en n_3 ongeveer 0 tot
15 20 is, maar n_2 en n_3 niet beide nul kunnen zijn.

B) Verbindingen van formule 43, waarbij R_3 , R_5 , R_6 , R_9 , R_{11} , R_{12} , R_{15} , R_{17} en R_{18} niet-bestaand zijn; R_1 , R_2 , R_4 , R_7 , R_{10} , R_{13} , R_{14} en R_{16} waterstof zijn; G_1 $-OCH_3$ is; G_2 een groep van formule 44 is waarin R_8 carbonyl (formule 134) is; G_3 een groep van formule 45
20 is waarin x_3 ongeveer 20 tot 700 is; en n_1 ongeveer 10 tot 1000 is, n_2 ongeveer 10 tot 1000 is en n_3 ongeveer 2 tot 1000 is.

C) Verbindingen van formule 46, waarbij R_1 , R_2 , R_4 , R_7 , R_8 , R_{10} , R_{13} , R_{14} en R_{16} zijn weergegeven als waterstof; R_3 , R_6 , R_9 , R_{12} , R_{15} , R_{18} G_1 , R_{11} en R_5 niet-bestaand zijn; R_5 een groep
25 van formule 47 is; G_2 een groep van formule 48 is; R_{17} een groep van formule 49 is, waarin x_4 ongeveer 20 tot 700 is; en n_1 , n_2 en n_3 ongeveer 0 tot 500 zijn waarbij $n_1 + n_2 + n_3$ ongeveer 10 tot 600 is, maar n_3 niet nul is.

Voorbeelden van polymeereenheden van klasse II

30 worden weergegeven door formule 50, waarin R_{25} , R_{26} , R_{28} , R_{29} , R_{31} en R_{32} zijn weergegeven als waterstof; R_{27} een groep van formule 51 is, R_{30} een groep van formule 52 is, R_{33} een groep van formule 53 is, waarbij G_4 en G_5 een groep van formule 54 zijn en G_6 een groep van formule 55 is, waarin x_5 en x_6 ongeveer 0 tot 3000 zijn; n_4 ongeveer 10 tot 5000 is;
35 n_5 en n_6 ongeveer 0 tot 2500 zijn, maar n_5 en n_6 niet beide nul zijn; en $n_4 + n_5 + n_6$ ongeveer 10 tot 10.000 is.

7904632

Voorbeelden van polymereenheden van klasse III

zijn:

5 A) Verbindingen van formule 56, waarin R_{34} , R_{38} en R_{42} niet-bestaand zijn; R_{35} , R_{39} en R_{43} waterstof zijn, R_{37} , R_{41} en R_{45} ethyleen zijn; R_{36} een groep van formule 57 is waarin x_7 ongeveer 10 tot 200 is; R_{40} een groep van formule 58 is waarin x_8 ongeveer 10 tot 200 is; R_{44} een groep van formule 59 is waarin x_9 ongeveer 10 tot 200 is; en n_7 , n_8 en n_9 onafhankelijk van elkaar ongeveer 10 tot 1500 zijn.

10 B) Verbindingen van formule 60, waarin R_{34} , R_{38} en R_{42} niet-bestaand zijn; R_{35} , R_{36} , R_{39} , R_{43} en R_{44} $-\text{CH}_3$ zijn; R_{40} een groep van formule 61 is, waarin x_{10} 10 tot 700 is; R_{37} en R_{41} $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ zijn; R_{45} een groep van formule 62 is, waarin x_{11} ongeveer 20 tot 20.000 is; en n_7 , n_8 en n_9 ongeveer 0 tot 500 zijn maar n_8 en n_9 niet beide nul zijn.

15 C) Een voorkeur verdienende groep van polymere eenheden of monomere eenheden omvat de alkylgroep van alkyleenimininen waarin de alkyl- of alkyleengroep ongeveer 2 tot 4 koolstofatomen bevat, bijvoorbeeld polyethyleenimine (PEI). Dit type polymeer kan worden bereid door homopolymerisatie of copolymerisatie tot hetzij nagenoeg lineaire
20 hetzij op willekeurige wijze vertakte polymeren. Beide types polymeer kunnen worden geënt met zijketens onder gebruikmaking van hetzelfde of een ander alkyleenimine- of alkyliminemonomeer of polyalkyleeniminepolymeren. Andere types vertakkingsmonomeren of -polymeren kunnen ook worden gehecht aan de hoofdpolymeerketen, zoals zuurstofhoudende monomeren of
25 polymeren, bijvoorbeeld $\{\text{O}-\text{R}\}$ of $\{\text{N}-\text{R}\}$, waarin R alkyl, aryl, alkenyl, cycloalkyl of combinaties daarvan is, waarbij elke koolwaterstofgroep 1 tot 10 koolstofatomen bevat gerangschikt in een structuur, combinatie of verhouding ter verschaffing van de gewenste hydrofiel-hydrofoob eigenschappen. Het op ongeregelde wijze vertakte polyalkylimine kan worden
30 gebruikt als vertakt polymeer als zodanig of het kan verder worden vertakt of gesubstitueerd. Voor deze en de meest bevoorkeurde polymeren en toepassingen dient de vertakkingsgraad te zijn in het traject van ongeveer 1 tot 99 %, bij voorkeur 10 tot 35 %, of 1 tot 99 van elke 100 potentiële vertakkingsplaatsen dient een zijketen aangehecht te hebben.
35 Voor het polyalkylimine zou dit ook betekenen dat de stikstof waaraan elke zijketen werd bevestigd gekwaterniseerd of geprotoneerd zou zijn,

7904632

hetgeen in formule 63 wordt weergegeven voor PEI.

Voorkeur verdienende molecuulgewichtstrajecten voor deze polymeerklasse zijn ongeveer 800 tot 50.000.000 en bij voorkeur ongeveer 1000 tot 1.000.000 voor de beheersing van WOR, viskeusmakers en mobiliteitsbeheersing van waterige fluidums.

Voorbeelden van polymeereenheden van klasse IV zijn:

A) verbindingen van formule 64, waarin R_{47} , R_{50} en R_{53} niet-bestaand zijn; R_{46} , R_{49} en R_{52} waterstof zijn; R_{48} een groep van formule 65 is, waarin x_{12} ongeveer 20 tot 700 is; R_{51} een groep van formule 66 is waarin x_{13} ongeveer 0 tot 700 is; R_{54} een groep van formule 67 is, n_{10} en n_{11} ongeveer 0 tot 1500 zijn; n_{12} ongeveer 10 tot 3000 is, maar n_{10} en n_{11} niet beide nul zijn.

B) Verbindingen van formule 68, waarin R_{46} , R_{49} en R_{52} waterstof zijn; R_{47} , R_{50} en R_{53} niet-bestaand zijn; R_{48} -CH- is, waarin A een van de α -substituenten is die aanwezig zijn A in in de natuur voorkomende aminozuren welke omvatten de polymere polyamiden die algemeen bekend zijn als eiwitten. Een gedetailleerde bespreking van de chemische aard van de α -substituenten en de structuren van de polymere eiwitten kan men vinden in een biochemisch handboek.

R_{51} is een groep van formule 69, waarin x_{14} ongeveer 10 tot 50.000 is; R_{54} is een groep van formule 70, waarin x_{15} ongeveer 10 tot 50.000 is en n_{10} is ongeveer 10 tot 3000; n_{11} en n_{12} zijn ongeveer 0 tot 1500 maar zijn niet beide gelijktijdig nul.

Voorbeelden van polymeereenheden van klasse V zijn:

A) verbindingen van formule 71, waarin R_{56} en R_{59} waterstof zijn; n_{15} 0 of niet-bestaand is; R_{55} een groep van formule 72 is en R_{60} een groep van formule 73 is, waarbij x_{16} en x_{17} onafhankelijk van elkaar 0 tot 100 zijn; R_{57} een groep van formule 74 is; R_{58} een groep van formule 75 is waarin x_{18} 10 tot 700 is en n_{13} ongeveer 5 tot 5000 en n_{14} ongeveer 1 tot 1000 is.

B) Verbindingen van formule 76, waarin R_{56} , R_{58} , R_{59} , R_{61} en R_{62} waterstof zijn; R_{55} een groep van formule 77 is, een poly(gesubstitueerde hexose-eenheid), waarin x_{19} ongeveer 0 tot 1000 is; R_{57} een groep van formule 78 is waarin x_{20} ongeveer 10 tot 700 is; R_{60} een groep van formule 79 en R_{63} een groep van formule 80 is, waarbij x_{21} en x_{22} ongeveer 0 tot 5000 zijn; en $n_{13} + n_{14} + n_{15} \geq 3$ is.

7904632

Voorbeelden van polymeereenheden van klasse VI

zijn:

5 A) Verbindingen van formule 81, waarin R_{65} , R_{66} , R_{69} , R_{71} en R_{72} waterstof zijn, R_{67} en R_{70} $-\text{CH}_2-$ zijn; R_{68} $-\text{CH}_3$ is; R_{64} een groep van formule 82 is, waarbij x_{23} en x_{24} ongeveer 0 tot 3000 zijn, maar x_{23} en x_{24} niet beide nul zijn; X_B , X_C en X_D $-O-$ zijn; en n_{16} ongeveer 1 tot 5000 is; n_{17} ongeveer 0 tot 5000 is en n_{18} ongeveer 0 tot 5000 is.

10 B) Verbindingen van formule 83, waarin R_{65} , R_{66} , R_{69} , R_{71} en R_{72} waterstof zijn; R_{67} en R_{70} methyleen zijn; R_{68} methyl is; R_{64} een groep van formule 84 is, waarin x_{25} ongeveer 0 tot 5000 is en x_{26} en x_{27} ongeveer 0 tot 3000 zijn, maar x_{25} , x_{26} en x_{27} niet alle nul zijn; X_B , X_C en X_D $-O-$ zijn; en n_{16} ongeveer 1 tot 5000 is en n_{17} en n_{18} ongeveer 0 tot 5000 zijn.

15 Een voorkeur verdienende klasse van polymeereenheden uit een of meer van de bovengenoemde klassen zijn die waarin de vertakkingsketen polymeren polymeereenheden bevatten zoals die weergegeven door de formules 85 tot 91 en combinaties daarvan, waarin R_{82} onafhankelijk in elk van zijn posities dezelfde betekenis heeft als R_3 en
20 waarin R_{83} onafhankelijk in elk van zijn posities dezelfde betekenis heeft als R_1 . Binnen deze klasse is een voorkeur verdienende groep van polymeren die waarin de groepen R_{82} overheersend bestaan uit C_2 tot C_4 alkyli-deengroepen, zoals ethyleen, propyleen en/of butyleen. Deze zijketens dienen bij voorkeur molecuulgewicht tot aan ongeveer 50.000 te hebben, zoals/ongeveer 800 tot 30.000. Deze zijketens kunnen een gemiddelde van
25 ongeveer 2 tot 25.000 of zelfs tot 50.000 polymeereenheden bevatten. De zijketens van elk polymeer kunnen nagenoeg gelijkvormig zijn of mengsels van verschillend ketenlengten en/of -configuraties kunnen worden gebruikt. Bepaalde polyethyleeniminepolymeren als hierin beschreven kunnen worden
30 gebruikt voor kleistabilisatie of WOR-wijziging. Voor andere toepassingen dienen deze polymeren, in het bijzonder die met de lagere molecuulgewichten en -trajecten, extra vertakking of verknoping te hebben. Bepaalde andere voorkeur verdienende polymeren van deze klassen zijn bruikbaar in cementen, waterige fluïdums met een pH van minder dan ongeveer
35 10 en in het bijzonder in zure media met een pH van minder dan ongeveer 6,5 of zelfs 3,0.

7904632

Deze zijketens kunnen worden gehecht aan diverse types hoofdketenpolymeren. De hoofdketen en de zijketens kunnen beide ongeveer hetzelfde type polymeereenheden of combinaties van polymeereenheden bevatten. Het vertakte polymeer kan aanzienlijk verschillende hoofdpolymeerketen- en zijketenpolymeereenheden hebben, waarbij beide 5 aanzienlijk verschillende eigenschappen hebben, zoals de hydrofiel-hydrofoob-aard, het ionische karakter of de oplosbaarheid in diverse vloeistoffen. Bijvoorbeeld kan de hoofdketen in hoge mate ionisch zijn (bijvoorbeeld hetzij anionisch, kationisch, amfoteer of een mengsel daarvan) 10 terwijl de zijketen nagenoeg niet-ionisch is, en toch in hoge mate hydrofiel of solvateerbaar in aanwezigheid van waterig fluidum zijn. De ionische groepen kunnen zich bevinden in lineaire hoofdketen, in zijgroepen van de hoofdketen of beide. Een ander voorkeur verdienend polymeer kan de hoofdketen hydrofieler hebben en de ionische groepen kunnen 15 in de zijketens zijn. Nog een ander voorkeur verdienend polymeer kan delen van hoofdketens en/of zijketens met de bovenstaande beschrijvingen hebben. De totale eigenschappen van het vertakte polymeer kunnen dit in sterke mate in water oplosbaar maken of slechts weinig oplosbaar in water. Het zou ook oplosbaar kunnen zijn in andere fluidums, zoals organische fluidums of gesubstitueerde organische fluidums, waaronder polair oplosmiddel, zoals alkoholen (1 tot 18 koolstofatomen), organische zuren, 20 gesulfoneerde koolwaterstoffen, zuurstofhoudende koolwaterstoffen of polyolkoolwaterstoffen.

Een andere voorkeur verdienende klasse van polymeren uit de bovengenoemde klassen zijn die polymeren welke meer dan één type polymeereenheid bevatten. Deze polymeren kunnen zijn die gedefinieerd door een enkele formule van de bovengenoemde acht klassen of door twee of meer formules uit verschillende klassen te combineren. Deze klasse van polymeren omvat die met tenminste één type polymeereenheid afgeleid 30 uit alkylacrylaat, arylacrylaat, alkylacrylamide, arylacrylamide, alkylazirideen, arylazirideen, alkoxyde, alkylepoxyde, het reactieproduct van ammoniak of alkylamine gereageerd met een alkyl-dihalogenide, een alkyl-diëpoxyde of combinatie daarvan, of combinaties van deze polymeereenheden. In deze eenheden kunnen de koolwaterstofgroepen 1 tot 10 koolstofatomen 35 bevatten. In bepaalde eenheden, zoals het acrylaat en acrylamide, wanneer de koolwaterstofgroep 0 koolstofatomen heeft is deze niet-bestaand.

7904632

In andere eenheden kunnen er meer dan één koolwaterstofs substituent zijn en de substituenten kan zijn in een van diverse posities in elke eenheid. Een bijzondere voorkeur verdienend en verrassend stabiel en doeltreffend polymeer voor het geleren van waterig fluïdum, in het bijzonder zuur waterig fluïdum, alsmede voor het verminderen van de WOR, zijn polymeren en copolymeren die aanzienlijke hoeveelheden methacrylaateenheden in de hoofdketen bevatten. Deze polymeren met alkyleenoxyde zijketens zijn na-
 5 genoeg permanent en stabiel bij hoge temperaturen, zelfs in stoom onder hoge druk. Deze polymeren zijn ook doeltreffend voor het beheersen van fluïdumverlies uit waterige fluïdums, zoals cementen, behandelingsfluï-
 10 dums, breekfluïdums en aanzuringsfluïdums; voor het stabiliseren van kleiën in aanwezigheid van waterige fluïdums; voor het verminderen van wrijvingsverlies bij het pompen van diverse fluïdums. "Stabiliteit" als hierin gebruikt heeft betrekking op het gebruik van de polymeren voor het
 15 verhogen van de viscositeit van waterige fluïdums, in het bijzonder voor het geleren van zuren voor breken en/of aanzuren, en betekent dat het polymeer-vloeistof-mengsel het grootste deel van zijn viscositeit moet behouden gedurende 2 uur bij ongeveer 60°C in 5 %-ig zoutzuur zonder
~~verlies van betekenis in viscositeit of vorming van neerslag.~~

20 Verdere voorbeelden van polymeereenheden binnen een of meer van de bovengenoemde klassen zijn die weergegeven door de formules 92 tot 102a.

Sommige van deze formules kunnen meer algemeen worden weergegeven door de formules 103 tot 107, waarin R_{84} tot R_{88} en
 25 R_{90} tot R_{94} onafhankelijk van elkaar de betekenis van R_1 hebben; waarin R_{89} en R_{95} tot R_{99} onafhankelijk van elkaar de betekenis van R_3 hebben; en waarin X_5 tot X_7 onafhankelijk van elkaar de betekenis van G_1 hebben.

Diverse voorkeur verdienende polymeereenheden omvat-
 30 ten de alkylacrylaten en acrylamiden en gesubstitueerde alkylacrylaten en acrylamiden en kunnen worden weergegeven door de algemenere formules 108 en 109, waarin R_{100} en R_{102} waterstof, alkyl, aryl, heterogroepen of combinaties daarvan met elke koolwaterstofgroep die ongeveer 1 tot 6 koolstofatomen bevat kan zijn;

35 R_{101} , R_{103} en R_{104} waterstof, iso- of normaal alkyl, aryl, heterogroepen of combinaties daarvan met elke koolwaterstofgroep

7904632

die onafhankelijk wordt gekozen en ongeveer 1 tot 6 koolstofatomen bevat kan zijn.

Voorkeur verdienende zijketens of groepen R voor deze polymeereenheden omvatten de groepen van formule 110 en 111, waarin
 5 R_{105} en R_{106} een alkyleen eenheid met ongeveer 1 tot 10 koolstofatomen voor elke koolwaterstofgroep is en waarin n een geheel getal totaal ongeveer 50.000 en bij voorkeur totaal ongeveer 2000 is.

Een bijzondere voorkeur verdienende klasse van polymeren voor het wijzigen van de waterige fluïdumeigenschappen, zoals het
 10 verminderen van de WOR, het geleren van waterige fluïdums, fluïdumverlies-beheersing en verbeteren van de olieproductie, zijn die welke alkylacrylaat-hoofdketeneenheden en ethyleenoxide-zijketens bevatten, zoals die van de formules 112 en 113, waarin x ongeveer 10 tot 60.000, bij voorkeur 10 tot 15.000 is, y ongeveer 1 tot 90.000, bij voorkeur 1 tot 5000 is en z
 15 ongeveer 2 tot ongeveer 25.000, bij voorkeur 2 tot 10.000 is, en waarin A^- een anion is dat geassocieerd is met een kwaternaire stikstof.

Deze voorkeur verdienende polymeereenheden kunnen ook andere substituenten hebben, in het bijzonder aan de koolstof- en stikstofatomen. De polyethyleenoxide-keten van formule 114 kan ook be-
 20 schermd of beëindigd zijn door waterstof, hydroxyl, oxyalkyl met 1 tot 6 koolstofatomen, oxyaryl met 6 tot 8 koolstofatomen, oxy-(2-hydroxy-3-chloorpropaan) of oxy-(2,3-oxopropaan) alsmede de weergegeven methoxy-groep.

Een bijzondere voorkeur verdienende klasse van
 25 polymeren voor het wijzigen van de waterige fluïdum-eigenschappen, zoals het verminderen van de WOR, het geleren van waterige fluïdums en het verbeteren van de olieproductie, zijn die welke 2-hydroxypropyl-N,N-di-alkyl-amine-hoofdketeneenheden en acrylamide en/of epichloorhydrien gereageerd met polyalkoxyde-zijketens bevat, zoals die van de formules
 30 115, 116 en 117, waarin v ongeveer 0 tot 60.000 en bij voorkeur 0 tot 2000 is, w ongeveer 2 tot 10.000 en bij voorkeur 2 tot 1000 is, x ongeveer 10 tot 60.000 en bij voorkeur 10 tot 10.000 is, y ongeveer 0 tot 60.000 en bij voorkeur 0 tot 2000 is, z ongeveer 3 tot 100.000 en bij voorkeur 3 tot 30.000 is, en A^- een anion is dat geassocieerd is met
 35 de kwaternaire stikstof.

Deze voorkeur verdienende polymeereenheden kunnen ook

7904632

andere substituenten hebben, in het bijzonder aan de koolstof- en stikstofatomen.

De polyalkyloxydeketen $(OR)_w$ kunnen behalve door de weergegeven methoxygroep ook zijn afgesloten of beëindigd door waterstof, hydroxyl, alkyl met 1 tot 6 koolstofatomen, aryl met 6 tot 10 koolstofatomen, oxy-(2-hydroxy-3-chloorpropaan) of oxy-(2,3-oxopropaan).

Een bijzondere voorkeur verdienende klasse van polymeren voor het wijzigen van de waterige fluïdumeigenschappen, zoals het ver^minderen van de WOR, het geleren van waterige fluïdums en het verbeteren van de olieproduktie, zijn die welke methyleenpiperidinium-hoofdketeneenheden en zijketens van epichloorhydrien gereageerd met polyalkoxyde bevatten, zoals die weergegeven door de formules 118 en 119, waarin x ongeveer 10 tot 50.000 en bij voorkeur 10 tot 3000 is, y ongeveer 1 tot 10.000 en bij voorkeur 2 tot 1000 is en z ongeveer 2 tot 10.000 en bij voorkeur 2 tot 1000 is. Deze voorkeur verdienende polymereenheden kunnen ook andere substituenten hebben, in het bijzonder op de koolstof- en de stikstofatomen.

De polyalkyloxydeketen $(OR)_z$ kan ook zijn afgesloten of beëindigd door waterstof, hydroxyl, alkyl met 1 tot 6 koolstofatomen, aryl met 6 tot 10 koolstofatomen, oxy-(2-hydroxy-3-chloorpropaan) of oxy-(2,3-oxopropaan), alsmede door de weergegeven methoxygroep.

Een bijzondere voorkeur verdienende klasse van polymeren voor het wijzigen van de waterige fluïdumeigenschappen, zoals het verminderen van de WOR, het geleren van waterige fluïdums en het verbeteren van de olieproduktie zijn die welke alkylether- en butaandicarboxylaat-hoofdketeneenheden en zijketens van epichloorhydrien gereageerd met polyalkoxyde en/of polyalkoxyde zelf bevatten, zoals die weergegeven door de formules 120 tot 123, waarin u ongeveer 10 tot 60.000 en bij voorkeur 10 tot 10.000 is, v 0 tot 10.000 en bij voorkeur 0 tot 2000 is, w 2 tot 10.000 en bij voorkeur 2 tot 1000 is, x ongeveer 10 tot 60.000 en bij voorkeur 10 tot 10.000 is, y 0 tot 10.000 en bij voorkeur 0 tot 2000 is en z ongeveer 2 tot 10.000 en bij voorkeur 2 tot 1000 is.

Deze voorkeur verdienende polymereenheden kunnen ook andere substituenten hebben in het bijzonder aan de koolstof- en stikstofatomen.

De polyalkyloxyketen $(OR)_w$ kan behalve door de weer-

7904632

gegeven methoxygroep ook zijn afgesloten of beëindigd door waterstof, hydroxyl, alkyl met 1 tot 16 koolstofatomen, aryl met 6 tot 10 koolstofatomen, oxy-(2-hydroxy-3-chloorpropaan) of oxy-(2,3-oxopropaan).

Procedure A

5 Bereiding van een vertakt polymeer dat polyacrylamide-zijketens bevat.

1. Aan een driehals 250 ml kolf uitgerust met een koeler, een roerder, een gasinlaatbuis en een thermometer, wordt 50 ml gedestilleerd water en 30 g in de handel verkrijgbaar polymeer bereid uit epichloorhydrien en dimethylamine toegevoegd.

10 2. De kolf wordt gespoeld met stikstofgas terwijl 0,4 g isopropanol en 20 g acrylamidemonomeer (in de vorm van een 40 %-ige waterige oplossing) wordt toegevoegd. Het reactiemengsel wordt tot 64°C verwarmd.

15 3. Introduceer 0,27 g van een azobisisobutyronitril-radicaalpolymerisatie-initiator en handhaaf de temperatuur 3 uur op 85°C. Het produkt bestaat uit een bleekgele tot amberkleurige vloeistof met een viscositeit van 2000 tot 8000 cP op een Brookfield-as bij 12 omwentelingen per minuut en 25°C.

Procedure B

20 Bereiding van een hoofdketenpolymeer en daaropvolgende enting van zijketens op het polymeer.

25 1. In een driehals 500 ml kolf voorzien van een koeler, roerder, gasinlaatbuis, thermometer, verwarmingsmantel en toevoertrechter wordt 160 g dimethyldiallylaminemonomeer (in de vorm van een 40 %-ige waterige oplossing) en 40 g diallylaminemonomeer toegevoegd. De pH van het reactiemengsel wordt bijgesteld tot ongeveer 4,0.

2. Het verdampte materiaal wordt weggespoeld met stikstofgas terwijl de inhoud wordt verwarmd tot 70°C.

30 3. 10 g ammoniumpersulfaat-katalysator wordt opgelost in 100 g water en in de toevoertrechter geplaatst. De katalysator wordt toegevoegd in vijf gelijke delen elke 30 minuten terwijl de temperatuur op 70°C wordt gehouden. Het reactiemengsel wordt vervolgens nog 2 uur op 80°C gehouden. Het reactiemengsel wordt afgekoeld en de stikstofdoorstroming wordt beëindigd. Het reactieprodukt is een viskeuze gele vloeistof.

4. Een hoeveelheid produkt uit stap 3. wordt ver-

79 0 4 6 3 2

wijderd, welke 1,76 g actief copoly(dimethyldiallyl-diallyl)ammonium-chloride vertegenwoordigt. Hieraan wordt 2,6 g actief MPEO-epichloorhydrien-adductprodukt toegevoegd, verkregen als beschreven in de onderstaande procedure C. Verdun dit mengsel met water tot een concentratie van ongeveer 4 % actief polymeer.

5. Stel de pH bij tot ongeveer 9,5 met 50 %-ige natriumhydroxyde-oplossing. Zout kan worden toegevoegd om de viscositeit te verminderen.

6. Breng het polymeermengsel in een afgesloten houder en in een waterbad op 60°C gedurende 2 uur om de reactie te laten verlopen. Roeren kan worden toegepast om het mengsel verpompbaar te houden maar het roeren kan invloed hebben op de tijd die nodig is om een produkt van een gegeven viscositeit te produceren.

7. Verdun het vertakte of geënte copolymeer tot een concentratie van ongeveer 2 % met water of zoutoplossingen en schuif de vloeistof af met een menger (bijvoorbeeld een Hamilton Beach Blender die met hoge snelheid werkt) tot een constante viscositeit.

8. Lees desgewenst de viscositeit af en gebruik het resulterende produkt voor het testen van de doeltreffendheid als WOR-chemicalie of als zuur geleermiddel als beschreven in de procedures E tot O.

Procedure C

Bereiding van een vertakkingsmiddel of een polymere vertakkingsketen.

1. Een methoxypolyethyleenglycol of -oxyde (hier afgekort tot MPEG of MPEO), zoals CARBOWAX (R) MPEG 5000, 0,04 molen of wel 200 g, wordt toegevoegd aan een driehals 500 ml kolf uitgerust met een koeler, roerder, gasinlaatbuis en thermometer.

2. De kolf wordt gespoeld met stikstofgas terwijl de glycol wordt gesmolten onder gebruikmaking van een waterbad op 65 tot 75°C.

3. Het waterbad wordt weggenomen en 0,12 molen (11,1 g) epichloorhydrien wordt toegevoegd en gemengd door roeren gedurende 15 minuten.

4. Boriumtrifluoride-etheraat wordt toegevoegd en de temperatuur wordt gehouden tussen 65 en 75°C onder koelen en verwarmen wanneer noodzakelijk.

7904632

5. Het MPEO-epichloorhydrien-reactieproduct (dat wil zeggen MPEG- of MPEO-adduct) wordt 1 uur geroerd.

6. Overmaat epichloorhydrien wordt verwijderd met een roterende verdamer en het vertakkingsadduct of vertakkingsmiddel wordt
5 verdund met een gelijke hoeveelheid water.

Procedure D

Bereiding van een vertakt copolymeer uit een in de handel verkrijgbaar hoofdketenpolymeer, bestaande uit een copolymeer van methylvinylether en maleïnezuuranhydride

10 1. Aan een 250 ml driehalskolf uitgerust met een koeler, roeder, verwarmingsmantel en thermometer, wordt toegevoegd 90 ml water, 7,3 g hoog molecuulair gemengd oxyde polyglycol en 1,4 g nonylfenol oppervlakte-actief middel. Het reactiemengsel wordt verwarmd tot 50°C.

15 2. Aan de geroerde verwarmde inhoud van de reactiekolf wordt 1,3 g van een in de handel verkrijgbaar methylvinylether/maleïnezuuranhydride-copolymeer toegevoegd en men verwarmt 4 uur. Het resultaat is een gebroken witte vloeistof met een viscositeit van 5800 cP bij 25°C, gemeten met een Brookfield-as no. 3 bij 12 omwentelingen per
20 minuut.

Procedure E

Bereiding van een vertakt copolymeer uit een in de handel verkrijgbaar polydimethylaminoethylmethacrylaat (PDMAEM)

25 1. Breng de in tabel I aangegeven hoeveelheid van het kationische hoofdketenpolymeer in een houder, voeg de aangegeven hoeveelheid water toe en roer tot het polymeer is opgelost. Voeg de aangegeven hoeveelheid zijketenadductpolymeer toe en roer 3 minuten.

30 2. Stel de pH bij tot ongeveer 9,5 met 50 %-ige natriumhydroxyde-oplossing. Zout kan worden toegevoegd om de viscositeit te verminderen.

35 3. Plaats de afgesloten houder in een waterbad op 60°C gedurende 2 uur om de reactie te laten verlopen. Roeren kan worden toegepast om het mengsel verpompbaar te houden maar roeren kan invloed hebben op de tijd die nodig is om een gegeven molecuulgewicht of viscositeit te produceren.

4. Verdun de vertakte of geënte copolymeervloeistof

7904632

met 75 ml water en onderwerp de vloeistof aan afschuiving met een menger (bijvoorbeeld een Hamilton-Beach-menger van hoge snelheid) tot een constante viscositeit.

5. Bepaal de viscositeit onder toepassing van een Fann Viscometer Model 35 bij 300 omwentelingen per minuut, standaardgewicht en -omhulsel in cP.

6. Voor het testen van de doeltreffendheid van het polymeer bij het geleren van waterig zuur voegt men de vereiste hoeveelheid geconcentreerd zuur (zie de tabellen L, M, N, O en P) toe aan het geconcentreerde waterige polymermengsel. Vervolgens verdunt men zonodig tot de gewenste zuur- en polymeer-concentratie onder roeren. Meet de viscositeit van het mengsel met de Fann Viscometer als te voren (bijvoorbeeld 1,5 % actieve polymeer vaste stof concentratie in 5 %-ige waterstofchloride-vloeistof).

15 Procedure F

Bereiding van een gemodificeerd vertakt polymeer, (PEI)

1. Voeg de gewenste hoeveelheid van een in de handel verkrijgbaar vertakt polyethyleenimine (molecuulgewicht ongeveer 40.000 tot 100.000) toe aan water ter verkrijging van een 6 % actieve polymeerconcentratie aan PEI.

2. Voeg een verlengings- of vertakkingsmiddel toe als beschreven in tabel S (concentratie 6 %) en roer onder verwarming (pH groter dan 9 tot 10) bij 60°C tot gelering optreedt.

3. Verdun de viskeuze gel met zoutzuur tot de gewenste zuurconcentratie.

4. Meet de schijnbare viscositeit op een Fann Viscometer Model 35A, veer No. 1, standaardgewicht en -omhulsel.

Procedure G

Evaluatie van doeltreffendheid van vertakt polymeer voor de vermindering van de stroming van waterig fluïdum.

1. Breng een kleine hoeveelheid glaswol aan op de bodem van een 100 ml buret.

2. Giet 50 ml gedeïoniseerd water in de gesloten buret.

3. Breng 5,0 g 8 tot 12 mesh zand aan op de bodem van de buret, gevolgd door 25,0 g 20 tot 40 mesh zand. Breng 5,0 g

7904632

8 tot 12 mesh zand aan bovenop het 20 tot 40 mesh zand.

4. Tik zacht tegen de buret ter verkrijging van een hoogte aan 20 tot 40 mesh zand van 8 tot 9 cm.

5. Laat overmaat gedeïoniseerd water weglopen tot aan de bovenkant van het 8 tot 12 mesh zand en noteer het niveau van de meniscus in de buret en registreer dit als het niveau nul.

6. Breng 25 ml gedeïoniseerd water in de buret (gebruikmakend van een spuit of pipet) en registreer de tijd die nodig is om dit door het zand te doen gaan en het nulniveau te laten bereiken.
10 Dit is de "aanvankelijke tijd".

7. Bereidt een oplossing van 1000 dln per miljoen van een vertakt polymeer in gedeïoniseerd water en stel de pH bij tot beneden ongeveer 5,0 met een zuur zoals zoutzuur.

8. Breng 100 ml van de vertakte polymeerbehandelings-
15 oplossing in en laat deze door de buret stromen totaan het niveau nul.

9. Volg de behandeling met 75 ml gedeïoniseerd water.

10. Herhaal stap 6; dit is de "uiteindelijke tijd".

11. Deel van "aanvankelijke tijd" door de "uitein-
delijke tijd" en vermenigvuldig met 100 ter verkrijging van het per-
centage van de aanvankelijke stromingssnelheid.
20

Procedure H

Bereiding van een vertakt polymeer in situ.

Een hoeveelheid hoofdketenpolymeer, zoals poly-
ethyleenimine (molecuulgewicht 40.000 tot 100.000 g per mol) in een
25 waterige vloeistof wordt gecombineerd met een gelijk actief gewicht aan
MPEO-epichloorhydrien-adduct (ongeveer 500 g per mol) bereid als beschre-
ven in procedure C en verdund met water tot een totale polymeerconcentra-
tie van ongeveer 5000 ppm. De pH wordt bijgesteld tot boven ongeveer 7
tot 8. Deze oplossing wordt vervolgens hetzij geïnjecteerd in de testkern
30 of in de te behandelen formatie.

Bij behandeling van een testkern dient procedure I
te worden gebruikt; bij behandeling van een formatie procedure N, uitge-
zonderd dat nadat de behandelingsstap is voltooid men het systeem sta-
tisch moet laten blijven gedurende een periode die wordt bepaald door de
35 temperatuur, bijvoorbeeld 24 uur bij 71°C. Na afloop van deze rijpings-
tijd wordt het testmedium teruggeleid naar produktie en worden verande-

7904632

ringen in stromingssnelheden genoteerd.

Procedure I

Methode voor het evalueren van de doeltreffendheid van vertakt polymer voor het verminderen van een waterige fluïdumstroom door een klei-achtige zandlaag.

Een droog mengsel van zand werd bereid door menging van 88 dln van ongeveer 70 tot 170 mesh zand met 10 dln fijn silica-meel (kleinere deeltjesgrootte dan ongeveer 200 mesh) en 2 dln smectiet-klei. Dit mengsel (100 g) werd gepakt in een met Teflon-polymeer gevoerde testkamer (inwendige diameter 2,38 cm) of een Hassler-omhulsel-testkamer (inwendige diameter 2,38 cm). Ongeveer 25 ml 6,7 %-ige zoutoplossing werd geproduceerd via de zandlaag en de testkamer werd opgesloten gedurende de nacht of gedurende 2 uur bij 80°C om volledige hydratering van kleiën te verzekeren. Een zoutoplossing (6,7 % NaCl) werd geproduceerd via de zandlaag tot evenwichtsomstandigheden werden bereikt, dat wil zeggen geen verandering in verschildruk (ΔP_i) en stroomsnelheid (Q_i). Een oplossing van de te testen chemische stof werd daarna geïnjecteerd door de zandlaag in de tegengestelde richting. Vervolgens werd de produktie voortgezet tot er weer evenwichtsomstandigheden bestonden en werd de stroomsnelheid (Q_f) en de verschildruk (ΔP_f) genoteerd. Het percentage behoud ($\%K_i$) van de aanvankelijke permeabiliteit werd vervolgens verkregen door de volgende uitdrukking:

$$\%K_i = \frac{(Q_f) (\Delta P_i)}{(Q_i) (\Delta P_f)} \times 100 \text{ of } \frac{K_f \times 100}{K_i}$$

waarin Q_i de aanvankelijke stromingssnelheid is; Q_f de uiteindelijke stromingssnelheid is; ΔP_i het aanvankelijke drukverschil over de kamer is en ΔP_f het uiteindelijke drukverschil of differentiële druk is.

$$\% \text{ reductie} = 100 - \%K_i.$$

Procedure J

Bepaling van de relatieve oliepermeabiliteit in een zandlaag

Na de bepaling van het percentage behoud van aanvankelijke zoutoplossingspermeabiliteit ($\% K_i$) door procedure I werd kerosine (2,7 cP) geproduceerd door de zandlaag. De stromingssnelheid en de verschildruk werden genoteerd. Het percentage van de oliepermeabiliteit vergeleken met de aanvankelijke zoutoplossingspermeabiliteit werd be-

7904632

rekend volgens:

$$\% \text{ KoiB} = \frac{(Q_{\text{of}}) (\Delta P_{\text{Bi}}) (2,7)}{(Q_{\text{Bi}}) (\Delta P_{\text{of}})} \times 100$$

Procedure K

- 5 Bepaling van de doeltreffendheid van vertakt polymeer bij de vermindering van de waterige fluïdumstroom door een kern.

Een Berea-zandsteenkernel of kalksteenkernel (buitendiameter 2,38 cm x 10 cm) werd aangebracht in een Hassler-omhulsel-testkamer (binnendiameter 2,38 cm). Ongeveer 25 ml 6,7 %-ige zoutoplossing werd geproduceerd door de kern en de testkamer werd afgesloten gehouden gedurende de nacht of gedurende 2 uur bij 80°C om volledige hydratering van kleien te bewerkstelligen. Een zoutoplossing (6,7 %) werd geproduceerd via de kern tot evenwichtsomstandigheden werden bereikt, dat wil zeggen geen veranderingen meer in druk en stromingssnelheid. Een oplossing van de te testen chemische stof werd daarna geïnjecteerd door de kern in de tegengestelde richting. Vervolgens werd de reductie voortgezet tot er weer evenwichtsomstandigheden bestonden en de stromingssnelheid en de verschildruk werden genoteerd. Het percentage van de aanvankelijke permeabiliteit werd vervolgens verkregen door de volgende uitdrukking:

$$\% K_i = \frac{(Q_f) (\Delta P_i)}{(Q_i) (\Delta P_f)} \times 100$$

waarin Q_i de aanvankelijke stromingssnelheid is en Q_f de uiteindelijke stromingssnelheid.

25 Procedure L

Bepaling van de relatieve oliepermeabiliteit in een kern

Na de bepaling van het percentage behoud van aanvankelijke zoutoplossingspermeabiliteit ($\% K_i$) door procedure K werd kerosine van 2,7 cP door de kern heen geproduceerd. De stromingssnelheid en de verschildruk werden genoteerd. Het percentage aanvankelijke zoutoplossingspermeabiliteit betrokken op olie werd berekend door de uitdrukking:

$$\% K_{\text{oiB}} = \frac{(Q_{\text{of}}) (\Delta P_{\text{Bi}}) (2,7)}{(Q_{\text{Bi}}) (\Delta P_{\text{of}})} \times 100$$

35

7904632

Procedure MEen typische WOR-procedure

Een typische WOR-procedure wordt ontworpen voor 151 liter polymeermengsel per 30,5 cm perforaties. Dit wordt gedaan door verdunning van een geconcentreerde oplossing van vertakt ionisch polymeer met water in de verhouding van ongeveer 10:1 tot 70:1 (bijvoorbeeld formatiewater, zoutoplossing of 2 %-ige kaliumchloride-oplossing) en vervolgens toevoegen van ongeveer 20° Baume zoutzuur om de pH tot ongeveer 3 tot 6 bij te stellen. Nadat de buis op druk is getest en de injectiesnelheid is gevestigd wordt de vertakte polymeeroplossing gepompt in een hoeveelheid van ongeveer twee vaten per minuut, gevolgd door water. Deze procedure wordt herhaald in openvolging totdat alle vertakte polymeeroplossing in de boorput is geïnjecteerd. Nadat de laatste stap is gepompt wordt water ingepompt als overspoeling.

15 Procedure N

Een aanbevolen procedure maakt gebruik van ongeveer 13,6 kg vertakt ionisch polymeer in een concentraatoplossing (vaste stof) per interval van 30,5 cm verdund ongeveer 15:1 tot 50:1. Het behandelingsvolume hangt af van de porositeit en de gewenste radiale indringing in de formatie. Tabel V geeft aanbevolen volumes.

Indien het totale water-producerende interval niet bekend is wordt aanbevolen dat ongeveer een 3 tot 9 meter indringing over het gehele producerende interval wordt toegepast ter bepaling van het behandelingsvolume. Indien het totale water-producerende interval bekend is of een goede schatting beschikbaar is wordt een indringing van ongeveer 9 tot 15 meter in dit interval aanbevolen. Voor deze berekening kan worden aangenomen dat alle behandelingsvloeistof in de waterproducerende zone zal binnenkomen. Voor grotere radiale penetratie kan een meer verdunde oplossing worden gebruikt.

Het mengwater kan elke verenigbare zoutoplossing zijn. Toevoegsels (bijvoorbeeld corrosie-inhibitors, bactericiden, oppervlakte-actieve middelen, enz.) behoeven niet gecontroleerd te worden op verenigbaarheid.

Het polymeer dient te worden toegevoegd onder menging met de dragervloeistof. Het 2 tot 4 maal keren van de tank met een omkerende pomp of een menger van het turbine- of lint-type dient voldoende

7904632

menging te verschaffen. De pH dient te worden bijgesteld tot 3 tot 5 met zoutzuur of een ander zuur.

Een aanvankelijke injectiesnelheid en injectiedruk dienen te worden bepaald onder gebruikmaking van water of andere beschikbare waterige vloeistof. De snelheid dient zo hoog mogelijk te zijn onder handhaving van een druk die beneden de breukvormingsdruk is. Het kan noodzakelijk zijn de injectiesnelheid te verminderen om beneden de maximaal toegelaten druk te blijven. De vertakte ionische polymeerbehandelingsoplossing dient te worden over-verdrongen onder gebruikmaking van een waterige vloeistof, gas of een koolwaterstof, zoals water, stikstof of lossingsolie. De boorput kan onmiddellijk weer in productie genomen worden.

Behandelingsopvolging.

1. Kies een kandidaat-boorput met een beschikbare productie-geschiedenis.
2. Evalueer voorgestelde dragerfluidums, zoals water, ruwe olie, enz. en boorput-productie-informatie.
3. Meng vertakte polymeeroplossing.
4. Bepaal de injectiesnelheid en -druk onder gebruikmaking van de beschikbare vloeistof.
5. Pomp vertakte polymeerbehandelingsvloeistof door buis, annulus of beide, onder handhaving van een druk beneden de formatiebreukvormingsdruk.
6. Over-verdring vertakte ionische polymeeroplossing in de formatie onder gebruikmaking van een beschikbaar fluïdum, zoals een waterig fluïdum, gas, koolwaterstof of mengsel daarvan.
7. Breng de boorput in productie.

Procedure 0

Voorbeeld of procedure voor methode van vermindering van WOR
(verhouding van water tot gas)

Een laag droog zand (dikte 65 cm; diameter 0,72 cm) werd gemaakt uit een mengsel van 80 dln 70 tot 270 mesh zand, 15 dln silicameel en 5 dln smectiet. De evenwichtsstroomsnelheid van gas (methaan) door de droge laag was 3900 ml/min. bij een verschildruk van 3450 kPa. Na verzadiging van de zandlaag met 6,7 % NaCl-oplossing werd een maximum stroomsnelheid van 1020 ml/min. methaan bij een verschildruk

7904632

van 3450 kPa verwezenlijkt. Deze zandlaag werd vervolgens behandeld met 100 ml van een 1000 ppm oplossing van een in water oplosbaar ionisch vertakt polymeer (PDMAEM, molecuulgewicht 800.000 tot 1.000.000, geënt met polyethyleenoxyde-zijketens, molecuulgewicht 5000, gewichtsverhouding van hoofdketen tot zijketen 1:1). De waterstroming werd met meer dan 90 % verminderd terwijl de gasstroming 170 % van de aanvankelijke was. Ongeveer 1000 liter methaan was vereist om weer evenwichtsstromingsomstandigheden te vestigen.

7904632

Tabel A

Verandering van stromings- en viscositeitseigenschappen door
polyethyleeniminepolymere met variatie in vertakking en
molecuulgewicht 1)

Polymeer	Mol.gew. traject	Viscositeit, cP, Brook- fiel bij 25°C van 5% ige waterige oplossing	Actieve conc, aan polymeer in behandelings- oplossing, %	Test- temp, °C	Voortge- zette stroming 6)	Verminde- ring van waterdoor- laatbaar- heid, %	% K _{oiB} 9)
PEI 12 (Dow Chem, Co.)	1200	3,1	1,0	27	ja	0,0 16,0	ND ²⁾
PEI 600 (Dow Chem, Co.)	40.000- 60.000	28	0,5	27	ja	75,4	84,8
PEI 600 Dow Chem, Co.)	40.000-60.000	28	0,1	27	ja	73,5	100,5
PEI 1000 (Dow Chem, Co.)	50.000-100.000	1200	0,05	27	ja	91,6	90,0
PEI 1000 (Dow Chem, Co.)	50.000-100.000	1200	1,33	27	ja	87,7	93,0
PEI 1000 (Dow Chem, Co.)	50.000-100.000	1200	1,0	27	ja	85,6	75,7
PEI 1000 (Dow Chem, Co.)	50.000-100.000	1200	1,0	60	ja	80,5	99,2
PEI 1000 (Dow Chem, Co.)	50.000-100.000	1200	0,1	27	ja	83,6	90,0

7904632

Polymeer	Mol.gew. traject	Vervolg van tabel A					Verminde- ring van waterdoor- laatbaar- heid, %	% K _{oiB} 9)
		Viscositeit, cP, Brook- field bij 25°C van 4%-ige wa- terige op- lossing	Actieve conc. aan temp, polymeer in behan- delings- oplossing, %	Test- temp, °C	Voortge- zette stroming 6)			
PEI 1000 (Dow Chem.Co.)	50,000-100,000	1200	0,1	27	ja	81,2 ³⁾	93,2 ³⁾	
PEI 1000 (Dow,Chem.Co.)	50,000-100,000	1200	0,1	82	ja	98 ⁴⁾	140 ⁴⁾	
Polymin P (BASF)	50,000-55,000	7	0,5	60	neen	66 ⁴⁾ , 7)	ND ²⁾	
EPOMIN P-1000 (Japan Cata- lytic Chem. Co.)	60,000-80.000	9	0,1	27	neen	0 ⁴⁾ , 7)	ND ²⁾	
EPOMIN P-1000 (Japan Catalytic Chem.Co.) Polymeer geënt met methoxyoxypoly- ethyleenoxide- vertakkingen 8)	108.000 ⁵⁾		0,05	27	neen	42 ⁴⁾ , 7)	ND ²⁾	

Vervolg van tabel A

- 1 - Alle stromingstests hadden betrekking op klei-achtige zandlagen (88:10:2 gew.dln van respectievelijk Oklahoma No. 1 zand, fijne silica-meel $\frac{1}{2}$ -200 mesh $\frac{1}{2}$ en bentoniet tenzij anders aangegeven.
- 2 - ND - Niet bepaald.
- 3 - Test-zand bestond uit een mengsel van 2:10:88 gew.dln van respectievelijk bentoniet, 70-170 U.S. mesh CaCO_3 -deeltjes, fijn silicameel en Oklahoma No. 1 zand (U.S. mesh 70-170).
- 4 - Stromingstests uitgevoerd onder toepassing van een Berea-kern.
- 5 - Viscositeit van een 2,0 %-ige waterige oplossing.
- 6 - Alle tests hadden betrekking op het stromen van vloeistoffen tot een gestabiliseerde snelheid; echter, voortgezette stroming zette zich voort voorbij dit punt tot aan 10.000 poriënvolumes bij sommige tests.
- 7 - Kern verschillend van die gebruikt bij test PEI 1000. Verschil in kern kan enige variatie of verschil in test-resultaten veroorzaken.
- 8 - Polymeer geënt onder gebruikmaking van procedures zoals C en E met een gewichtsverhouding van 1:1 van hoofdketenpolymeer tot zijketenpolymeer.
- 9 - % K_{oiB} als bepaald in Procedure J of L.
De gegevens laten zien dat hoogmoleculaire vertakte PEI-polymeren effectief zijn voor het wijzigen van de doorlaatbaarheid voor waterige vloeistoffen waar laagmoleculair PEI niet effectief en/of langdurig is.

7904632

Tabel B

Vergelijking van veranderingen in stromingseigenschappen in zanden¹⁾
 onder gebruikmaking van lineaire polyacrylamide- en vertakte poly-
 ethyleenimine-polymere.

Polymeer	Test-temp. °C	Actieve polymeer- concentratie in de behandelings- oplossing, %	Vermindering van de waterdoorlaatbaar- heid, %	% K _{oiB} ⁵⁾
Polyacrylamide ⁴⁾ (Calgon WC-500)	24	0,05	23 ²⁾	ND ³⁾
PEI 1000 (Dow Chemical Co.)	24	0,05	94,4	104
PEI 1000 (Dow Chemical Co.)	60	0,5	98,1	123
PEI 1000 (Dow Chemical Co.)	82	0,5	70,2	ND ³⁾

1 - Het testzand bestond uit Oklahoma No. 1 zand en fijn silicameel in de gewichts-
 verhouding 85;15.

2 - Lineair polyacrylamide gaf significante vermindering in waterdoorlaatbaarheid maar de
 effectiviteit ervan nam snel af (zie Tabel M).

3 - ND - Niet bepaald

4 - 20 % anionisch polyacrylamide,

5 - Bepaald volgens procedure J.

De gegevens laten zien dat een vertakt PEI-polymeer effectief is voor het verminderen
 van de doorlaatbaarheid voor een waterige vloeistof en het verhogen van de doorlaatbaar-
 heid voor olie in vergelijking met een polyacrylamidepolymeer.

Tabel C

Vermindering van waterdoorlaatbaarheid na behandeling met
PEI-1000 van zandlagen met verschillende doorlaatbaarheden ¹⁾

	Gewichtsverhouding Oklahoma No. 1 zand tot fijn silicameel	Doorlaatbaarheid van het zand (Darcy)	Doorlaatbaarheid na behandeling (Darcy)	Vermindering van de water- doorlaatbaar- heid, %
5	1:0	11,9	8,80	26,0
	9,75:0,25	9,60	6,60	31,0
10	9,25:0,75	1,04	0,035	96,5
	9:1	0,246	0,030	87,5
	8:2	0,197	0,003	98,5
	7:3	0,090	0,004	95,5

¹⁾ Deze tests werden uitgevoerd in Teflon-polymeer-omhulsel-consolidatie-
15 apparatuur bij kamertemperatuur. Zowel de aanvankelijke als de uiteinde-
lijke permeabiliteiten werden verkregen uit gestabiliseerde stromings-
snelheden. De behandelingen waren 75 ml 0,5 % PEI-1000 met de pH bijge-
steld tot 4.

20 De bovenstaande gegevens laten de relatieve doel-
treffendheid van een bepaald polymeer zien als toegepast in losse zand-
lagen van diverse permeabiliteiten. Het gedrag van andere vertakte poly-
mere structuren die binnen het kader van de uitvinding vallen zal variëren
naar gelang de karakteristieken van het polymeer en de formatie. Poly-
25 mere moleculen kunnen worden gevarieerd in molecuulgewicht, mate van
polymere vertakking, lengte van de zijketens, enz., om verschillende
effecten en maten van doeltreffendheid te verwezenlijken afhankelijk van
de te behandelen matrix.

Tabel D

Effect van een vertakt polymeer op de waterdoorlaatbaarheid
van een klei-achtige zandlaag onderworpen aan een stroomstroom.

	Procedure- stap	Omschrijving van de stap	Pack 1	Pack 2	Pack 3
5	1	Aanvankelijke waterdoorlaatbaar- heid bij 21°C, (%)	100	100	100
	2	Behandelingsvolume (ml) van een vertakt polymeer (1000 ppm) bij 21°C	600	800	500
10	3	Aanvankelijke waterdoorlaatbaar- heid (%) na behandeling bij 21°C	0,5	0,8	0,3
	4	Geproduceerd volume aan stoom bij 188°C	700	4000	2000
15	5	Aanvankelijke waterdoorlaatbaar- heid (%) na onderwerping aan stroomstroom	0,6	9,7	16,4
	6	Geproduceerd volume aan stoom bij 260°C (ml)	2400	2400	900
20	7	Aanvankelijke waterdoorlaatbaar- heid (%) bij 21°C na onderwer- ping aan stoom van 260°C	1,1	1,4	1,1
	8	Volume 15 %-ig HCl gebruikt om de zandlaag te zuiveren (ml)	200	200	200
25	9	Aanvankelijke waterdoorlaatbaar- heid (%) na aanzuren	3,0	3,9	1,6

Elk van de drie zandlagen was samengesteld uit een gewichtsverhouding van 88:10:2 van 70 tot 170 mesh zand, silicameel en smectiet. De resultaten van deze evaluatie wijzen uit dat dit vertakte, in water oplosbare polymeer (een vertakt methacrylaatcopolymeer met een molecuulgewicht van ongeveer 1.000.000) doeltreffend was in het verminderen van de waterdoorlaatbaarheid in dynamische stroomomgevingen met een temperatuur van 188 tot 260°C. De gegevens laten ook zien dat afgezette vertakte polymeren bestand waren tegen afwassing door zure fluïdums. Deze fluïdums worden vaak gebruikt om de formatie fluïdumproduktie te stimuleren in koolwaterstofproducerende formaties.

7904632

Tabel E

Wijziging van stromings- en viskeusmakingseigenschappen
gebaseerd op karakteristieken van het vertakte polymeer.

5	Molecuulgewicht van MPEO ^{***} - vertakking	Viscositeit, cP van polymeeroplossing		%K _i gebruikma- kend van 0,05 % polymeer in 6 % NaCl [*]
		2 % in schoon water	1,5 % in 5 % HCl	
	5000	161	71	3,1
	2000	121	59	6,0
10	750	81	24	38
	350	78	28	44

* Verandering van stromingseigenschappen in Berea-kern. K_i = aanvanke-
lijke doorlaatbaarheid van de kern voor zoutoplossing.

*** MPEO is methoxypolyethyleenglycol of methoxypolyethyleenoxyde
(Union Carbide Carbowax^(R)).

15 Een in de handel verkrijgbaar PDMAEM met een mole-
cuulgewicht van 600.000 tot 800.000 vormde de hoofdketen. De viscositeit
van de waterige oplossing van het hoofdketenpolymeer is ongeveer 20 cP
bij 25°C en bij 2 % polymeer vaste stof. Alle geënte polymeren hadden
20 een gewichtsverhouding van 1:1 van MPEO tot hoofdketenpolymeer. Minder
vertakking resulteerde bij enting met MPEO van molecuulgewicht 5000
dan met MPEO met molecuulgewicht 350. Vertakte of geënte polymeren werden
bereid volgens de procedures C en E. Uit tabel E blijkt dat naarmate de
zijketen afneemt het aantal zijketens toeneemt en het % K_i van 3,1 naar
25 44 gaat. De K_i wordt derhalve aanzienlijk beïnvloed door een paar lange
zijketens en zelfs door een groter aantal korte zijketens. De gegevens
laten ook zien dat minder zijketens met een hoger molecuulgewicht voor
deze specifieke polymeerfamilie doeltreffender zijn voor het verhogen
van de viscositeit van waterige en waterig zure fluïdums.

30

7904632

Tabel F

Waterige vloeistofwegleidingseigenschappen en waterdoorlaatbaarheids-
verminderingseigenschappen van met methoxypolyethyleenoxide vertakt
PDMAEM - gelijkzijdige injectietechniek 1)

Test- zand no.	Waterdoorlaatheid, Darcy voor behan- deling	% vermindering in waterdoorlaatbaar- heid door behande- ling	Samenstelling test- materiaal (gew.dln)	Relatieve effluent- volume dat door elk van de zanden gaat (ml)
1	0,762	0,016	88:10:2 Oklahoma no. 1 zand, fijn silicameel en ben- toniet	173,9
2	0,481	0,028	88,9:11,1 Oklahoma No. 1 zand en fijn silicameel	188,6
3	0,053	0,007	Berea-kern horizontale permea- bilititeit	47,7
4	0,011	0,004	Berea-kern vertikale permea- bilititeit	35,2

1) Door het gebruik van een gemeenschappelijke verdeelopstelling vond fluïduminjectie gelijktijdig plaats in alle testzanden van variërende doorlaatbaarheden. De injectiedruk was bij alle testzanden hetzelfde. De behandelingsfluïdums liet men derhalve elk testmonster binnenkomen omgekeerd evenredig met de weerstanden die men in elk monster ondervindt. De polymere oplossingsbehandeling bracht een gelijkmatiger injectieprofiel van fluïdums teweeg in testmonsters met doorlaatbaarheidsvariatie. Merk op dat de doorlaatbaarheid van testzand 1 40 maal die van testzand 4 is. Tijdens de behandeling met polymeer passeerde slechts viermaal zo veel fluïdum door testzand 1 als door testzand 4. De gegevens laten een aanzienlijke vermindering in doorlaatbaarheid voor waterig fluïdum zien voor alle vier monsters hetgeen er op wijst dat het vertakte polymeer doeltreffend is voor de beheersing van verlies van waterig fluïdum.

15

7904632

Tabel G

Invloed van de eigenschappen van het vertakte polymeer op het
verminderen van de waterdoorlaatbaarheid

Hoofdketenpolymeer - PDMAEM, molecuulgewicht ca 1.000.000

5 gereageerd met

Zijketenpolymeer - methoxypolyethyleenoxide (MPEO), molecuulge-
 wicht 5000

10	Gewichtsverhouding hoofdketenpolymeer tot zijketenpolymeer	Concentratie aan polymeer in de behandelingsop- lossing, %	Vermindering van doorlaat- baarheid voor zoutoplos- sing, %
	0:1	0,05	0-5
	1:10	0,05	55
	1:5	0,05	76
15	1:2,5	0,05	94
	1:1	0,05	96,9
	1:0,5	0,05	92
	1:0,25	0,05	99,4
	1:0,25	0,01	92
20	1:0,12	0,05	89
	1:0,03	0,05	99
	1:0,015	0,05	71
	1:0,008	0,05	11
	1:0,004	0,05	13
25	1:1 ongereageerd*	0,05	5
	1:0	0,05	0,0

* Voor deze test werd het hoofdketenpolymeer (PDMAEM) slechts gemengd
 met (niet gereageerd met) het MPEO-polymeer.

30 Alle tests werden bij 66°C uitgevoerd onder gebruik-
 making van Berea-kernen. Een 8 %-ige NaCl-oplossing werd gebruikt om de
 polymeeroplossing aan te brengen.

De gegevens in tabel G laten zien dat enige ver-
 takking noodzakelijk is en dat voor bepaalde polymeren een kleine hoeveel-
 heid of mate van vertakking een aanzienlijk effect teweeg brengt. Naarmate
 men het aantal zijketens verhoogt neemt de doeltreffendheid toe totaan
 een bepaald optimum. Dit laat zien dat elke polymeerfamilie een kritisch

7904632

traject heeft voor de verhouding van hoofdketenpolymeer tot het aantal zijketens. De eerste, op een na laatste en laatste regel van de drie kolommen zijn voor een onvertakt polymeer of polymeermengsel en deze laten zien dat het onvertakte polymeer niet het onverwachte effect teweeg
 5 brengt op waterige fluïdumdoorlaatbaarheid zoals men dat ziet bij de vertakte polymeerfamilie.

Tabel H

Verandering van de stromingseigenschappen in
 Bedford-kalksteen door vertakte polymeren.

10	Polymeer	Concentratie in de behandelingsoplos- sing, %	Test- temp. °C	Vermindering in waterdoorlaat- baarheid, %
	Polyethyleenimine PEI-1000 (Dow Chemical Co.)	0,5	60	74*
15	PDMAEM (mol.gew. 1.000.000) met ge- ente polyethyleen- oxyde (mol.gew. 15.000) zijketens; gewichtsverhouding hoofd/zijketen 1:1 ***	0,01	66	94
20	* PEI-1000 waste kennelijk de kalksteenkernel weg, dit is dus geen evenwichtswaarde of gestabiliseerde waarde.			
25	*** Het entpolymeer kan ook enige verknoping bevatten.			

Uit deze tabel blijkt dat tenminste twee ver-
 schillende kationische polymeren met hoog moleculaire zijketens en
 hoog moleculaire vertakte polymeren doeltreffend zijn bij het vermin-
 30 deren van de doorlaatbaarheid voor waterig fluïdum.

7904632

Tabel I
Effect van enige vertakte polymeren
in calciumcarbonaat (70-200 m) lagen

	<u>Behandelingspolymeer</u>	<u>Concentratie (ppm)</u> <u>in zoutoplossing</u>	<u>Vermindering in water-</u> <u>doorlaatbaarheid</u>
5	A	1000	42
	B	1000	23
	C	1000	25
	A en C gecombineerd	500 ppm elk	74
10	A gevolgd door C	1000 ppm elk	72

waarin A: Een equimolair copolymeer van maleïnezuuranhydride en methylvinylether (molecuulgewicht ongeveer 500.000) geënt met een gelijk gewicht aan methoxypolyethyleenglycol (molecuulgewicht ongeveer 5000) is; B een equimolair copolymeer van maleïnezuuranhydride en methylvinylether (molecuulgewicht ongeveer 5000) geënt met een gelijk gewicht aan polyethyleenoxyde (molecuulgewicht ongeveer 5000) is; en C een polymeer van dimethylaminoethylmethacrylaat (molecuulgewicht ongeveer 800.000) geënt met een gelijk gewicht aan methoxypolyethyleenglycol-epichloorhydrien-adduct met een molecuulgewicht van ongeveer 5000 is.

7904632

Tabel J

Verandering van stromingseigenschappen door vertakte en
onvertakte polymeren

No.	Polymeer	Poriënvolume van zoutop- lossing ge- injecteerd door het testzand	Vermindering in waterdoor- laatbaarheid %
5			
10	1. formule 124, waarin $n \approx 300$; poly(dimethyl-2-hydroxypropyl- ammoniumchloride)	10	0,0
15	2. formule 125, waarin $x \approx 300$, $y \approx 30$, $z \approx 1000$; Entpolymeer van het eerste polymeer met polyacrylamide-zijketens.	100	43
	3. formule 126, waarin $n \approx 100$ poly(dimethyl-2-butenyl- ammoniumchloride).	10	0,0
20	4. formule 127, waarin $n \approx 200$; poly(dimethyl-diallyl-ammonium- chloride).	10	0,0
25	5. formule 128, waarin $n \approx 3000$; poly(dimethylaminoethyl- methacrylaat) zout met een anion zoals A^- .	10	0,0
30	6. formule 129, waarin $n \approx 100$; poly(ethyleenoxyde).	10	0-5
	7. formule 130, waarin $x \approx 3000$ $y \approx 30$ $z \approx 100$;	10.000	85
35	een entcopolymeer van polymeer no. 5 geënt met methoxypolyethyleen- glycol-epichloorhydrien-adduct.		
	8. formule 131, waarin $x \approx 50.000$ $y \approx 15.000$;	40	5
40	gedeeltelijk gehydrolyseerd polyacrylamide of co(polyacryl- amide-natriumacrylaat).		

Uit tabel J blijkt dat de vertakte polymeren doel-
treffend zijn voor het verminderen van de doorlaatbaarheid voor stroming
van waterig fluïdum terwijl de lineaire polymeren niet doeltreffend zijn.

7904632

Tabel K

Water-bevochtigingseigenschappen van waterige oplossingen van diverse polymeren en oppervlakte-actieve middelen *

5	<u>Chemische stof</u>	<u>Contact-hoek (°)</u>
	Blanco van gedeïoniseerd water	36
	Polyethyleenimine	
	PEI-1000 (Dow Chemical Co.)	31,8
	PDMAEM, vertakt met MPEO-adduct	22,2
10	Diallyldimethylammoniumchloride-polymeer (Calgon TRO-522)	35,6
	Nalco-607 - Een vertakt en verknoopt polyamide-polymeer (molecuulgewicht 20.000-25.000)	39,0
15	Nalco-108 - Een condensatiepolymeer van dimethylamine en epichloorhydrien (molecuulgewicht 5000)	44,5
	Anionisch aromatisch petroleumsulfaat (water bevochtigend)	16,5
20	Kationische oppervlakte-actieve middelen, mengsel van kwaternaire aminen (die be- vochtigend)	134,0

*

- 25 Alle testoplossingen waren op pH 4 met 1 % polymeer vaste stof of
1 % actieve concentratie.

De gegevens in deze tabel laten zien dat de vertakte kationische polymeren water-bevochtigend zijn en enige oppervlakte-actieve kenmerken hebben. De contacthoeken werden gemeten onder gebruik-
30 making van een schoon glasplaatje gedompeld in dieselolie met het polymeer
of het oppervlakte-actieve middel opgelost in gedeïoniseerd water.

Voor de behandeling van waterig fluïdum met bepaalde
vertakte polymeren wordt de oppervlakte-spanning verminderd, hetgeen
normaliter ook resulteert in een lagere tussenvlakspanning tussen wate-
35 rige en organische of koolwaterstoffluïdums.

7904632

Tabel L

Invloed van een vertakt polymeer
op de relatieve olie-doorlaatbaarheid ^{a)}

	Test-stap	Test no. 1 (onbehandeld)	Test no. 2 (met polymeer be- handeld)
5	Aanvankelijke waterdoorlaatbaarheid (md)	911	906
	Polymeerbehandeling (PV) ^{b)}	0	2
10	Waterdoorlaatbaarheid na behande- ling (md)	911	38
	Oliedoorlaatbaarheid (md) ^{c)}	8	164

a) - De geproduceerde ruwe olie, het geproduceerde water en het kern-
15 materiaal dat gebruikt werd waren afkomstig uit de Ranger-formatie,
Wilmington-veld, Californië.

b) - Een concentratie van 1000 ppm werd gebruikt.

c) - Deze olie-doorlaatbaarheden werden genomen bij onverminderbare
water-verzadiging.

20

De kernmonsters werden gestabiliseerd met betrekking tot stroming
met geproduceerd water, vervolgens behandeld met het poriënvolume (PV)
aan polymeer en de doorlaatbaarheid werd gemeten met geproduceerd water
en ruwe olie.

25

De gegevens laten zien dat de behandeling met
vertakt polymeer de doorlaatbaarheid voor waterig fluïdum verminderde
en de doorlaatbaarheid voor oliestroming verhoogde.

7904632

Tabel M

Wijziging van stromingseigenschappen van diverse polymeren - Doeltreffendheid vs. verlengde stroming.

Polymeer	Geteste vaste stoffen	Aanvankelijke doorlaatbaarheid van de geteste vaste stoffen, Md.	Polymeer in behandeling, % oplossing,	Poriënvolumes zoutoplossing geïnjecteerd door de behandelde vaste stoffen	Verminderin g in doorlaatbaarheid, %
Polyethyleenimine (Dow PEI-12) Mol.gew. 1200	1 a)	100	0,5	8 45 80 120	60 33 7 0
Polyethyleenimine (Dow PEI-1000) Mol.gew. 50.000-100.000	Bedford-kalksteen	42,5	0,5	1000 2000 3000 4000	65 65 60 58
Polyacrylamide (Calgon WC-500) 20 % Anionisch	2 a)	450	0,05	120 270 380 570 30 60 200 270 270	51 38 29 22 66 56 15 11 11
Polyacrylamide (Dow J-217) Mol.gew. 1.800.000 13 % anionisch Intrinsieke viscositeit 5,8	Berea-zandsteen	88	0,3		
PDMAEM Mol.gew. 600.000-800.000 vertakt met MPEO-aderduct (mol.gew. 5000) Hoofd- en zijketenpolymeren gereageerd in de gewichtsverhouding 1:1,75	Berea-zandsteen	95,5	0,01	190 1270 2108 3427 5949 11580 13499	88 88 87 86 85 83 88

7904632

Vervolg van tabel M

Polymeer	Geteste vaste stoffen	Aanvankelijke doorlaatbaarheid van de geteste vaste stoffen, Md.	Polymeer in behandeling, %	Poriënvolumes zoutoplossing geïnjecteerd door de behandelde vaste stoffen	Vermindering in doorlaatbaarheid c), %
PDMAEM, mol.gew. 600.000-800.000 vertakt met polyethyl- glycol (Union Carbide Carbowax 20M - mol.gew. 15.000). Hoofden zijketenpolymere- ageerd in de gewichts- verhouding 1:1 b).	Bedford-kalk-steen	13,8	0,1	200 400 600 800 1000	75 75 75 75 75

a) De geteste vaste stof no. 1 bestond uit Oklahoma no. 1 zand, fijn silicameel en bentoniet in de gewichtsverhouding 88:10:2. De geteste vaste stof no. 2 bestond uit Oklahoma no. 1 zand en fijn silicameel in de gewichtsverhouding 85:15.

b) Enige verknopingen aanwezig zijn in het uiteindelijke polymeer tezamen met vertakking. Enige hydrofiele verknopingen in specifieke toepassingsgebieden kan voordelig zijn.

c) Doorlaatbaarheid voor zoutoplossing.

De gegevens laten zien dat de weerstand tegen uitwassing of stabiliteit varieert met de polymeerstructuur en dat de hoogmoleculaire vertakte polymeren zeer stabiel zijn, ofwel niet worden uitgewassen na door- spoeling met meer dan 10.000 poriënvolumen aan waterig fluidum.

7904632

Tabel N

Relatieve hoeveelheden hoofd- en zijketenpolymeer

	Gewichtsverhouding van kationisch polymeer tot adduct	Kationische polymeer- oplossing (10% vast polymeer (g))	Water (ml)	MPEO-adduct (50% vast polymeer (g))
5	1,50:0	30	45	0
	1,25:0,25	25	49	1
	1,00:0,50	20	53	2
	0,75:0,75	15	57	3
10	0,50:1,00	10	61	4
	0,25:1,25	5	65	5
	0:1,50	0	69	6

Tabel O

15 Viscositeitseigenschappen van PDMAEM, geënt met
MPEO-adduct

		Schijnbare viscositeit, cP bij 25°C	
	Gewichtsverhouding PDMAEM:MPEO 350 ^{***}	Water (2% actief poly- meer)	5% HCl (1,5% actief poly- meer)
20	1,5:0	27	8
	1,25:0,25	82	25
	1,00:0,5	73*	32
	0,75:0,75	78*	28
25	0,5:1,0	25	7
	0,25:1,25	14	3
	0:1,5	3	1

* Schuimachtig

30 *** Een in de handel verkrijgbaar PDMAEM met een mol.gew. van ca 600.000-800.000. MPEO 350 is Union Carbide's methoxypolyethyleen-glycol of -oxyde met een mol.gew. van ca 350, verkocht onder de naam "Carbowax (R)".

35 De gegevens laten zien dat vertakking noodzakelijk is voor een stabiel polymeer om waterige en waterig zure fluïdums te geleren. De gegevens laten ook zien dat het aantal vertakkingen invloed heeft op de doeltreffendheid van het vertakte polymeer bij het geleren van waterige fluïdums.

7904632

Tabel P

Viscositeit van PDMAEM geënt met
MPEO-adduct

5	Gewichtsverhouding PDMAEM:MPEO 750 ^{***}	<u>Schijnbare viscositeit, cP bij 25°C</u>	
		<u>Water</u> <u>(2% actief)</u>	<u>5 % HCl</u> <u>(1,5% actief)</u>
	1,5:0	17	7
	1,25:0,25	39	28
10	1,0:0,5	52 [*]	26
	0,75:0,75	81	24
	0,5:1,0	7	5
	0,25:1,25	3	1
	0:1,50	1	1

15

* Schuimachtig

*** MPEO 750 is Carbowax-polymeer van Union Carbide met een mol.gew.
 van ca 750.

20 De gegevens laten dezelfde effecten zien als in
 tabel O plus het effect van een hoger molecuulgewicht of langere zij-
 ketens.

7904632

Tabel Q

Viscositeit van PDMAEM geënt met
MPEO-adduct

	Gew.verhouding PDMAEM:MPEO 2000 ^{***}	Schijnbare viscositeit (cP)		
		Water (2% actief)	5% HCl (1,5% actief)	
			Aanvankelijk	24 h bij 60°C
5	1,5:0	13	7	11
	1,43:0,07	37	20	4
	1,36:0,14	105	45	50
10	1,25:0,25	200	114	142
	1,00:0,50	198 ^{**}	127	152
	0,75:0,75	121	59	80
	0,50:1,00	75	20	44
	0,25:1,25	7	3	8
15	0:1,50	3	1	1

^{**} Schuimachtig

^{***} MPEO - molecuulgewicht ca 2000.

20

De gegevens tonen dezelfde effecten als de tabellen O en P voor hoger moleculaire zijketens. De gegevens laten ook zien dat het vertakte polymeer stabiel is in zuur bij hoge temperaturen gedurende lange perioden.

7904632

Tabel R

Viscositeit van PDMAEM geënt met
MPEO-adduct

5	Gew.verhouding PDMAEM:MPEO 5000*	Schijnbare viscositeit (cP)		
		Water (2% actief)	5 % HCl (1,5 % actief)	
			Aanvankelijk	24 h bij 60°C
	1,5:0	15	6	8
	1,43:0,07	26	14	15
	1,36:0,14	60	39	15
10	1,25:0,25	120	49	52
	1,0:0,5	141	68	56
	0,75:0,75	161	71	77
	0,60:0,90	124	46	—
	0,5:1,0	98	23	27
15	0,25:1,25	32	7	9
	0,14:1,36	7	3	21
	0:1,5	3	1	1
	0,75:0,75**	9	4	—

20 * MPEO 5000 is een Carbowax^(R) polymeer met een molecuulgewicht van ca 5000.

25 ** Voor het mengsel van PDMAEM werd geen epichloorhydrien gereageerd met het polyethyleenoxydepolymeer ter bereiding van een adduct maar de pH werd bijgesteld tot ongeveer 9,5 en de polymeeroplossing 2 uur op 60°C verwarmd als in procedure E.

De gegevens laten dezelfde effecten zien als
tabel Q.

7904632

Tabel S

Viscositeitseigenschappen van gemodificeerde-vertakte
polymeren (polyethyleenimine)

5	Vertakte polymeer	Modificeermiddel	Schijnbare viscosi- teit, cP, bij 25°C (4% actief)
	Chemicat P-145 ^{a)}	Nalco PS 2007M ^{c)}	114
	EPOMIN P-1000 ^{b)}	Nalco PS 2007M	79
	Chemicat P-145	Nalco R69M ^{d)}	46
10	Chemicat P-145	Geen	5
	EPOMIN P-1000	Geen	3

Deze vertakte polymeren worden gemodificeerd als
in procedure F.

15

- a) Polyethyleenimine van Alcolac Incorp.
- b) Polyethyleenimine van Japan Catalytic.
- c) Etheen-propeenoxys-copolymeer gereageerd met epichloorhydrien.
- d) Polyethyleenglycol 250 gereageerd met epichloorhydrien.

20

25

7904632

Tabel T

Effect van vertakte kationische polymeren
op de reactietijd van 5 % HCl met kalksteen a)

	Zuuroplossing	Contacttijd (min.) met kalksteen	Resterend % HCl
5	5 % HCl	0	5
		5	2,6
		10	2,3
10	5 % HCl gegeleerd met gemodificeerd PEI b)	0	5
		5	3,4
		10	3,25
		30	3,0
		45	2,8

15

a) Bedford kalksteen

b) EPOMIN P-1000 gemodificeerd met ethyleen-propyleenoxyde-copolymeer-epichloorhydrien-adduct (4 % actieve oplossing)
als beschreven in procedure F.

20

7904632

Tabel U

Viscositeit en stabiliteit van diverse polymeren
in water en zuur.

5	Polymeer	Schijnbare viscositeit (cP)		
		Water (2% actief)	5% HCl (1,5% actief) Aanvankelijk	24 h bij 60°C
	Polyvinylalkohol	42	35	6
	VINOL 1540 (Air Products & Chemicals, Inc.)			
10	poly-(2-acrylamido-2-methyl-propylsulfonaat)	55*	35	28
	AMPS (Lubrizol Company)			
	Polyvinylpyrrolidon	35	5	6
	PVP (GAF Corporation)			
15	Copolymeer van acrylaat (30%) en acrylamide (70%)	135	22	***
	Copolymeer van AMPS (20%) en acrylamide (80%)	115	37	12
	Copolymeer van acrylamide (70%) en	120	62	9***
20	N,N,N-trimethylaminoëthyl-methacrylaat			
	Copolymeer van acrylamide (70%) en	78	10	***
	N,N-dimethylaminoëthyl-methacrylaat			
25				
	* Schuimachtig			
	*** Polymeer precipiteerde.			

30 De gegevens laten de effectiviteit en stabiliteit van diverse lineaire polymeren zien in waterige en waterig zure fluïdums gedurende langere tijden bij hoge temperatuur.

7904632

Tabel V
Radiale indringing in een formatie vs. porositeit

	<u>Porositeit</u> <u>(%)</u>	<u>Radiale behandelings-</u> <u>afstand (m)</u>	<u>Behandelingsvolume per 30,5 cm</u> <u>interval (bbl/30,5 cm)</u>
5	10	3,05	5,6
	10	6,1	22
	10	9,15	50
	10	12,2	90
10	10	15,25	140
	20	3,05	11,8
	20	6,1	44,7
	20	7,0	70
	20	9,15	101
15	20	12,2	179
	20	15,25	280
	30	3,05	16,8
	30	6,1	67
	30	9,15	151
20	30	12,2	269
	30	15,25	420

25

7904632

Tabel W

Ontwikkelingsboorputbehandeling

Deze ontwikkelingsproduktieboorput is gesitueerd op een onder waterstaand project en is gesloten in verband met overmatige waterproductie. Hij werd weer in productie genomen om aanvankelijke produktiegegevens vast te stellen. Fluïdumintrede-inspecties werden uitgevoerd voor en na de behandeling met polymeer ter vermindering van de verhouding van water tot olie. Deze boorput was met grint gepakt en heeft netto 256 meter producerend. De behandeling met 30 drums geconcentreerde polymeeroplossing van een kationisch polymeer met niet-ionische zijketens, verdund 1:40 met injectiewater, gaf ongeveer 8300 kPa toeneming in injectiedruk. Deze oplossing werd over-verdrongen met 350 vaten injectie-water.

Productie-snelheid

15	Tijd (dagen)	Bruto (BPD)	Water (BPD)	Olie (BPD)	Berekend water (BPD)	Druk		Productiviteits- index (BPD/6,9 kPa)
						MOP* (m)	"Drawdown" (kPa)	
	Aanv.	4310	--	55		457		
	0	5200	5145	55	5145	525	320	113
	1	4183	4090	89	--	--	--	--
20	2	3995	3929	66	495	290	2520	11,0
	6	5004	4937	67	484	214	3230	10,7
	7	4867	4782	85	469	214	3230	10,4
	8	4823	4721	102	--	--	--	--
	9	4821	4717	104	442	198	3380	9,8
25	10	4817	4723	94	433	190	3460	9,6
	11	4815	4711	104	441	198	3380	9,8
	12	4814	4695	119	424	184	3520	9,4
	13	4794	4677	117	422	184	3520	9,3
	15	4628	4520	108	--	--	--	--
30	16	4227	4118	109	356	167	3580	7,9
	17	4701	4587	114	--	--	--	--
	18	4732	4596	136	389	160	3740	8,7
	19	4713	4567	146	--	--	--	--
	20	4684	4542	142	--	--	--	--
35	21	4660	4519	141	--	--	--	--
	22	4663	4520	143	--	--	--	--
	23	4616	4481	135	--	--	--	--

7904632

	Tijd (dagen)	Produktie-snelheid				Vervolg van tabel W		
		Bruto (BPD)	Water (BPD)	Olie (BPD)	Berekend water (BPD)	MOP* (m)	Druk "Drawdown" (kPa)	Productiviteits- index (BPD/6,9 kPa)
5	24	4624	4474	150	362	141	3920	8,1
	25	4625	4479	146	--	--	--	--
	26	4593	4439	154	--	--	--	--
	27	4578	4437	141	--	233	--	--
	28	4704	4534	170	--	--	--	--
10	29	4676	4491	185	--	--	--	--
	30	"Downhole breakdown"						
		Pomp aan -						
	31	5065	5026	39	--	457	965	36,2
	32	5419	5314	105	--	--	--	--
15	33	5092	4965	127	--	--	--	--
	34	5193	5106	87	--	--	--	--
	35	5160	4864	296	--	--	--	--
	36	4493	4460	33	--	--	--	--
	37	5112	4780	332	--	172	3640	9,7
20	38	5032	4755	277	--	--	--	--
	39	5131	4735	396	--	172	--	--
	40	4355	4099	346	--	172	--	--
	41	5063	4700	363	--	--	--	--
	42	5027	4686	341	--	157	3780	8,6
25	43	4970	4673	297	--	--	--	--
	45	4979	4677	302	--	--	--	--
	46	4985	4641	344	--	--	--	--
	48	4964	4579	385	--	124	--	--
	49	4811	4606	205	--	--	--	--
30	50	4487	4417	70	--	--	--	--
		Intrede van overstroming						
	51	4850	4608	242	--	157	--	--
	52	4807	--	193	--	--	--	--
	53	4892	--	363	--	--	--	--
35	54	4783	4537	246	--	124	--	--
	55	4790	4530	260	--	131	--	--
	56	4782	4536	246	--	124	--	--

7904632

Vervolg van tabel W

Tijd (dagen)	Produktie-snelheid				Druk		Productiviteits- index (BPD/6,9 kPa)
	Bruto (BPD)	Water (BPD)	Olie (BPD)	Berekend water (BPD)	MOP* (m)	"Drawdown" (kPa)	
5							
57	4737	4460	277	--	--	--	--
58	4730	4508	222	--	94	--	--
59	4738	4588	250	--	--	--	--
60	4707	4481	266	--	157	--	--
10							
65	4958	4411	547	--	--	--	--
66	4732	4411	321	--	--	--	--
67	4717	4378	339	--	--	--	--
68	--	--	--	--	94	--	--
90	4800	--	355	--	122	--	--

15

* MOP is m vloeistof boven de pomp.

7904632

Tabel X
Ontwikkelingsboorputbehandeling

Deze ontwikkelingsbehandelingsboorput is gesitueerd op een onder waterstaand project. Hij is met grint gepakt en heeft netto 174 meter die fluïdum produceren. Diverse test- en fluïdum-intrede-overzichts waarnemingen zijn uitgevoerd zowel voor als na de WOR-polymeerbehandeling. De aanvankelijke olieproduktiesnelheid varieerde. De WOR-polymeerbehandeling bestond uit 24 drums geconcentreerde polymeeroplossing van een kationisch polymeer met niet-ionische zijketens verdund 1:48 met injectiewater met een 1200 vaten oververdringing van injectiewater.

	<u>Produktie-snelheid</u>			Verhouding water:olie	Gas (mdf)	Druk, m vloeistof boven de pomp	Commentaar
	Tijd (dagen)	Bruto (BPD)	Water (BPD)	Olie (BPD)			
15	Aanv.	2057	--	40-73	50-27	--	146
	0	2075	2006	69	29	16	147
	1	2176	2084	92	--	--	--
	2	1689	1599	90	--	--	--
20	3	1466	1393	73	--	21	45
	4	1325	1266	59	--	--	--
							gebracht op 24/64 choke; to- tale druk = 2070 kPa
	5	1252	1190	62	--	--	--
25	6	--	--	--	--	--	44,5
	7	1174	1119	55	--	--	--
	8	1147	1106	41	--	--	--
	9	--	--	--	--	--	136
	10	--	--	--	--	--	--
							Pomp ging uit.
30	11	1718	1669	49	--	--	--
	12	1481	1404	77	--	--	--
	13	1326	1266	60	--	--	109
	15	--	--	--	--	--	90
	16	1214	1157	57	--	--	--
35	17	1186	1146	40	--	--	--
	18	1165	1108	57	--	--	90

7904632

Vervolg van tabel X

	Produktie-snelheid			Verhouding water:olie	Gas (mdf)	Druk, m vloeistof boven de pomp	Commentaar
	Tijd (dagen)	Bruto (BPD)	Water (BPD)				
5	19	1144	1100	44	--	--	
	20	1129	1066	53	--	--	
	21	1106	1052	54	--	--	
	22	1094	1041	53	--	--	
10	25	1057	1011	46	--	65	
	26	1054	1008	46	--	--	
	27	1045	993	52	--	--	
	28	1031	--	34	--	84	
	30	1016	--	52	--	--	
15	31	--	--	--	--	84	
	32	1015	980	35	--	--	
	33	1013	962	31	--	--	
	34	1014	973	41	--	--	
20	34	Werktuig werd ingebracht voor vloeistofintrede-onderzoek maar de put bleek niet gestabiliseerd					
	35	830	824	6	--	206	
	36	732	704	28	--	206	
	36	1180	1107	73	--	--	
	37	1125	1076	49	--	--	
25	38	1117	1070	47	--	--	
	39	1119	1064	55	--	84	
	40	Werktuig werd ingebracht voor vloeistofintrede-onderzoek					
	40 vm	900	880	20	--	--	
	40 nm	900	860	40	--	--	
30	40	Uitvoering vloeistofintrede-onderzoek					
	42	1167	1119	48	--	--	
	43	1148	1110	38	--	--	
	44	1138	1083	55	21	--	
	45	--	--	--	--	65	
35	60	1020	--	52	19	85	

7904632

Tabel YOntwikkelingsboorputbehandeling

Deze boorput was een oude stromende boorput met een statische bodemgatemperatuur (BHST) van ongeveer 104°C met 152 cm perforaties op 3500 meter. Vier drums verwarmde geconcentreerde polymeroplossing van een kationisch polymeer met niet-ionische zijketens werd gebruikt in een verdunning van 1:30. Deze werd oververdrongen met 300 vaten geweerloopwater.

	Tijd (dagen)	Productie-snelheid			Verhouding water:olie	Druk (kPa)	Commentaar
		Bruto (BPD)	Water (BPD)	Olie (BPD)			
10	Aanv.	1425	--	28	50	3620	24/64 choke
	0	1425	1397	28	50	3620	24/64 choke
	1	1242	1217	25	29	--	
	2	1260	1234	26	47	3860	
15	3	1284	1220	64	19	5700	
	3	1296	1231	65	19	5520	
	5	1240	1178	62	19	5520	
	6	1260	1197	63	19	5520	
	7	1254	1191	63	19	5520	
20	12	1211	1150	61	19	--	
	13	1658	1575	83	19	3860	28/64 choke
	15	1451	1378	73	19	4440	25/64 choke
	50	1400	--	73	18	4440	25/64 choke

25

7904632

Tabel Z
Ontwikkelingsboorputbehandeling

Deze boorput had 3,05 meter geperforeerd op 3050 meter en was op gas-lift. De behandeling werd uitgevoerd onder gebruikmaking van 12 drums geconcentreerde polymeeroplossing van een kationisch polymeer met niet-ionische zijketens, verdund 1:19 met voorverwarmd geweerloopwater en oververdrongen met 300 vaten geweerloopwater.

10	Tijd (dagen)	Produktie-snelheid				Choke
		Bruto (BPD)	Water (BPD)	Olie (BPD)	Verhouding water:olie	
	Aanv.	642	629	13	49	
	1	580	493	87	--	
15	2	1297	1297	0	--	
	3	1376	1348	28	--	
	4	1318	1292	26	--	
	16	1119	1097	22	--	
	18	1431	1403	28	--	
20	29	1431	--	--	31	48/64
	15	1431	--	28	50	

Tabel AA
Ontwikkelingsboorputbehandeling

25	Tijd (dagen)	Olie (BPD)	Water (BPD)	Verhouding water:olie	Dichtheid API	Fluidum- niveau	Bruto- fluidum	Fluidum- niveau- differen- tieel
30	Voorbehandeling	36	1270	35	17,6	2548	1306	0
	8	23	1508	--	20,3	2935	1531	387
	9	37	1514	--	20,3	3062	1561	518
	13	49	1288	--	20,3	3126	1337	578
	15	43	1291	--	20,3	3126	1334	578
35	18	47	1447	--	20,3	3222	1494	674
	21	61	1470	24	20,4	3286	1531	738

7904632

Tabel BB
Ontwikkelingsboorputbehandeling

Deze boorput werd behandeld met 8 drums van
5 geconcentreerd polymeer, namelijk kationisch polymeer met niet-ionische
zijketens opgelost in 150 vaten NH_4Cl -water met één tussenhoeveelheid
van 25 vaten en oververdrongen met 175 vaten lossings-zoutoplossing.

	Tijd (dagen)	<u>Produktie-gegevens</u>			Verhouding water:olie	Gasliftdruk* (kPa)	Buisdruk (kPa)
		Bruto (BPD)	Water (BPD)	Olie (BPD)			
10	Vooraf- gaand aan de behandeling	1180	1164	16	73	--	--
	2	1066	1040	26	40	5520	1034-2420
15		1156	1128	28	40	5380	827-3040
	4	1282	1266	16	79	5380-5520	827-3040
	7	1310	1296	14	93	5410	861-3040
	22	1298	1279	26	50	--	--
20		<u>Bruto geïnjecteerd</u>			<u>Gewonnen gas</u>		
		(MCF)			(MCF)		
	33	240			203		
	34	209			267		
	35	209			249		
25	37	209			244		

* Aan het oppervlak.

7904632

Tabel CC

Effect van injectiesnelheid door een
perforatietunnel op een oplossing van
vertakt polymeer a)

5			
	<u>Polymeer- concentratie (ppm)</u>	<u>Injectie- snelheid (l/min.)</u>	<u>Percent aanvankelijke polymeer-effectiviteit b)</u>
10	1600 (niet afge- schoven)	0	100
	1600	3,8	102
	1600	11,4	109
	1600	41,6	102
15	800 (niet afge- schoven)	0	100
	800	3,8	103
	800	11,4	110
	800	41,6	113
20	a) Behandelingsoplossing werd gepompt door een gesimuleerde perforatie- tunnel (0,95 cm inwendige diameter x 7,6 cm pijp) bij diverse snel- heden en monsters werden genomen. Deze monsters werden geëvalueerd en de resultaten die zijn weergegeven zijn gebaseerd op de niet afge- schoven polymeerbehandelingsoplossing voor het verminderen van de		
25	waterpermeabiliteit van een Berea-zandsteen.		

b) Percentage aanvankelijke WOR-effectiviteit.

De gegevens laten zien dat het vertakte polymeer
niet in beduidende mate wordt aangetast of afgeschoven door snel pompen
door een formatie heen.

7904632

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor het wijzigen van de eigenschappen van een waterig fluïdum, met het kenmerk, dat men het fluïdum in aanraking brengt met een vertakt polymeer met een molecuulgewicht van ongeveer 900 tot ongeveer 50 miljoen, met een hydrofiel gedeelte en een significant gedeelte van tenminste één polymeereenheid van de structuurformule 16,

waarin $R_1, R_2, R_4, R_7, R_8, R_{10}, R_{13}, R_{14}$ en R_{16} onafhankelijk van elkaar waterstof, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, acyl, cyclisch koolwaterstof, heterocyclisch koolwaterstof, hydroxyl, carboxyl, carbonyl, $-OR_{19}$, $-NR_{19}R_{20}$, $-SR_{23}$, $-SR_{19}R_{20}$, X_A of combinaties daarvan welke ook zuurstof, zwavel, stikstof of fosfor kunnen bevatten, zijn;

waarin X_A $-Cl$, $-Br$ of $-NO_2$ is;

waarin $R_3, R_5, R_6, R_9, R_{11}, R_{12}, R_{15}, R_{17}$ en R_{18} onafhankelijk van elkaar niet bestaand of alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, acyl, carbonyl, carboxyl, aromatisch koolwaterstof, cyclische koolwaterstof, heterocyclische koolwaterstof of combinaties daarvan welke ook zuurstof, zwavel, stikstof of fosfor kunnen bevatten zijn;

waarin R_{19}, R_{20}, R_{21} en R_{22} onafhankelijk van elkaar niet-bestaand, waterstof, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, acyl, cyclische koolwaterstof, heterocyclische koolwaterstof of combinaties daarvan welke ook zuurstof, zwavel, stikstof of fosfor kunnen bevatten zijn, waarin R_{23} onafhankelijk in elk van zijn posities waterstof, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, acyl, cyclische koolwaterstof, heterocyclische koolwaterstof, M^{+1} , M^{+2} , M^{+3} , M^{+4} , $^+NR_{19}R_{20}R_{21}R_{22}$ of combinaties daarvan welke tevens zuurstof, zwavel, stikstof of fosfor kunnen bevatten is;

waarin R_{24} onafhankelijk in elk van zijn posities alkyl, alkenyl, alkynyl, aromatische koolwaterstof of combinaties daarvan die tevens zuurstof, zwavel, stikstof of fosfor kunnen bevatten is, waarbij R_{24} twee of meer atomen tezamen gebonden met stikstof heeft ter vorming van een ring;

waarin M onafhankelijk in elk van zijn posities ammonium, gesubstitueerd ammonium, een metaalion of een mengsel daarvan is;

waarbij G_1, G_2 en G_3 onafhankelijk van elkaar niet-bestaand, waterstof, een groep van een van de formules 17 tot 27 of combinaties daarvan zijn;

7904632

waarin n_1 , n_2 en n_3 onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 500.000 zijn, waarbij $n_1 + n_2 + n_3$ groter dan of gelijk aan 3;

5 waarin elke koolwaterstofgroep onafhankelijk 0 tot 10 koolstofatomen en eventueel 0 tot 4 heterogroepen van zuurstof, zwavel, stikstof of fosfor bevat; en

waarin de groepen gehecht aan elk atoom en de structuurformule daarvan de bindingen van dat atoom in evenwicht houden.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
10 dat een van de groepen R_1 , R_2 , R_4 , R_7 , R_8 , R_{10} , R_{13} , R_{14} en R_{16} waterstof is.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat tenminste een van de groepen R_1 , R_2 , R_4 , R_7 , R_8 , R_{10} , R_{13} , R_{14} en R_{16} een koolwaterstofgroep is.

15 4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat tenminste een van de groepen R_1 , R_2 , R_4 , R_7 , R_8 , R_{10} , R_{13} , R_{14} en R_{16} niet waterstof is.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat tenminste een van de groepen R_3 , R_6 , R_9 , R_{12} , R_{15} en R_{18} niet bestaand
20 is.

6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat de groepen R_3 , R_6 , R_9 , R_{12} , R_{15} en R_{18} niet bestaand zijn.

7. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat de groepen R_1 , R_2 , R_7 , R_8 , R_{13} en R_{14} waterstof zijn en R_3 , R_9 en
25 R_{15} niet bestaand zijn.

8. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat de groepen R_1 , R_2 , R_7 , R_8 , R_{13} en R_{14} waterstof zijn en R_3 , R_6 , R_9 ,
 R_{12} , R_{15} en R_{18} niet bestaand zijn.

9. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
30 dat tenminste een van de groepen R_4 , R_{10} en R_{16} niet waterstof is.

10. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat de groepen R_3 , R_6 , R_9 , R_{12} , R_{15} en R_{18} niet bestaand zijn en tenminste een van de groepen R_4 , R_{10} en R_{16} een groep is die ongeveer 1 tot 10 koolstofatomen en eventueel ongeveer 0 tot 4 heterogroepen bevat.

35 11. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat tenminste een van de groepen R_5 , R_{11} , R_{17} , G_1 , G_2 en G_3 tenminste

7904632

een van de groepen weergegeven door de formules 132 tot 147, 9, 148 tot 160 bevat, waarin R een koolwaterstofgroep is die 0 tot 10 koolstof-atomen en eventueel 0 tot 4 heterogroepen bevat en waarin X_1 tot X_{17} onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 4 zijn.

5 12. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de zijketen van het vertakte polymeer hydrofiel is en nagenoeg niet-ionisch.

 13. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer ionische groepen heeft.

10 14. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer meer dan één type polymeereenheid bevat.

 15. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de zijketens sterker solvateerbaar zijn dan de hoofdketen.

15 16. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer een gemiddelde van ongeveer 1 of meer zijketens per hoofdpolymeerketen heeft tot aan een gemiddelde van een of meer zijketens per 98 van de 100 polymeereenheden in de hoofdketen.

 17. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer een zijketen heeft met een gemiddelde van ongeveer 2 tot 25.000 polymere eenheden.

20 18. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer rechtstreeks wordt gemengd met een waterig fluïdum om tenminste één eigenschap van dit waterige fluïdum te wijzigen.

25 19. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum en het mengsel een pH van minder dan ongeveer 10 heeft.

 20. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum en het mengsel een pH van meer dan ongeveer 7 heeft.

30 21. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum en het mengsel een pH van minder dan ongeveer 3 heeft.

 22. Werkwijze volgens conclusie 20, met het kenmerk, dat het mengsel een pH van meer dan ongeveer 10 heeft.

35 23. Werkwijze volgens conclusie 19, met het kenmerk, dat het mengsel een pH van minder dan ongeveer 7 heeft.

7904632

24. Werkwijze volgens conclusie 19, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie.

25. Werkwijze volgens conclusie 24, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie om de
5 permeabiliteit van de formatie voor bepaalde fluïdums te wijzigen.

26. Werkwijze volgens conclusie 23, met het kenmerk, dat het mengsel een of meer van de volgende zuren bevat: waterstof-
fluoride, waterstofchloride, salpeterzuur, zwavelzuur, fosforzuur,
azijnzuur, mierzuur, hydroxyazijnzuur, fumaarzuur, citroenzuur, oxaal-
10 zuur, een zuur producerende verbinding of mengsels daarvan.

27. Werkwijze volgens conclusie 26, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie bij een
druk groter dan de breekdruk van de formatie.

28. Werkwijze volgens conclusie 26, met het kenmerk,
15 dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie bij een
druk kleiner dan de breekdruk van de formatie.

29. Werkwijze volgens conclusie 26, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie om te
reageren met en ter verwijdering van een deel van de formatie.

20 30. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterige zure vloeistof
die tenminste één zuur bevat om de reactie van het zuur te verlengen.

31. Werkwijze volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt om deeltjesvormig materiaal in een leiding
25 te transporteren.

32. Werkwijze volgens conclusie 31, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt om deeltjesvormig materiaal te plaatsen
in een zone grenzend aan een aardformatie.

30 33. Werkwijze volgens conclusie 24 of 32, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt om een formatie te onderwerpen
aan zuur-breken.

34. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum om de
stroming van fluïdum in een permeabele formatie grenzend aan het mengsel
35 te wijzigen.

35. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,

7904632

dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig zuur fluïdum ter vermindering van het fluïdumverlies van het mengsel en het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie om de fluïdumstromingskarakteristieken van de formatie te wijzigen.

5 36. Werkwijze volgens conclusie 35; met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een onderaardse formatie, doorsneden door een boorput bij een druk groter dan de breekdruk van de formatie.

37. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt geplaatst in een waterig fluïdum binnen
10 een permeabele formatie ter wijziging van de weerstand tegen fluïdumstroming van delen van de genoemde permeabele formatie.

38. Werkwijze volgens conclusie 37, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer in situ wordt gevormd in het waterige fluïdum nadat de aanbrenging begint.

15 39. Werkwijze volgens conclusie 37, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt ter wijziging van het mobiliteitsprofiel grenzend aan een boorput gebruikt voor het injecteren van waterig fluïdum in een formatie.

40. Werkwijze volgens conclusie 37 of 38, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt om een formatie af te sluiten ter
20 voorkoming van fluïdumstroming door een deel daarvan.

41. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormig materiaal om de oppervlakte-eigenschappen van het deeltjesvormige materiaal
25 te wijzigen.

42. Werkwijze volgens conclusie 41, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast om de WOR van fluïdum stromend door een zone van het deeltjesvormige materiaal te wijzigen.

43. Werkwijze volgens conclusie 41, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op het deeltjesvormige materiaal door mengen van het vertakte polymeer met een dragerfluïdum en
30 doen stromen van het mengsel door het materiaal.

44. Werkwijze volgens conclusie 43, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast ter wijziging van de stroming
35 van waterig fluïdum binnen het deeltjesvormige materiaal.

45. Werkwijze volgens conclusie 44, met het kenmerk,

7904632

dat het dragerfluïdum tevens een waterige component bevat.

46. Werkwijze volgens conclusie 43, met het kenmerk, dat het dragerfluïdum een organische fase, een gemakkelijk vergasbare component, een in water oplosbaar zout, een zuur, een deeltjesvormig
5 materiaal, een alcohol met 1 tot 6 koolstofatomen, een polyol met 1 tot 10 koolstofatomen, een waterige fase en/of een mengsel van twee of meer daarvan bevat.

47. Werkwijze volgens conclusie 41, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormig materiaal
10 door het deeltjesvormige materiaal te suspenderen in een fluïdum met het vertakte polymeer.

48. Werkwijze volgens conclusie 41, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormige forma-
tie om delen van de formatie minder gevoelig voor fluïdums te maken.

49. Werkwijze volgens conclusie 48, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormige forma-
tie die klei bevat om de formatie minder gevoelig voor fluïdums te maken.

50. Werkwijze volgens conclusie 47, met het kenmerk, dat de oppervlakte-eigenschappen van het deeltjesvormige materiaal wor-
20 den gewijzigd om de gesuspenderde deeltjes te doen uitvlokken.

51. Werkwijze volgens conclusie 41, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormige forma-
tie ter verbetering van de stroming van koolwaterstoffluïdum door een deel van deze formatie.

52. Werkwijze volgens conclusie 41, met het kenmerk, dat een deeltjesvormige formatie welke is geconsolideerd door een hars
25 wordt behandeld met vertakt polymeer om een deel van de formatie minder gevoelig voor fluïdums te maken.

53. Werkwijze voor het wijzigen van de eigenschappen
30 van een waterig fluïdum, met het kenmerk, dat men dit fluïdum in aanra-
king brengt met een vertakt polymeer met een molecuulgewicht van ongeveer
900 tot 50 miljoen en een significant deel bevattend van tenminste één
polymeereenheid van formule 28,

35 waarin R_{25} , R_{26} , R_{28} , R_{29} , R_{31} en R_{32} onafhankelijk
van elkaar waterstof, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, acyl, cyclische
koolwaterstof, heterocyclische koolwaterstof, hydroxyl, carboxyl, carbo-

7904632

nyl, $-OR_{19}$, $-NR_{19}R_{20}$, $-SR_{19}$, $-SR_{19}R_{20}^+$, X_A of combinaties daarvan welke tevens zuurstof, zwavel, stikstof of fosfor kunnen bevatten zijn;

waarin X_A $-Cl$, $-Br$ of $-NO_2$ is;

5 waarin R_{27} , R_{30} en R_{33} onafhankelijk van elkaar alkyl, alkenyl, alkynyl, aromatische koolwaterstof of combinaties daarvan welke tevens zuurstof, stikstof, zwavel of fosfor kunnen bevatten zijn, waarbij elk van deze groepen R twee of meer atomen heeft die tezamen met de groep G gebonden zijn ter vorming van een ring;

10 waarin G_4 , G_5 en G_6 onafhankelijk van elkaar een groep van een van de formules 29 tot 32 zijn;

waarin R_{19} en R_{20} onafhankelijk van elkaar niet-bestaand, waterstof, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, acyl, cyclische koolwaterstof, heterocyclische koolwaterstof of combinaties daarvan welke tevens zuurstof, zwavel, stikstof of fosfor kunnen bevatten zijn;

15 waarin R_{24} onafhankelijk in elk van zijn posities alkyl, alkenyl, alkynyl, aromatische koolwaterstof of combinaties daarvan welke tevens zuurstof, zwavel, stikstof of fosfor kunnen bevatten is en waarin R_{24} twee of meer atomen heeft die tezamen met stikstof zijn gebonden ter vorming van een ring;

20 waarin n_4 , n_5 en n_6 onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 500.000 zijn, waarbij $n_4 + n_5 + n_6$ groter of gelijk aan 3;

25 waarin elke koolwaterstofgroep onafhankelijk 0 tot 10 koolstofatomen en eventueel 0 tot 4 heterogroepen van zuurstof, zwavel, stikstof of fosfor bevat; en

waarbij de groepen die aan elk atoom gehecht zijn en de structuurformule in evenwicht zijn met de bindingen van dat atoom.

30 54. Werkwijze volgens conclusie 53, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen R_{25} , R_{26} , R_{28} , R_{29} , R_{31} en R_{32} waterstof is.

55. Werkwijze volgens conclusie 53, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen R_{27} , R_{30} , R_{33} , G_4 , G_5 en G_6 een groep van formule 146, 161, 162, 149 of combinaties daarvan bevat, waarbij X_1 tot X_6 onafhankelijk van elkaar ongeveer 0 tot 4 zijn.

35 56. Werkwijze volgens conclusie 53, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen 163, 164 en 165 een groep van een van de

7904632

formules 167 tot 172 bevat, waarin X_1 tot X_4 onafhankelijk van elkaar 0 tot 3000 zijn.

57. Werkwijze volgens conclusie 53, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen R_{25} , R_{26} , R_{28} , R_{29} , R_{31} en R_{32} een koolwaterstofgroep is.

58. Werkwijze volgens conclusie 53, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen 163, 164 en 165 tenminste een van de groepen van de formules 132 tot 160 en 9 bevat, waarin R een koolwaterstofgroep met 0 tot 10 koolstofatomen en eventueel 0 tot 4 heterogroepen is en waarin X_1 tot X_{17} onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 4 zijn.

59. Werkwijze volgens conclusie 53, met het kenmerk, dat de zijketen van het vertakte polymeer hydrofiel en nagenoeg niet-ionisch is.

60. Werkwijze volgens conclusie 59, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer ionische groepen heeft.

61. Werkwijze volgens conclusie 53, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer meer dan één type polymeereenheid bevat.

62. Werkwijze volgens conclusie 53, met het kenmerk, dat de zijketens sterker solvateerbaar zijn dan de hoofdketen.

63. Werkwijze volgens conclusie 53, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer een gemiddelde van ongeveer een of meer zijketens per hoofdketen heeft tot aan een gemiddelde van een of meer zijketen op elke 98 van de 100 polymeereenheden in de hoofdketen.

64. Werkwijze volgens conclusie 53, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer een zijketen met een gemiddelde van ongeveer 2 tot 25.000 polymeereenheden heeft.

65. Werkwijze volgens conclusie 53, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer rechtstreeks wordt gemengd met een waterig fluïdum om tenminste één eigenschap van het waterige fluïdum te wijzigen.

66. Werkwijze volgens conclusie 53, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum en het mengsel een pH van minder dan ongeveer 10 heeft.

67. Werkwijze volgens conclusie 53, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum en het

7904632

mengsel een pH van meer dan ongeveer 7 heeft.

68. Werkwijze volgens conclusie 53, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum en het mengsel een pH van minder dan ongeveer 3 heeft.

5 69. Werkwijze volgens conclusie 67, met het kenmerk, dat het mengsel een pH van meer dan ongeveer 10 heeft.

70. Werkwijze volgens conclusie 66, met het kenmerk, dat het mengsel een pH van minder dan ongeveer 7 heeft.

10 71. Werkwijze volgens conclusie 66, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie.

72. Werkwijze volgens conclusie 71, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie om de doorlaatbaarheid van deze formatie voor bepaalde fluïdums te wijzigen.

15 73. Werkwijze volgens conclusie 70, met het kenmerk, dat het mengsel een of meer van de volgende zuren bevat: waterstof-fluoride, waterstofchloride, salpeterzuur, zwavelzuur, fosforzuur, azijn-zuur, mierzuur, hydroxyazijnzuur, fumaarzuur, citroenzuur, oxaalzuur, een zuur producerende verbinding of mengsels daarvan.

20 74. Werkwijze volgens conclusie 73, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie bij een druk groter dan de breekdruk van de formatie.

75. Werkwijze volgens conclusie 73, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie bij een druk lager dan de breekdruk van de formatie.

25 76. Werkwijze volgens conclusie 73, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie om te reageren met en ter verwijdering van een deel van de formatie.

30 77. Werkwijze volgens conclusie 53, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig zuur fluïdum dat tenminste één zuur bevat om de reactie van het zuur te verlengen.

78. Werkwijze volgens conclusie 65, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt om deeltjesvormig materiaal in een leiding te transporteren.

35 79. Werkwijze volgens conclusie 78, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt om deeltjesvormig materiaal te brengen in een zone grenzend aan een aardformatie.

7904632

80. Werkwijze volgens conclusie 71 of 79, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt voor het zuur-breken van een formatie.

5 81. Werkwijze volgens conclusie 53, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum om de stroming van fluïdum in een doorlatbare formatie grenzend aan het mengsel te wijzigen.

10 82. Werkwijze volgens conclusie 53, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig zuur fluïdum ter vermindering van het fluïdumverlies van het mengsel en het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie om de fluïdumstromingskarakteristieken van de formatie te wijzigen.

15 83. Werkwijze volgens conclusie 82, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een onderaardse formatie doorsneden door een boorput bij een druk groter dan de breekdruk van de formatie.

84. Werkwijze volgens conclusie 53, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt geplaatst in een waterig fluïdum binnen een permeabele formatie om de weerstand tegen fluïdumstroming van delen van de formatie te wijzigen.

20 85. Werkwijze volgens conclusie 84, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gevormd in situ in het waterige fluïdum na het begin van de plaatsing.

25 86. Werkwijze volgens conclusie 84, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt om het mobiliteitsprofiel grenzend aan een boorput gebruikt voor het injecteren van waterig fluïdum in een formatie te wijzigen.

87. Werkwijze volgens conclusie 84 of 85, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt om een formatie af te sluiten ter voorkoming van fluïdumstroming door een deel daarvan.

30 88. Werkwijze volgens conclusie 53, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormig materiaal om de oppervlakte-eigenschappen van het deeltjesvormige materiaal te wijzigen.

35 89. Werkwijze volgens conclusie 88, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast terwijziging van de WOR van fluïdumstromend door een zone van het deeltjesvormige materiaal.

7904632

90. Werkwijze volgens conclusie 88, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op het deeltjesvormige materiaal door mengen van het vertakte polymeer met een dragerfluïdum en doen stromen van het mengsel door het materiaal.

5 91. Werkwijze volgens conclusie 90, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast ter wijziging van de stroming van waterig fluïdum binnen het deeltjesvormige materiaal.

92. Werkwijze volgens conclusie 91, met het kenmerk, dat het dragerfluïdum tevens een waterige component bevat.

10 93. Werkwijze volgens conclusie 90, met het kenmerk, dat het dragerfluïdum een organische fase, een gemakkelijk vergasbare component, een in water oplosbaar zout, een zuur, deeltjesvormig materiaal, een alcohol met 1 tot 6 koolstofatomen, een polyol met 1 tot 10 koolstofatomen, een waterige fase en/of een mengsel van twee of meer daarvan bevat.

15 94. Werkwijze volgens conclusie 88, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormig materiaal door suspenderen van een deeltjesvormig materiaal in een fluïdum met het vertakte polymeer.

20 95. Werkwijze volgens conclusie 88, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie om delen van de formatie minder gevoelig te maken voor fluïdums.

25 96. Werkwijze volgens conclusie 95, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie die klei bevat om de formatie minder gevoelig voor fluïdums te maken.

97. Werkwijze volgens conclusie 94, met het kenmerk, dat de oppervlakte-eigenschappen van het deeltjesvormige materiaal worden gewijzigd om de gesuspenderde deeltjes te doen uitvlokken.

30 98. Werkwijze volgens conclusie 88, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie ter verbetering van de stroming van koolwaterstoffsfluïdum door een deel van de formatie.

35 99. Werkwijze volgens conclusie 88, met het kenmerk, dat een deeltjesvormige formatie welke is geconsolideerd door een hars wordt behandeld met vertakt polymeer om een deel van de formatie minder gevoelig voor fluïdums te maken.

7904632

100. Werkwijze voor het wijzigen van eigenschappen van een waterig fluïdum, met het kenmerk, dat men het fluïdum in aanraking brengt met een vertakt polymeer met een molecuulgewicht van ongeveer 900 tot 50 miljoen en een significant gedeelte van tenminste een poly-
 5 meereenheid van formule 33, waarin R_{34} , R_{37} , R_{38} , R_{41} , R_{42} en R_{45} onafhankelijk van elkaar niet bestaand of alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, carbonyl, carboxyl, aromatische koolwaterstof, cyclische koolwaterstof, heterocyclische koolwaterstof of combinaties daarvan welke tevens zuurstof, stikstof, zwavel of fosfor kunnen bevatten zijn of de in de be-
 10 schrijving aangegeven betekenis hebben;

waarin X_A -Cl, -Br of $-NO_2$ is;

waarin R_{35} , R_{36} , R_{39} , R_{40} , R_{43} en R_{44} onafhankelijk van elkaar waterstof, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, acyl, carboxyl, carbonyl, cyclische koolwaterstof, heterocyclische koolwaterstof, X_A
 15 of combinaties daarvan welke tevens zuurstof, stikstof, zwavel of fosfor kunnen bevatten zijn;

waarin R_{19} , R_{20} , R_{21} en R_{22} onafhankelijk in elke positie de in de beschrijving aangegeven betekenis kunnen hebben, of

~~combinaties van de daar gegeven betekenissen welke tevens zuurstof,~~
 20 zwavel, stikstof of fosfor kunnen bevatten,

waarin R_{23} onafhankelijk in elke positie waterstof of een in de beschrijving aangegeven betekenis heeft, of combinaties daarvan welke tevens zuurstof, zwavel, stikstof of fosfor kunnen bevatten;

waarin n_7 , n_8 en n_9 onafhankelijk van elkaar gehele
 25 getallen van ongeveer 0 tot 500.000 zijn, waarbij $n_7 + n_8 + n_9$ groter dan of gelijk aan 3;

waarbij elke koolwaterstofgroep onafhankelijk van elkaar 0 tot 10 koolstofatomen en eventueel 0 tot 4 heterogroepen, gekozen uit zuurstof, zwavel, stikstof of fosfor bevat; en

30 waarbij de groepen gehecht aan elk atoom en de structuurformule daarvan in evenwicht zijn met de bindingen van dat atoom.

101. Werkwijze volgens conclusie 100, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen R_{34} , R_{37} , R_{38} , R_{41} , R_{42} en R_{45} een koolwaterstofgroep met 1 tot 10 koolstofatomen is.

35 102. Werkwijze volgens conclusie 100, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen R_{34} , R_{37} , R_{38} , R_{41} , R_{42} en R_{45} niet be-

7904632

staand is.

103. Werkwijze volgens conclusie 100, met het kenmerk, dat tenminste twee van de groepen R_{34} , R_{37} , R_{38} , R_{41} , R_{42} en R_{45} koolwaterstofgroepen zijn.

5 104. Werkwijze volgens conclusie 100, met het kenmerk, dat tenminste twee van de groepen R_{35} , R_{36} , R_{39} , R_{40} , R_{43} en R_{44} koolwaterstofgroepen zijn.

10 105. Werkwijze volgens conclusie 100, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen R_{35} , R_{36} , R_{39} , R_{40} , R_{43} en R_{44} eenheden van een of meer van de formules 173 tot 178, 139 en 134 bevat, waarin X_1 tot X_6 onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 4 zijn.

15 106. Werkwijze volgens conclusie 100, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen R_{34} tot R_{45} tenminste een van de groepen van de formules 132 tot 147, 9 en 148 tot 160 bevat, waarin R een koolwaterstofgroep met 0 tot 10 koolstofatomen en eventueel 0 tot 4 heterogroepen is en waarin X_1 tot X_{17} onafhankelijk van elkaar gehele getallen gelijk aan ongeveer 0 tot 4 zijn.

20 107. Werkwijze volgens conclusie 100, met het kenmerk, dat het mengsel van vertakt polymeer en waterig fluïdum geen Portland-cement, in zuur oplosbare carbonaatdeeltjes of een combinatie daarvan bevat.

25 108. Werkwijze volgens conclusie 100, met het kenmerk, dat de zijketen van het vertakte polymeer hydroxyl en nagenoeg niet-ionisch is.

109. Werkwijze volgens conclusie 108, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer ionische groepen heeft.

110. Werkwijze volgens conclusie 100, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer meer dan één type polymeereenheid bevat.

30 111. Werkwijze volgens conclusie 100, met het kenmerk, dat de zijketens in sterkere mate solvateerbaar zijn dan de hoofdketen.

112. Werkwijze volgens conclusie 100, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer een gemiddelde van ongeveer 1 of meer zijketens per hoofdketen heeft tot aan een gemiddelde van 1 of meer zijketens op elke 98 van de 100 polymeereenheden, in de hoofdketen.

35

7904632

113. Werkwijze volgens conclusie 100, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer eenzijdig is met een gemiddelde van ongeveer twee tot 25.000 polymere eenheden.

5 114. Werkwijze volgens conclusie 100, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer rechtstreeks wordt gemengd met een waterig fluïdum om tenminste een eigenschap van het waterige fluïdum te wijzigen.

10 115. Werkwijze volgens conclusie 100, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum en het mengsel een pH van minder dan ongeveer 10 heeft.

116. Werkwijze volgens conclusie 100, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum en het mengsel een pH van meer dan ongeveer 7 heeft.

15 117. Werkwijze volgens conclusie 100, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum en het mengsel een pH van minder dan ongeveer 3 heeft.

118. Werkwijze volgens conclusie 116, met het kenmerk, dat het mengsel een pH van meer dan ongeveer 10 heeft.

20 119. Werkwijze volgens conclusie 115, met het kenmerk, dat het mengsel een pH van minder dan ongeveer 7 heeft.

120. Werkwijze volgens conclusie 115, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie.

25 121. Werkwijze volgens conclusie 120, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie ter wijziging van de doorlaatbaarheid van de formatie voor bepaalde fluïdums.

30 122. Werkwijze volgens conclusie 119, met het kenmerk, dat het mengsel een of meer van de volgende zuren bevat: waterstof-fluoride, waterstofchloride, salpeterzuur, zwavelzuur, fosforzuur, azijnzuur, mierzuur, hydroxyazijnzuur, fumaarzuur, citroenzuur, oxaalzuur, een zuur producerende verbinding of mengsels daarvan.

123. Werkwijze volgens conclusie 122, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie bij een druk groter dan de breekdruk van de formatie.

35 124. Werkwijze volgens conclusie 122, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie bij

7904632

een druk van minder dan de breekdruk van de formatie.

125. Werkwijze volgens conclusie 122, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie ter reactie met en ter verwijdering van een gedeelte van de formatie.

5 126. Werkwijze volgens conclusie 100, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig zuur fluïdum dat tenminste een zuur bevat om de reactie van het zuur te verlengen.

10 127. Werkwijze volgens conclusie 114, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt om deeltjesvormig materiaal in een leiding te transporteren.

128. Werkwijze volgens conclusie 127, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt om deeltjesvormig materiaal te plaatsen in een zone grenzend aan een aardformatie.

15 129. Werkwijze volgens conclusie 120 of 128, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt voor het zuur-breken van een formatie.

20 130. Werkwijze volgens conclusie 100, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum om de stroming van fluïdum in een permeabele formatie grenzend aan het mengsel te wijzigen.

25 131. Werkwijze volgens conclusie 100, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig zuur fluïdum ter vermindering van het fluïdumverlies van het mengsel en het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie om de fluïdumstromingskarakteristieken van de formatie te wijzigen.

30 132. Werkwijze volgens conclusie 131, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een onderaardse formatie doorsneden door een boorput bij een druk groter dan de breekdruk van de formatie.

133. Werkwijze volgens conclusie 100, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt geplaatst in een waterig fluïdum binnen een permeabele formatie om de weerstand tegen fluïdumstroming van gedeelten van de permeabele formatie te wijzigen.

35 134. Werkwijze volgens conclusie 133, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer in situ in het waterige fluïdum wordt ge-

7904632

vormd nadat de plaatsing begint.

135. Werkwijze volgens conclusie 133, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt ter wijziging van het mobiliteitsprofiel grenzend aan een boorput gebruikt voor het injecteren van waterig fluïdum in een formatie.

136. Werkwijze volgens conclusie 133, of 134, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt om een formatie af te sluiten ter voorkoming van fluïdumstroming door een gedeelte daarvan.

137. Werkwijze volgens conclusie 100, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormig materiaal ter wijziging van de oppervlakte-eigenschappen van het deeltjesvormige materiaal.

138. Werkwijze volgens conclusie 137, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast ter wijziging van de WOR van fluïdum stromend door een zone van het deeltjesvormige materiaal.

139. Werkwijze volgens conclusie 137, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op het deeltjesvormige materiaal door mengen van het vertakte polymeer met een dragerfluïdum en doen stromen van het mengsel door het materiaal.

140. Werkwijze volgens conclusie 139, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast ter wijziging van de stroming van waterig fluïdum binnen het deeltjesvormige materiaal.

141. Werkwijze volgens conclusie 140, met het kenmerk, dat het dragerfluïdum tevens een waterige component bevat.

142. Werkwijze volgens conclusie 139, met het kenmerk, dat het dragerfluïdum tenminste een van de volgende componenten bevat: een organische fase, een gemakkelijk vergasbare component, een in water oplosbaar zout, een zuur, deeltjesvormig materiaal, een alcohol met 1 tot 6 koolstofatomen, een polyol met 1 tot 10 koolstofatomen, een waterige fase of een mengsel van twee of meer daarvan.

143. Werkwijze volgens conclusie 137, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormig materiaal door suspenderen van het deeltjesvormige materiaal in een fluïdum met het vertakte polymeer.

144. Werkwijze volgens conclusie 137, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormige forma-

7904632

tie om gedeelten van de formatie minder gevoelig voor fluïdums te maken.

145. Werkwijze volgens conclusie 144, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie die klei bevat om de formatie minder gevoelig voor fluïdums te maken.

5 146. Werkwijze volgens conclusie 143, met het kenmerk, dat de oppervlakte-eigenschappen van het deeltjesvormige materiaal worden gewijzigd om de gesuspenderde deeltjes te doen uitvlokken.

147. Werkwijze volgens conclusie 137, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie om de stroming van koolwaterstoffluïdum door een gedeelte van de formatie te verbeteren.

148. Werkwijze volgens conclusie 137, met het kenmerk, dat een deeltjesvormige formatie die geconsolideerd is door een hars wordt behandeld met vertakt polymeer om een gedeelte van de formatie 15 minder gevoelig voor fluïdums te maken.

149. Werkwijze voor het wijzigen van de eigenschappen van een waterig fluïdum, met het kenmerk, dat men dit fluïdum in aanraking brengt met een vertakt polymeer met een molecuulgewicht van ongeveer 900 tot 50 miljoen dat een significant gedeelte van tenminste één polymeereenheid van formule 34 bevat, waarin R_{46} , R_{47} , R_{49} , R_{50} , R_{52} en R_{53} 20 onafhankelijk van elkaar niet-bestaand, waterstof, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, acyl, cyclische koolwaterstof, heterocyclische koolwaterstof, hydroxyl, carboxyl, carbonyl of combinaties daarvan welke tevens zuurstof, stikstof, zwavel of fosfor kunnen bevatten zijn;

25 waarin R_{48} , R_{51} en R_{54} onafhankelijk van elkaar niet-bestaand of alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, acyl, carbonyl, carboxyl, aromatische koolwaterstof, cyclische koolwaterstof, heterocyclische koolwaterstof of combinaties daarvan welke tevens zuurstof, zwavel, stikstof of fosfor kunnen bevatten zijn, mits echter niet al deze drie groepen 30 R niet-bestaand zijn;

waarin n_{10} , n_{11} en n_{12} onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 500.000 zijn, waarbij $n_{10} + n_{11} + n_{12}$ groter dan of gelijk aan 3;

35 waarin elke koolwaterstofgroep onafhankelijk 0 tot 10 koolstofatomen en eventueel 0 tot 4 heterogroepen van zuurstof, zwavel, stikstof of fosfor bevat; en

7904632

waarin de groepen gehecht aan elk atoom en de structuur in evenwicht zijn met de bindingen van dat atoom.

150. Werkwijze volgens conclusie 149, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen R_{46} , R_{47} , R_{49} , R_{50} , R_{52} en R_{53} niet bestaand is.

151. Werkwijze volgens conclusie 149, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen R_{48} , R_{51} en R_{54} niet bestaand is.

152. Werkwijze volgens conclusie 149, met het kenmerk, dat tenminste twee van de groepen R_{46} , R_{47} , R_{49} , R_{50} , R_{52} en R_{53} waterstof zijn.

153. Werkwijze volgens conclusie 149, met het kenmerk, dat tenminste drie van de groepen R_{46} , R_{47} , R_{49} , R_{50} , R_{52} en R_{53} waterstof zijn.

154. Werkwijze volgens conclusie 149, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen R_{46} tot R_{54} de polymeereenheden van de formules 6, 179 tot 187, 134 of 139, waarin x_1 tot x_{12} onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 10 zijn, bevat.

155. Werkwijze volgens conclusie 149, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen R_{46} tot R_{54} tenminste een van de groepen van formule 9 of van de formules 132 tot 160 bevat, waarin R een koolwaterstofgroep met 0 tot 10 koolstofatomen en eventueel 0 tot 4 heterogroepen is en waarin x_1 tot x_{17} onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 4 zijn.

156. Werkwijze volgens conclusie 149, met het kenmerk, dat de zijketen van het vertakte polymeer hydrofiel en nagenoeg niet-ionisch is.

157. Werkwijze volgens conclusie 156, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer ionische groepen heeft.

158. Werkwijze volgens conclusie 149, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer meer dan één type polymeereenheid bevat.

159. Werkwijze volgens conclusie 149, met het kenmerk, dat de zijketens sterker solvateerbaar zijn dan de hoofdketen.

160. Werkwijze volgens conclusie 149, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer een gemiddelde van ongeveer 1 of meer zijketens per hoofdketen heeft tot aan een gemiddelde van een of meer zijketens op elke 98 van de 100 polymeereenheden in de hoofdketen.

7904632

161. Werkwijze volgens conclusie 149, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer een zijketen met een gemiddelde van ongeveer 2 tot 25.000 polymere eenheden heeft.

5 162. Werkwijze volgens conclusie 149, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer rechtstreeks wordt gemengd met een waterig fluïdum om tenminste één eigenschap van het waterige fluïdum te wijzigen.

163. Werkwijze volgens conclusie 149, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum en het mengsel een pH van minder dan ongeveer 10 heeft.

10 164. Werkwijze volgens conclusie 149, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum en het mengsel een pH van meer dan ongeveer 7 heeft.

165. Werkwijze volgens conclusie 149, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum en het
15 mengsel een pH van minder dan ongeveer 3 heeft.

166. Werkwijze volgens conclusie 164, met het kenmerk, dat het mengsel een pH van meer dan ongeveer 10 heeft.

167. Werkwijze volgens conclusie 163, met het kenmerk, dat het mengsel een pH van minder dan ongeveer 7 heeft.

20 168. Werkwijze volgens conclusie 163, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie.

169. Werkwijze volgens conclusie 168, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie ter wijziging van de doorlaatbaarheid van de formatie voor bepaalde fluïdums.

25 170. Werkwijze volgens conclusie 167, met het kenmerk, dat het mengsel een of meer van de zuren waterstoffluoride, waterstof-chloride, salpeterzuur, zwavelzuur, fosforzuur, azijnzuur, mierzuur, hydroxyazijnzuur, fumaarzuur, citroenzuur, oxaalzuur, een zuur produ- cerende verbinding of mengsels daarvan bevat.

30 171. Werkwijze volgens conclusie 170, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie bij een druk groter dan de breekdruk van de formatie.

172. Werkwijze volgens conclusie 170, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie bij een
35 druk minder dan de breekdruk van de formatie.

173. Werkwijze volgens conclusie 170, met het kenmerk,

7904632

dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie ter reactie met en ter verwijdering van een gedeelte van de formatie.

174. Werkwijze volgens conclusie 149, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig zuur fluïdum dat tenminste een zuur bevat om de reactie van het zuur te verlengen.

175. Werkwijze volgens conclusie 162, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt om deeltjesvormig materiaal in een leiding te transporteren.

176. Werkwijze volgens conclusie 175, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt om deeltjesvormig materiaal te plaatsen in een zone grenzend aan een aardformatie.

177. Werkwijze volgens conclusie 168 of 176, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt voor zuur breken van een formatie.

178. Werkwijze volgens conclusie 149, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum om de stroming van fluïdum in een doorlaatbare formatie grenzend aan het mengsel te wijzigen.

179. Werkwijze volgens conclusie 149, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig zuur fluïdum ter vermindering van het fluïdumverlies van het mengsel en het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie ter wijziging van de fluïdumstromingskarakteristieken van de formatie.

180. Werkwijze volgens conclusie 179, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een onderaardse formatie doorsneden door een boorput bij een druk groter dan de breekdruk van de formatie.

181. Werkwijze volgens conclusie 149, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt geplaatst in een waterig fluïdum binnen een permeabele formatie ter wijziging van de weerstand tegen fluïdumstroming van gedeelten van de permeabele formatie.

182. Werkwijze volgens conclusie 181, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer in situ wordt gevormd in het waterige fluïdum nadat de plaatsing begint.

183. Werkwijze volgens conclusie 181, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt om het mobiliteitsprofiel grenzend aan een boorput gebruikt voor het injecteren van waterig fluïdum in een formatie te wijzigen.

7904632

184. Werkwijze volgens conclusie 181 of 182, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt om een formatie af te sluiten ter voorkoming van fluïdumstroming door een gedeelte daarvan.

5 185. Werkwijze volgens conclusie 149, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormig materiaal ter wijziging van de oppervlakte-eigenschappen van het deeltjesvormige materiaal.

10 186. Werkwijze volgens conclusie 185, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast ter wijziging van de WOR van fluïdum stromend door een zone van het deeltjesvormige materiaal.

187. Werkwijze volgens conclusie 185, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op het deeltjesvormige materiaal door mengen van het vertakte polymeer met een dragerfluïdum en doen stromen van het mengsel door het materiaal.

15 188. Werkwijze volgens conclusie 187, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast ter wijziging van de stroming van waterig fluïdum binnen het deeltjesvormige materiaal.

189. Werkwijze volgens conclusie 188, met het kenmerk, dat het dragerfluïdum tevens een waterige component bevat.

20 190. Werkwijze volgens conclusie 187, met het kenmerk, dat het dragerfluïdum tenminste een van de volgende componenten bevat: een organische fase, een gemakkelijk vergasbare component, een in water oplosbaar zout, een zuur, deeltjesvormig materiaal, een alcohol met 1 tot 6 koolstofatomen, een polyol met 1 tot 10 koolstofatomen, een waterige fase of een mengsel van twee of meer daarvan.

25 191. Werkwijze volgens conclusie 185, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormig materiaal door suspenderen van het deeltjesvormige materiaal in een fluïdum met het vertakte polymeer.

30 192. Werkwijze volgens conclusie 185, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie om delen van de formatie minder gevoelig voor fluïdums te maken.

35 193. Werkwijze volgens conclusie 192, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie die klei bevat om de formatie minder gevoelig voor fluïdums te maken.

194. Werkwijze volgens conclusie 191, met het kenmerk,

7904632

dat de oppervlakte-eigenschappen van het deeltjesvormige materiaal worden gewijzigd om de gesuspendeerde deeltjes te doen uitvlokken.

195. Werkwijze volgens conclusie 185, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie terverbetering van de stroming van koolwaterstoffluïdum door een gedeelte van de formatie.

196. Werkwijze volgens conclusie 185, met het kenmerk, dat een deeltjesvormige formatie welke is geconsolideerd door een hars wordt behandeld met vertakt polymeer om een gedeelte van de formatie minder gevoelig voor fluïdums te maken.

197. Werkwijze voor het wijzigen van eigenschappen van een waterig fluïdum, met het kenmerk, dat men het fluïdum in aanraking brengt met een vertakt polymeer met een molecuulgewicht van ongeveer 900 tot 50 miljoen dat een significant gedeelte van tenminste een polymereenheid van formule 35 bevat, waarin R_{55} tot R_{63} onafhankelijk van elkaar waterstof, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, acyl, carboxyl, carbonyl, cyclische koolwaterstof, heterocyclische koolwaterstof, M^{+1} , M^{+2} , M^{+3} , M^{+4} , een pentose-eenheid, een hexose-eenheid of combinaties daarvan welke tevens zuurstof, zwavel, stikstof of fosfor kunnen bevatten zijn;

waarin M onafhankelijk in elke positie ammonium, gesubstitueerd ammonium, een metaalion of een mengsel daarvan is;

waarin n_{13} , n_{14} en n_{15} onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 500.000 zijn met $n_{13} + n_{14} + n_{15}$ groter dan of gelijk aan 3;

waarin elke koolwaterstofgroep onafhankelijk 0 tot 10 koolstofatomen en eventueel 0 tot 4 heterogroepen van zuurstof, zwavel, stikstof of fosfor bevat; en

waarbij de groepen gehecht aan elk atoom en de structuur daarvan in evenwicht zijn met de bindingen van dat atoom.

198. Werkwijze volgens conclusie 197, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen R_{55} tot R_{63} een zijketen bevat met polymereenheden $\{R-X\}$, waarin R een koolwaterstofgroep met 1 tot 10 koolstofatomen is en X stikstof, zuurstof of zwavel is.

199. Werkwijze volgens conclusie 197, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen R_{55} tot R_{63} een zijketen bevat die pen-

7904632

tose-eenheden, hexose-eenheden of een combinatie daarvan bevat.

200. Werkwijze volgens conclusie 197, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen R_{55} tot R_{63} een zijketen bevat met polymeereenheden van formule 6, 188, 189, 190 of combinaties daarvan, waarin x_1 tot x_3 onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 4 zijn.

201. Werkwijze volgens conclusie 197, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen R_{55} tot R_{63} een groep van formule 146, 134, 135, 191, 192, 140 of 139 bevat, waarin x_1 tot x_4 onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 4 zijn.

202. Werkwijze volgens conclusie 197, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen R_{55} tot R_{63} tenminste een van de groepen 132 tot 146, 9 of 147 tot 160 bevat, waarin R een koolwaterstofgroep met 0 tot 10 koolstofatomen en eventueel 0 tot 4 heterogroepen is en waarin x_1 tot x_{17} onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 4 zijn.

203. Werkwijze volgens conclusie 197, met het kenmerk, dat de zijketen van het vertakte polymeer hydrofiel en nagenoeg niet-ionisch is.

204. Werkwijze volgens conclusie 203, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer ionische groepen heeft.

205. Werkwijze volgens conclusie 197, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer meer dan één type polymeereenheid bevat.

206. Werkwijze volgens conclusie 197, met het kenmerk, dat de zijketens sterker solvateerbaar zijn dan de hoofdketen.

207. Werkwijze volgens conclusie 197, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer een gemiddelde van ongeveer een of meer zijketens per hoofdketen heeft totaal een gemiddelde van een of meer zijketens op elke 98 van de 100 polymeereenheden in de hoofdketen.

208. Werkwijze volgens conclusie 197, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer een zijketen heeft met een gemiddelde van ongeveer 2 tot 25.000 polymeereenheden.

209. Werkwijze volgens conclusie 197, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer rechtstreeks wordt gemengd met een waterig fluïdum om tenminste een eigenschap van het waterige fluïdum te wijzigen.

210. Werkwijze volgens conclusie 197, met het kenmerk,

7904632

dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum en het mengsel een pH van minder dan ongeveer 10 heeft.

211. Werkwijze volgens conclusie 197, met het kenmerk,
 dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum en het
 5 mengsel een pH van meer dan ongeveer 7 heeft.

212. Werkwijze volgens conclusie 197, met het kenmerk,
 dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum en dat
 het mengsel een pH van minder dan ongeveer 3 heeft.

213. Werkwijze volgens conclusie 211, met het kenmerk,
 10 dat het mengsel een pH van meer dan ongeveer 10 heeft.

214. Werkwijze volgens conclusie 210, met het kenmerk,
 dat het mengsel een pH van minder dan ongeveer 7 heeft.

215. Werkwijze volgens conclusie 210, met het kenmerk,
 dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormig formatie.

15 216. Werkwijze volgens conclusie 215, met het kenmerk,
 dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie om de
 permeabiliteit van de formatie voor bepaalde fluïdums te wijzigen.

217. Werkwijze volgens conclusie 214, met het kenmerk,
 dat het mengsel een of meer van de volgende zuren bevat: waterstof-
 20 fluoride, waterstofchloride, salpeterzuur, zwavelzuur, fosforzuur, azijn-
 zuur, mierzuur, hydroxyazijnzuur, fumaarzuur, citroenzuur, oxaalzuur,
 een zuur producerende verbinding of mengsels daarvan.

218. Werkwijze volgens conclusie 217, met het kenmerk,
 dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie bij een
 25 druk groter dan de breekdruk van de formatie.

219. Werkwijze volgens conclusie 217, met het kenmerk,
 dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie om te
 reageren met en ter verwijdering van een deel van die formatie.

220. Werkwijze volgens conclusie 217, met het kenmerk,
 30 dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie bij een
 druk minder dan de breekdruk van de formatie.

221. Werkwijze volgens conclusie 197, met het kenmerk,
 dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig zuur fluïdum dat
 tenminste één zuur bevat ter verlenging van de reactie van het zuur.

35 222. Werkwijze volgens conclusie 209, met het kenmerk,
 dat het mengsel wordt gebruikt om deeltjesvormig materiaal in een leiding

7904632

te transporteren.

223. Werkwijze volgens conclusie 222, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt om deeltjesvormig materiaal te plaatsen in een zone grenzend aan een aardformatie.

5 224. Werkwijze volgens conclusie 215 of 223, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt voor zuur-breken van een formatie.

225. Werkwijze volgens conclusie 197, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum om de stroming van fluïdum in een permeabele formatie grenzend aan het mengsel te wijzigen.

226. Werkwijze volgens conclusie 197, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig zuur fluïdum ter vermindering van het fluïdumverlies van het mengsel en het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie om de fluïdumstromingskarakteristieken van de formatie te wijzigen.

227. Werkwijze volgens conclusie 226, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een onderaardse formatie doorsneden door een boorput bij een druk groter dan de breekdruk van de formatie.

20 228. Werkwijze volgens conclusie 197, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt geplaatst in een waterig fluïdum binnen een permeabele formatie om de weerstand tegen fluïdumstroming van delen van de permeabele formatie te wijzigen.

229. Werkwijze volgens conclusie 228, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer in situ in het waterige fluïdum wordt gevormd nadat de plaatsing begint.

230. Werkwijze volgens conclusie 228, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt om het mobiliteitsprofiel grenzend aan een boorput gebruikt voor het injecteren van waterig fluïdum in een formatie te wijzigen.

231. Werkwijze volgens conclusie 228 of 229, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt om een formatie af te sluiten ter voorkoming van fluïdumstroming door een gedeelte daarvan.

35 232. Werkwijze volgens conclusie 197, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie om de oppervlakte-eigenschappen van het deeltjesvormige materiaal te

7904632

wijzigen.

233. Werkwijze volgens conclusie 232, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast om de WOR van fluïdumstromend door een zone van het deeltjesvormige materiaal te wijzigen.

5 234. Werkwijze volgens conclusie 232, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op het deeltjesvormige materiaal door mengen van het vertakte polymeer met een dragerfluïdum en doen stromen van het mengsel door het materiaal.

10 235. Werkwijze volgens conclusie 234, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast om de stroming van waterig fluïdum binnen het deeltjesvormige materiaal te wijzigen.

236. Werkwijze volgens conclusie 234, met het kenmerk, dat het dragerfluïdum tevens een waterige component bevat.

15 237. Werkwijze volgens conclusie 234, met het kenmerk, dat het dragerfluïdum tenminste een van de volgende componenten bevat: een organische fase, een gemakkelijk vergasbare component, een in water oplosbaar zout, een zuur, deeltjesvormig materiaal, een alcohol met 1 tot 6 koolstofatomen, een polyol met 1 tot 10 koolstofatomen, een waterige fase of een mengsel van twee of meer daarvan.

20 238. Werkwijze volgens conclusie 232, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormig materiaal door suspenderen van het deeltjesvormige materiaal in een fluïdum met het vertakte polymeer.

25 239. Werkwijze volgens conclusie 232, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie om gedeelten van de formatie minder gevoelig voor fluïdums te maken.

240. Werkwijze volgens conclusie 239, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie die klei bevat om de formatie minder gevoelig voor fluïdums te maken.

30 241. Werkwijze volgens conclusie 238, met het kenmerk, dat de oppervlakte-eigenschappen van het deeltjesvormige materiaal worden gewijzigd om de gesuspenderde deeltjes uit te vlokken.

35 242. Werkwijze volgens conclusie 232, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie ter verbetering van de stroming van koolwaterstoffluïdum door een gedeelte van de formatie.

7904632

243. Werkwijze volgens conclusie 232, met het kenmerk, dat een deeltjesvormige formatie die is geconsolideerd door een hars wordt behandeld met vertakt polymeer om een gedeelte van de formatie minder gevoelig voor fluïdums te maken.

5 244. Werkwijze voor het wijzigen van eigenschappen van een waterig fluïdum, met het kenmerk, dat men het fluïdum in aanraking brengt met een vertakt polymeer met een molecuulgewicht van ongeveer 900 tot 50.000.000 dat een significant gedeelte bevat van tenminste een polymeereenheid van formule 36, waarin R_{64} , R_{67} en R_{70} onafhankelijk van
10 elkaar niet-bestaand of alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, acyl, carbonyl, carboxyl, aromatische koolwaterstof, cyclische koolwaterstof, heterocyclische koolwaterstof of combinaties daarvan welke tevens zuurstof, zwavel, stikstof of fosfor kunnen bevatten zijn;

15 waarin R_{65} , R_{66} , R_{68} , R_{69} , R_{71} en R_{72} onafhankelijk van elkaar waterstof, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, acyl, cyclische koolwaterstof, heterocyclische koolwaterstof, carboxyl, carbonyl, $-OR_{19}$, $-NR_{19}R_{20}$, $-SR_{23}$, $-SR_{19}R_{20}^+$, X_A of combinaties daarvan welke tevens zuurstof, stikstof, zwavel of fosfor kunnen bevatten zijn;

waarin X_A $-Cl$, $-Br$ of $-NO_2$ is;

20 waarin X_B , X_C en X_D onafhankelijk van elkaar zuurstof of zwavel zijn;

25 waarin R_{19} , R_{20} , R_{21} en R_{22} onafhankelijk van elkaar niet-bestaand, waterstof, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, acyl, cyclische koolwaterstof, heterocyclische koolwaterstof of combinaties daarvan welke tevens zuurstof, zwavel, stikstof of fosfor kunnen bevatten zijn;

30 waarin R_{23} onafhankelijk in elke positie waterstof, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, acyl, cyclische koolwaterstof, heterocyclische koolwaterstof, M^{+1} , M^{+2} , M^{+3} , M^{+4} , R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} of combinaties daarvan welke tevens zuurstof, zwavel, stikstof of fosfor kunnen bevatten is;

waarin M onafhankelijk in elke positie ammonium, gesubstitueerd ammonium, een metaalion of een mengsel daarvan is;

35 waarin n_{16} , n_{17} en n_{18} onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 500.000 zijn met $n_{16} + n_{17} + n_{18}$ groter dan of gelijk aan 3;

waarin elke koolwaterstofgroep onafhankelijk 0 tot 10

7904632

koolstofatomen en eventueel 0 tot 4 heterogroepen van zuurstof, zwavel, stikstof of fosfor bevat; en

waarin de groepen gehecht aan elk atoom en de structuur daarvan in evenwicht zijn met de bindingen van dat atoom.

5 245. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat X_2 tot X_4 zuurstof zijn.

246. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat X_2 tot X_4 zwavel zijn.

10 247. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat R_{64} , R_{67} en R_{70} niet-bestaand zijn.

248. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat R_{64} , R_{67} en R_{70} alkylgroepen met 1 tot 6 koolstofatomen zijn.

249. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat R_{65} , R_{66} , R_{68} , R_{69} , R_{71} en R_{72} waterstof zijn.

15 250. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat tenminste vier van de groepen R_{65} , R_{66} , R_{68} , R_{69} , R_{71} en R_{72} waterstof zijn.

251. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen R_{64} , R_{67} en R_{70} zijketens bevat.

20 252. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat tenminste drie van de groepen R_{65} , R_{66} , R_{68} , R_{69} , R_{71} en R_{72} waterstof zijn.

25 253. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen R_{65} , R_{66} , R_{68} , R_{69} , R_{71} en R_{72} waterstof is.

254. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen R_{65} , R_{66} , R_{68} , R_{69} , R_{71} en R_{72} een alkylgroep met 1 tot 6 koolstofatomen is.

30 255. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat de zijketenherhalingseenheid is gekozen uit $\{R-X\}$, waarin R een koolwaterstofgroep met 1 tot 6 koolstofatomen is en X stikstof, zuurstof of zwavel is.

256. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat tenminste een zijketen tenminste een polymeereenheid van formule
35 138, 193 of 194 bevat, waarin R waterstof, CR_3 of koolwaterstof met 2 tot 6 koolstofatomen is en waarin R_1 , R_2 , R_3 en R_4 onafhankelijk van elkaar

7904632

waterstof, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, acyl, cyclische koolwaterstof, heterocyclische koolwaterstof of combinaties daarvan zijn, welke ook zuurstof, stikstof, zwavel of fosfor kunnen bevatten.

5 257. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen R_{65} , R_{66} , R_{68} , R_{69} , R_{71} en R_{72} tenminste een van de groepen weergegeven door de formules 6, 195, 139, 174 en 134 bevat, waarin x_1 en x_2 onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 4 zijn.

10 258. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen R_{65} , R_{66} , R_{68} , R_{69} , R_{71} en R_{72} zijketens bevat.

15 259. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat tenminste een van de groepen R_{64} tot R_{72} tenminste een van de groepen van de formules 132 tot 147, 9 en 148 tot 160 bevat, waarin R een koolwaterstofgroep met 0 tot 10 koolstofatomen en eventueel 0 tot 4 heterogroepen is en waarin X_1 tot X_{17} onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 4 zijn.

20 260. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat de zijketen van het vertakte polymeer hydrofiel en nagenoeg niet-ionisch is.

261. Werkwijze volgens conclusie 260, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer ionische groepen bevat.

262. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer meer dan één type polymeereenheid bevat.

25 263. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat de zijketen sterker solvateerbaar zijn dan de hoofdketen.

30 264. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer een gemiddelde van ongeveer een of meer zijketens per hoofdketen heeft tot aan een gemiddelde van een of meer zijketens op elke 98 van de 100 polymeereenheden in de hoofdketen.

265. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer een zijketen met een gemiddelde van ongeveer 2 tot 25.000 polymeereenheden heeft.

35 266. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer rechtstreeks wordt gemengd met een waterig fluïdum om tenminste één eigenschap van het waterige fluïdum te wijzigen.

7904632

267. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum en het mengsel een pH van minder dan ongeveer 10 heeft.

5 268. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum en het mengsel een pH van meer dan ongeveer 7 heeft.

269. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum en het mengsel een pH van minder dan ongeveer 3 heeft.

10 270. Werkwijze volgens conclusie 268, met het kenmerk, dat het mengsel een pH van meer dan ongeveer 10 heeft.

271. Werkwijze volgens conclusie 267, met het kenmerk, dat het mengsel een pH van minder dan ongeveer 7 heeft.

15 272. Werkwijze volgens conclusie 267, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie.

273. Werkwijze volgens conclusie 272, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie om de doorlaatbaarheid van de formatie voor bepaalde fluïdums te wijzigen.

20 274. Werkwijze volgens conclusie 271, met het kenmerk, dat het mengsel een of meer van de volgende zuren bevat: waterstof-fluoride, waterstofchloride, salpeterzuur, zwavelzuur, fosforzuur, azijn-zuur, mierzuur, hydroxyazijnzuur, fumaarzuur, citroenzuur, oxaalzuur, een zuurproducerende verbinding of mengsels daarvan.

25 275. Werkwijze volgens conclusie 274, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie bij een druk groter dan de breekdruk van de formatie.

276. Werkwijze volgens conclusie 273, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie bij een druk minder dan de breekdruk van de formatie.

30 277. Werkwijze volgens conclusie 274, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie om te reageren met en ter verwijdering van een gedeelte van de genoemde formatie.

35 278. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat het vertakkingspolymeer wordt gemengd met een waterig zuur fluïdum dat tenminste een zuur bevat om de reactie van het zuur te verlengen.

7904632

279. Werkwijze volgens conclusie 266, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt om deeltjesvormig materiaal in een leiding te transporteren.

5 280. Werkwijze volgens conclusie 279, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt om deeltjesvormig materiaal te plaatsen in een zone grenzend aan een aardformatie.

281. Werkwijze volgens conclusie 272 of 280, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt voor zuur-breken van een formatie.

10 282. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig fluïdum om de stroming van fluïdum in een permeabele formatie grenzend aan het mengsel te wijzigen.

15 283. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gemengd met een waterig zuur fluïdum ter vermindering van het fluïdumverlies van het mengsel en het mengsel wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie om de fluïdumstromingskarakteristieken van de formatie te wijzigen.

20 284. Werkwijze volgens conclusie 283, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een onderaardse formatie doorsneden door een boorput bij een druk groter dan de breekdruk van de formatie.

285. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt geplaatst in een waterig fluïdum binnen een permeabele formatie om de weerstand tegen fluïdumstroming van gedeelten van de permeabele formatie te wijzigen.

25 286. Werkwijze volgens conclusie 285, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt gevormd in situ in het waterige fluïdum nadat de plaatsing begint.

30 287. Werkwijze volgens conclusie 285, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt om het mobiliteitsprofiel grenzend aan een boorput gebruikt voor het injecteren van waterig fluïdum in een formatie te wijzigen.

288. Werkwijze volgens conclusie 285 of 286, met het kenmerk, dat het mengsel wordt gebruikt om een formatie af te sluiten ter voorkoming van fluïdumstroming door een gedeelte daarvan.

35 289. Werkwijze volgens conclusie 244, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormig mate-

79 0 4 6 3 2

riaal om de oppervlakte-eigenschappen van het deeltjesvormige materiaal te wijzigen.

290. Werkwijze volgens conclusie 289, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast om de WOR van fluïdum stromend door een zone van het deeltjesvormige materiaal te wijzigen.

291. Werkwijze volgens conclusie 289, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op het deeltjesvormige materiaal door mengen van het vertakte polymeer met een dragerfluïdum en doen stromen van het mengsel door het materiaal.

292. Werkwijze volgens conclusie 291, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast om de stroming van waterig fluïdum binnen het deeltjesvormige materiaal te wijzigen.

293. Werkwijze volgens conclusie 292, met het kenmerk, dat het dragerfluïdum tevens een waterige component bevat.

294. Werkwijze volgens conclusie 291, met het kenmerk, dat het dragerfluïdum tenminste een van de volgende componenten bevat: een organische fase, een gemakkelijk vergasbare component, een in water oplosbaar zout, een zuur, deeltjesvormig materiaal, een alcohol met 1 tot 6 koolstofatomen, een polyol met 1 tot 10 koolstofatomen, een waterige fase of een mengsel van twee of meer daarvan.

295. Werkwijze volgens conclusie 289, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormig materiaal door suspenderen van het deeltjesvormige materiaal in een fluïdum met het vertakte polymeer.

296. Werkwijze volgens conclusie 289, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie om gedeelten van de formatie minder gevoelig voor fluïdums te maken.

297. Werkwijze volgens conclusie 296, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie die klei bevat om de formatie minder gevoelig voor fluïdums te maken.

298. Werkwijze volgens conclusie 295, met het kenmerk, dat de oppervlakte-eigenschappen van het deeltjesvormige materiaal worden gewijzigd om de gesuspenderde deeltjes te doen uitvlokken.

299. Werkwijze volgens conclusie 289, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een deeltjesvormige formatie om de stroming van koolwaterstoffluïdum door een gedeelte van de for-

7904632

matie te verbeteren.

300. Werkwijze volgens conclusie 289, met het kenmerk, dat een deeltjesvormige formatie die geconsolideerd is door een hars wordt behandeld met vertakt polymeer om een gedeelte van de formatie minder
5 gevoelig voor fluïdums te maken.

301. Vertakt polymeer met een molecuulgewicht van ongeveer 900 tot 50 miljoen, met het kenmerk, dat het een in water oplosbaar polymeer is met een aanzienlijk gedeelte van vinyl-, acrylaat-, methacrylaat-, acrylamide-, methacrylamide-polymeereenheden of een combinatie daarvan in de hoofdketen en dat de zijketen tenminste twee
10 polymeereenheden bevat.

302. Vertakt polymeer volgens conclusie 301, met het kenmerk, dat de zijketen hydrofiel is.

303. Vertakt polymeer volgens conclusie 301, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer ionische groepen bevat.
15

304. Vertakt polymeer volgens conclusie 301, met het kenmerk, dat het polymeer tenminste een type polymeereenheid bevat die is afgeleid van alkylacrylaat, arylacrylaat, alkylacrylamide, arylacrylamide, alkylazirideen, arylazirideen, alkyleenoxyde, alkyleenepoxyde, alkoxyde, alkylepoxyde, alkylhalogenide, ammoniak of een alkylamine
20 gereageerd met alkyl dihalogenide, alkyl diëpoxyde of combinaties daarvan of combinaties van deze polymeereenheden waarin elke koolwaterstofgroep niet-bestaand kan zijn of 1 tot 10 koolstofatomen bevat.

305. Vertakt polymeer volgens conclusie 301, met het kenmerk, dat de zijketen in hoofdzaak niet-ionisch is.
25

306. Vertakt polymeer volgens conclusie 301, met het kenmerk, dat het meer dan één type polymeereenheid bevat.

307. Vertakt polymeer volgens conclusie 301, met het kenmerk, dat de zijketen is afgeleid van een monofunctioneel polymeer.

308. Vertakt polymeer volgens conclusie 301, met het kenmerk, dat elke koolwaterstofgroep niet-bestaand kan zijn of ten hoogste ongeveer 6 koolstofatomen kan bevatten.
30

309. Vertakt polymeer volgens conclusie 301, met het kenmerk, dat het tenminste één van de polymeereenheden van de formules
35 132 tot 147, 9 en 148 tot 160 bevat, waarin R een koolwaterstofgroep met 0 tot 10 koolstofatomen en eventueel 0 tot 4 heterogroepen is en X_1 tot

7904632

X_{17} onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 4 zijn.

310. Vertakt organisch polymeer volgens conclusie 301, met het kenmerk, dat het organische polymeer tenminste 0,1 % polymeer eenheden van formule 196 bevat, waarin

5 R_{73} en R_{74} onafhankelijk van elkaar waterstof of een koolwaterstofgroep welke aryl, alkyl, alkenyl, alkynyl, heterogroep of combinaties daarvan kan bevatten zijn, waarbij elke koolwaterstofgroep ongeveer 1 tot 10 koolstofatomen bevat;

10 X_E en X_F onafhankelijk van elkaar een heterogroep afgeleid van stikstof, zuurstof, fosfor of zwavel zijn;

15 R_{75} een groep is die onafhankelijk een of meer koolwaterstofgroepen bevat welke aryl, alkyl, alkenyl, alkynyl, heterogroep of combinaties daarvan kunnen bevatten, waarbij elke koolwaterstofgroep ongeveer 1 tot 50.000 koolstofatomen bevat, mits de verhouding van koolstofatomen tot heterogroepen in het organische polymeer ongeveer 6:1 of minder is en het organische polymeer hydrofiel is;

20 R_{76} tot R_{78} groepen zijn die onafhankelijk van elkaar niet bestaand zijn of waterstof of een of meer koolwaterstofgroepen bevatten, welke koolwaterstofgroepen aryl, alkyl, alkenyl, alkynyl, heterogroep of combinaties daarvan kunnen bevatten, waarbij elke koolwaterstofgroep ongeveer 2 tot 50.000 koolstofatomen bevat, onder de voorwaarde dat de verhouding van koolstofatomen tot hetero-atomen in het organische polymeer ongeveer 6:1 of minder is en het organische polymeer hydrofiel is; waarbij echter R_{76} , R_{77} en R_{78} niet alle niet-bestaand
25 kunnen zijn; en onder de voorwaarde dat het aantal groepen dat aan elk atoom gehecht is gelijk is aan het aantal bindingen van dat atoom.

311. Vertakt in water oplosbaar organisch ionisch polymeer volgens conclusie 301, met het kenmerk, dat het een aanzienlijk gedeelte van polymeereenheden van formule 197 of 198 bevat, waarin

30 R_{79} en R_{84} onafhankelijk van elkaar waterstof of een koolwaterstofgroep zijn, welke koolwaterstofgroep alkylgroepen of heterogroepen of combinaties daarvan kan bevatten, waarbij elke koolwaterstofgroep ongeveer 1 tot 10 koolstofatomen bevat;

35 R_{80} en R_{85} onafhankelijk van elkaar een of meer koolwaterstofgroepen zijn die alkyl- of heterogroepen of combinaties daarvan kunnen bevatten, waarbij elke koolwaterstofgroep ongeveer 1 tot 10

7904632

koolstofatomen bevat;

R_{81} tot R_{83} en R_{86} tot R_{88} onafhankelijk van elkaar niet-bestaand, waterstof of een of meer koolwaterstofgroepen welke niet bestaand kunnen zijn of alkyl- of heterogroep of combinatie daarvan kunnen bevatten zijn, waarbij elke koolwaterstofgroep ongeveer 2 tot 50.000 koolstofatomen bevat, onder de voorwaarde dat de verhouding van koolstofatomen tot hetero-atomen in het organische polymeer ongeveer 5:1 of minder is en het organische polymeer hydrofiel is; en onder de voorwaarde dat het aantal groepen dat aan elk atoom gehecht is gelijk is aan het aantal bindingen van dat atoom.

312. Vertakt organisch polymeer volgens conclusie 301, met het kenmerk, dat het een aanzienlijk gedeelte van polymeereenheden van formule 199 en 200 bevat, waarin ten hoogste drie van de groepen R_{89} tot R_{92} waterstof of koolwaterstofgroepen met 0 tot 10 koolstofatomen en eventueel 0 tot 4 hetero-groepen zijn;

waarin tenminste een van de groepen R_{89} tot R_{92} een zijketen is die ongeveer 2 tot 10.000 van de polymeereenheden $O(\text{CH}_2)_{x_3}$ bevat, waarin x_3 een geheel getal van ongeveer 1 tot 4 is;

waarin A^- een anion is; en

waarin x_1 een geheel getal van ongeveer 10 tot 50.000 is en x_2 een geheel getal van ongeveer 10 tot 3000 is.

313. Vertakt organisch polymeer volgens conclusie 301, met het kenmerk, dat het een aanzienlijk gedeelte van polymeereenheden van formule 120, 121, 122 en 123 bevat, waarin u een geheel getal van ongeveer 10 tot 60.000 is, v een geheel getal van ongeveer 0 tot 10.000 is, w een geheel getal van ongeveer 2 tot 10.000 is, x een geheel getal van ongeveer 10 tot 60.000 is, y een geheel getal van ongeveer 0 tot 10.000 is en z een geheel getal van ongeveer 2 tot 10.000 is, onder de voorwaarde dat v en y niet beide nul zijn.

314. Vertakt organisch polymeer volgens conclusie 301, met het kenmerk, dat het organische polymeer een aanzienlijk gedeelte van polymeereenheden van formule 115, 116 en 117 bevat, waarin x een geheel getal van ongeveer 10 tot 60.000 is, y een geheel getal van ongeveer 0 tot 60.000 is, z een geheel getal van ongeveer 3 tot 100.000 is, v een geheel getal van ongeveer 0 tot 60.000 is en w een geheel getal van ongeveer 2 tot 10.000 is, onder de voorwaarde dat v en y niet beide nul zijn.

7904632

315. Werkwijze voor het behandelen van een deeltjesvormig materiaal onder toepassing van een polymeer met een molecuulgewicht in het traject van ongeveer 900 tot 50 miljoen, met het kenmerk, dat men een vertakt polymeer gebruikt met een gemiddelde van tenminste één of
5 meer zijketens per hoofdketen, waarbij de zijketen een gemiddelde van tenminste twee polymeereenheden bevat.

316. Werkwijze volgens conclusie 315, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer een mengsel van ionische polymeren met verschillende ionische ladingen omvat.

10 317. Werkwijze volgens conclusie 315, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer een mengsel van ionische polymeren omvat waarbij een polymeer anionische groepen en een ander polymeer kationische groepen bevat.

15 318. Werkwijze volgens conclusie 315, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer tenminste een van de groepen van de formules 132 tot 147, 9 en 148 tot 160 bevat, waarin R een koolwaterstofgroep met 0 tot 10 koolstofatomen en eventueel 0 tot 4 heterogroepen is en X_1 tot X_{17} onafhankelijk van elkaar gehele getallen van ongeveer 0 tot 4 zijn.

20 319. Werkwijze volgens conclusie 315, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer een aanzienlijk gedeelte van polymeereenheden bevat welke anders zijn dan die afgeleid van een alkylazirideen of het reactieproduct van ammoniak of een alkylamine met een alkyl dihalogenide, alkyl diëpoxyde of combinatie daarvan, waarin elke alkyleenheid nietbestaand kan zijn of 1 tot 3 koolstofatomen bevat.

25 320. Werkwijze volgens conclusie 315, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast onder toepassing van een waterig fluïdum met een pH van minder dan ongeveer 6,5.

30 321. Werkwijze volgens conclusie 315, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast onder gebruikmaking van een waterig fluïdum met een pH van minder dan ongeveer 3.

322. Werkwijze volgens conclusie 315, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer in situ wordt gemaakt door toepassing van een mengsel van vertakkingsmiddel en tenminste één polymeer materiaal voor het produceren van de hoofdketen en de zijketen.

35 323. Werkwijze volgens conclusie 322, met het kenmerk, dat het vertakkingsmiddel wordt bevestigd aan een gedeelte van het poly-

7904632

mere materiaal.

324. Werkwijze volgens conclusie 322, met het kenmerk, dat het polymere materiaal meer dan één type polymeereenheid bevat.

325. Werkwijze volgens conclusie 322, met het kenmerk,
5 dat het polymere materiaal een hoofdketenpolymeer bevat en dat de zijketen is gemaakt uit een of meer monomere eenheden, oligomere eenheden, polymeereenheden of een combinatie daarvan.

326. Werkwijze volgens conclusie 322, met het kenmerk,
10 dat het polymere materiaal een of meer monomeren, oligomeren, polymeren of een combinatie daarvan bevat.

327. Werkwijze volgens conclusie 315, met het kenmerk,
dat het vertakte polymeer wordt toegepast in een dragerfluïdum dat een waterig fluïdum, een normaliter vloeibare koolwaterstof, een gesubstitueerde polaire koolwaterstof, een schuim, een fluïdum dat een gemakkelijk vergasbare component bevat, een fluïdum dat deeltjesvormig materiaal bevat, een zuur fluïdum of een mengsel daarvan omvat.
15

328. Werkwijze volgens conclusie 315, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast in een dragerfluïdum op een aardformatie.

329. Werkwijze volgens conclusie 328, met het kenmerk,
20 dat het vertakte polymeer zich bevindt in een dragerfluïdum dat wordt toegepast op een onderaardse formatie om de fluïdumstromingskarakteristiek van de formatie te wijzigen.

330. Werkwijze volgens conclusie 328, met het kenmerk,
25 dat het vertakte polymeer wordt toegepast om de doorlaatbaarheid van de formatie voor waterige fluïdumstroming te wijzigen.

331. Werkwijze volgens conclusie 328, met het kenmerk,
dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een onderaardse formatie om de doorlaatbaarheid voor waterige fluïdumstroming te verminderen, om
30 de doorlaatbaarheid voor koolwaterstoffluïdumstroming te vermeerderen of beide.

332. Werkwijze volgens conclusie 328, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een formatie om de baan van waterige fluïdumstroming in of binnen de formatie te veranderen.

333. Werkwijze volgens conclusie 328, met het kenmerk,
35 dat het vertakte polymeer wordt toegepast in een dragerfluïdum bij een

7904632

druk minder dan de hydraulische breukgradiënt van de formatie om de fluïdumstromingskarakteristieken van een deel van de formatie te modificeren.

5 334. Werkwijze volgens conclusie 328, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast in een dragerfluïdum bij een druk groter dan de hydraulische breukgradiënt van de formatie om de fluïdumsstromingscapaciteit van de formatie voor bepaalde fluïdums te verhogen.

10 335. Werkwijze volgens conclusie 333 of 334, met het kenmerk, dat het dragerfluïdum zuur is.

336. Werkwijze volgens conclusie 333 of 334, met het kenmerk, dat het dragerfluïdum deeltjesvormig materiaal bevat.

15 337. Werkwijze volgens conclusie 328, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op de formatie om de fluïdumstroming in een deel van de formatie aanzienlijk te beperken.

20 338. Werkwijze volgens conclusie 328, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer wordt toegepast op een onderaardse formatie in een dragerfluïdum dat wordt gecirculeerd in een boorput tijdens het boren, pakken, overwerken, voltooien, behandelen of cementeren van de boorput.

25 339. Werkwijze voor het wijzigen van eigenschappen van een waterig fluïdum door toevoeging van een polymeer aan het fluïdum, met het kenmerk, dat men een vertakt polymeer toevoegt met een molecuulgewicht van ongeveer 900 tot 50 miljoen waarin de zijketen een lengte heeft van tenminste twee polymeereenheden.

30 340. Werkwijze volgens conclusie 339, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer een aanzienlijk gedeelte aan polymeereenheden bevat welke anders zijn dan die afgeleid van een alkylazirideen of het reactieproduct van ammoniak of een alkylamine met een alkyldihalogenide, alkyldiëpoxyde of combinatie daarvan, waarin elke alkyleenheid niet bestaand kan zijn of 1 tot 3 koolstofatomen kan bevatten.

341. Werkwijze volgens conclusie 339, met het kenmerk, dat het waterige fluïdum een pH van minder dan ongeveer 10 heeft.

35 342. Werkwijze volgens conclusie 339, met het kenmerk, dat het waterige fluïdum een pH van meer dan 10 heeft.

343. Werkwijze volgens conclusie 339, met het kenmerk,

7904632

dat het waterige fluïdum een pH van minder dan ongeveer 7 heeft.

344. Werkwijze volgens conclusie 339, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer zijketens heeft welke hydrofiel zijn.

5 345. Werkwijze volgens conclusie 339, met het kenmerk, dat het polymeer meer dan één type polymeereenheid bevat.

346. Werkwijze volgens conclusie 339, met het kenmerk, dat het polymeer ionische groepen bevat.

347. Werkwijze volgens conclusie 346, met het kenmerk, dat de ionische groepen anionisch, kationisch, niet-ionisch, amfoteer, 10 neutraal of een combinatie van twee of meer daarvan zijn.

348. Werkwijze volgens conclusie 339, met het kenmerk, dat men de viscositeit van een waterig fluïdum verhoogt.

349. Werkwijze volgens conclusie 339, met het kenmerk, dat een aanzienlijk gedeelte van de polymeereenheden in het polymeer 15 afkomstig zijn van vinylmonomeer, diallylisch monomeer, iminomonomeer, aminomonomeer, ethermonomeer, sulfide-monomeer of een combinatie daarvan.

350. Werkwijze volgens conclusie 339, met het kenmerk, dat het mengsel tevens een alkohol met 1 tot 6 koolstofatomen, NH_3 of 20 een in water oplosbaar zout van een ammonium, een metaal of een mengsel daarvan bevat.

351. Werkwijze volgens conclusie 349, met het kenmerk, dat een aanzienlijk gedeelte van de polymeereenheden afkomstig zijn van vinylmonomeer, diallylisch monomeer, ethermonomeer, sulfidemonomeer of 25 een combinatie daarvan.

352. Werkwijze volgens conclusie 349, met het kenmerk, dat een aanzienlijk gedeelte van de polymeereenheden afkomstig zijn van iminomonomeer, aminomonomeer of een combinatie daarvan.

353. Werkwijze volgens conclusie 349, met het kenmerk, 30 dat het mengsel van polymeer en waterig fluïdum zuur is en wordt toegepast op een aardformatie.

354. Werkwijze volgens conclusie 350, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een aardformatie om de doorlaatbaarheid van de formatie te verhogen.

35 355. Werkwijze volgens conclusie 353, met het kenmerk, dat het mengsel wordt toegepast op een aardformatie bij een druk groter

7904632

dan de hydraulische gradiënt van de formatie.

356. Werkwijze volgens conclusie 348, met het kenmerk, dat het mengsel van polymeer en waterig fluïdum wordt gebruikt om een aardformatie te behandelen tijdens het boren van een boorput.

5 357. Werkwijze volgens conclusie 348, met het kenmerk, dat het mengsel van polymeer en waterig fluïdum wordt gebruikt voor het behandelen van een aardformatie die wordt doorsneden door een boorput ter vermindering van fluïdumverlies aan de formatie.

10 358. Werkwijze volgens conclusie 348, met het kenmerk, dat het mengsel van polymeer en waterig fluïdum wordt gebruikt voor het behandelen van een aardformatie die wordt doorsneden door een boorput om de fluïdumstromings-eigenschappen grenzend aan de boorput te wijzigen.

15 359. Werkwijze volgens conclusie 349, met het kenmerk, dat het mengsel van polymeer en waterig fluïdum wordt gebruikt voor het behandelen van een aardformatie om klei binnen de formatie te stabiliseren.

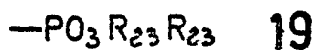
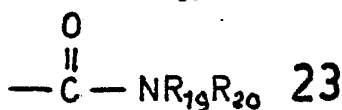
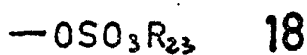
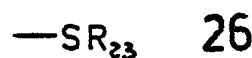
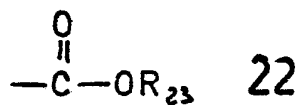
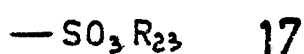
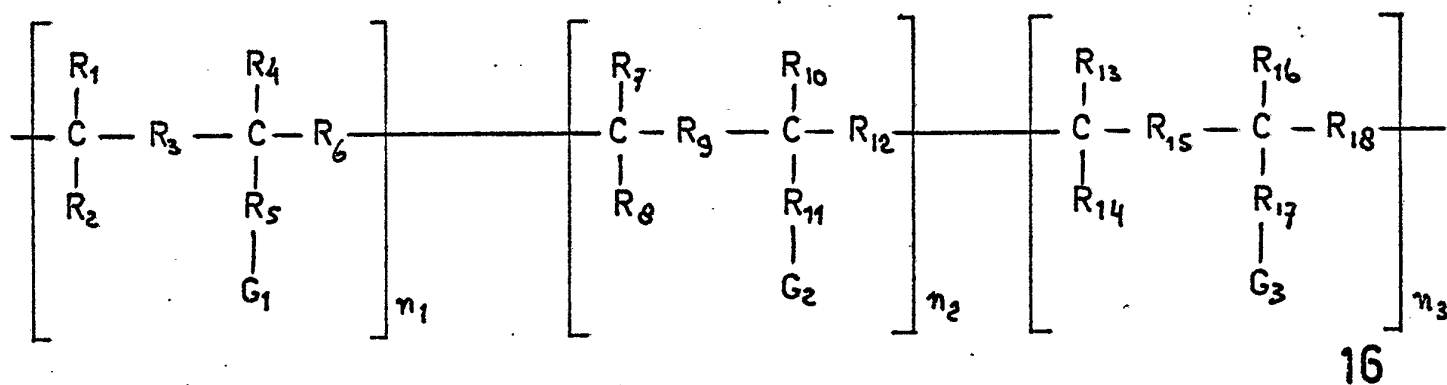
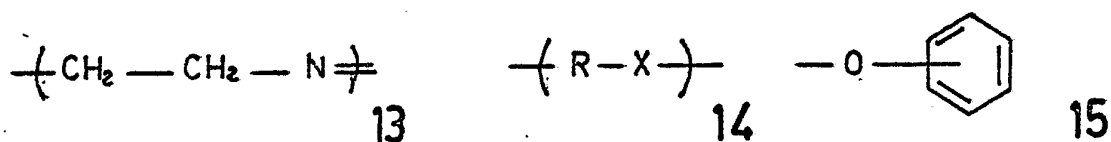
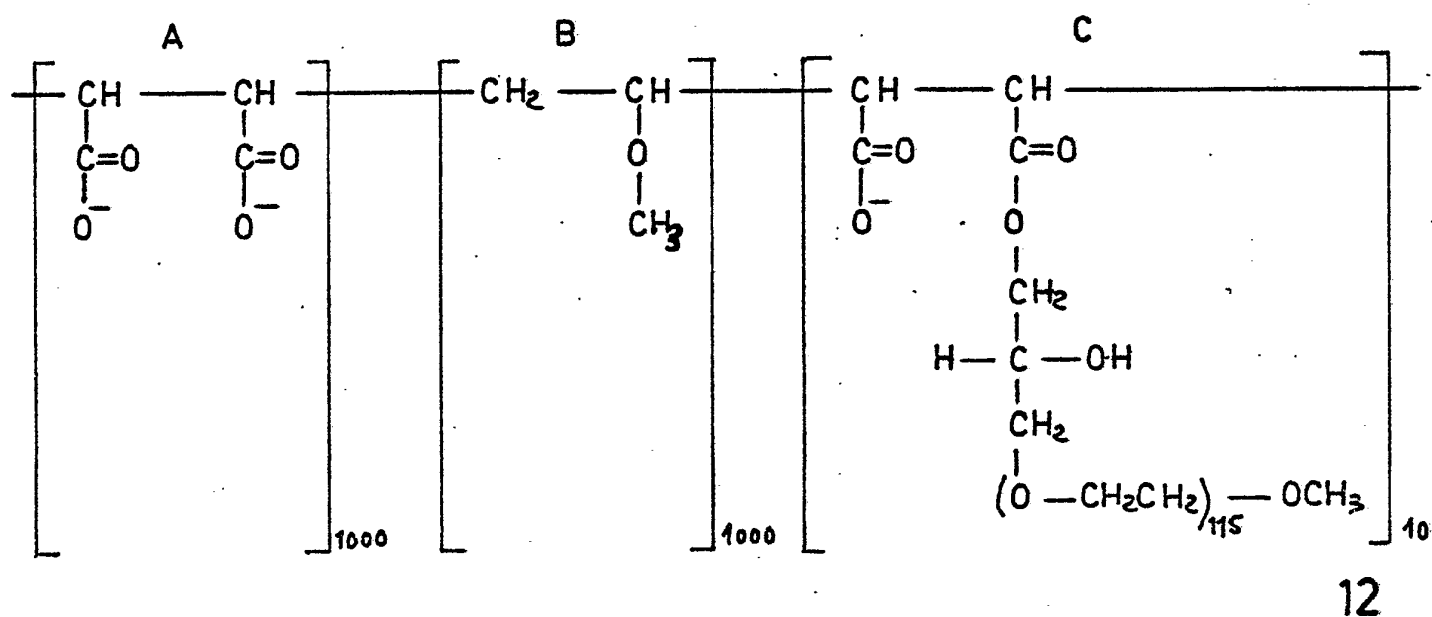
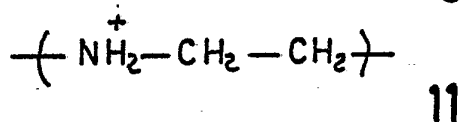
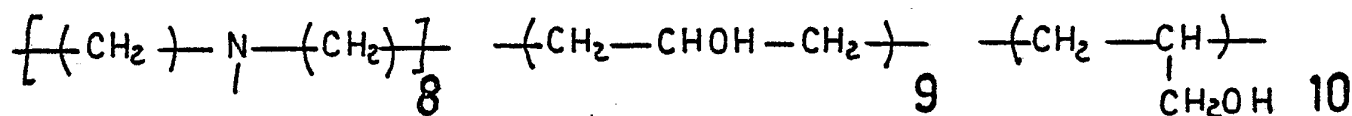
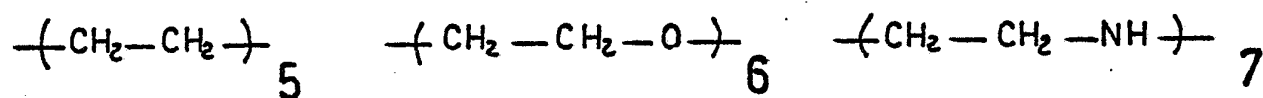
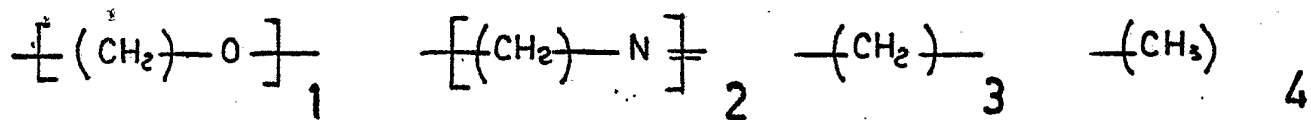
360. Werkwijze volgens conclusie 348, met het kenmerk, dat het vertakte polymeer in situ wordt vertakt en toegepast op een aardformatie.

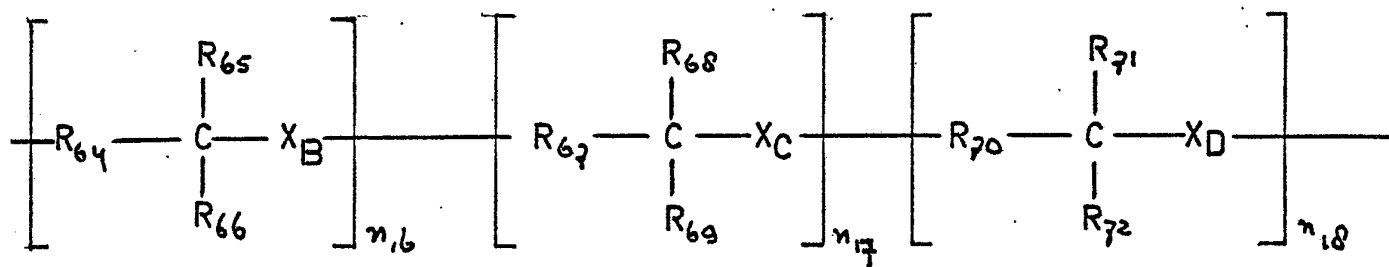
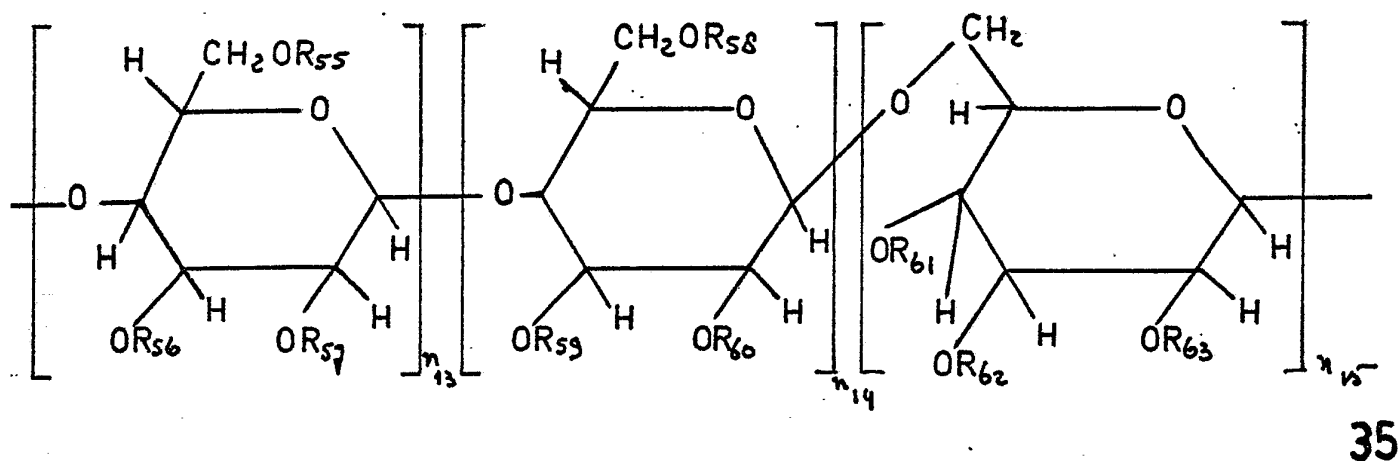
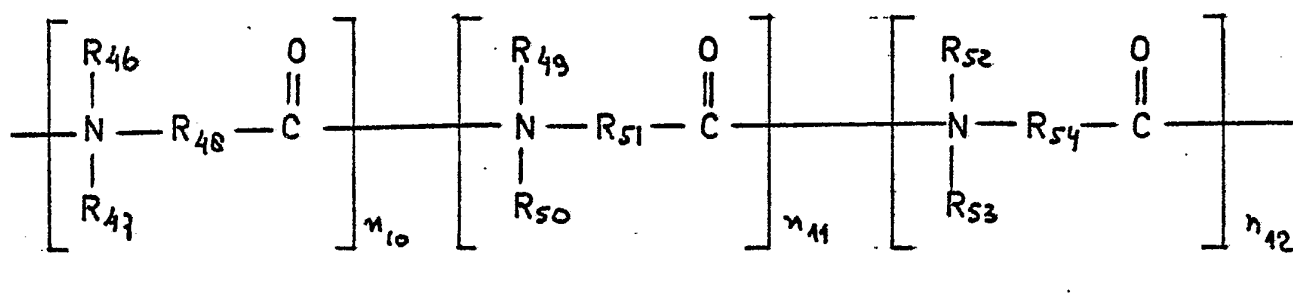
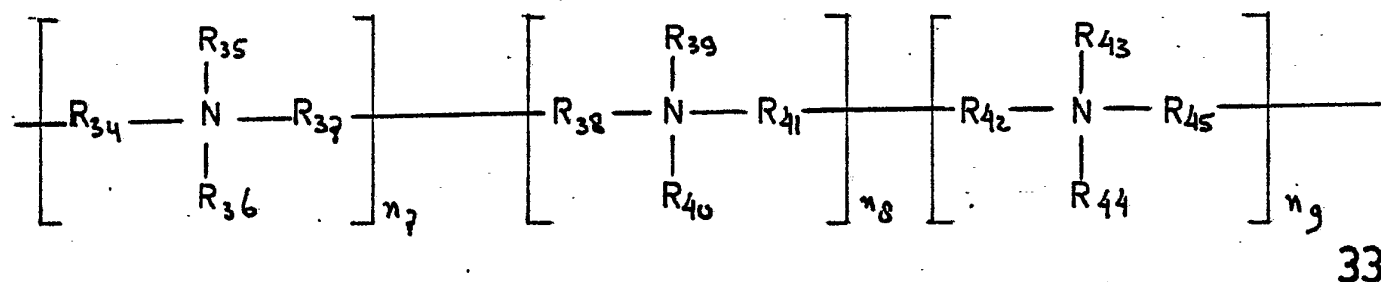
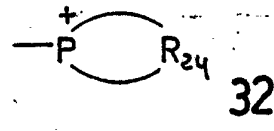
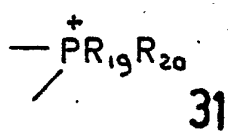
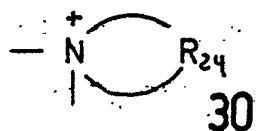
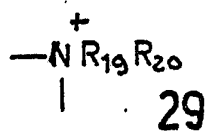
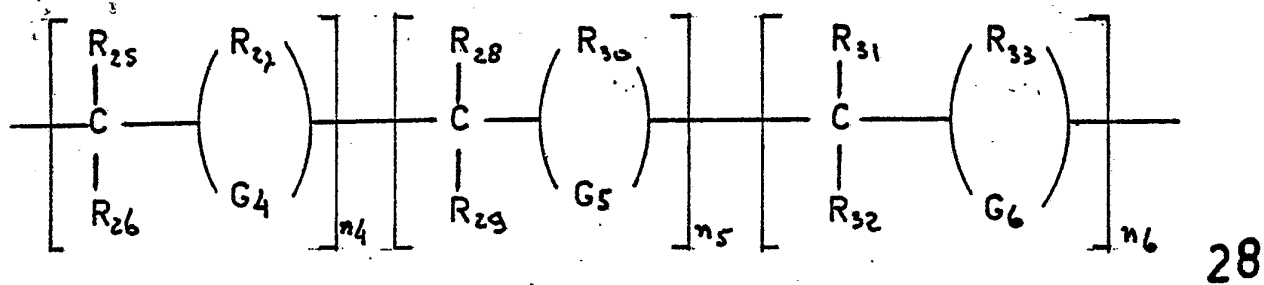
20 361. Werkwijze voor het vertakken van een polymeer door hechten van een vertakkingsketenpolymeer aan een gedeelte van de polymeereenheden, met het kenmerk, dat de vertakkingsketen een verbinding van formule 201 omvat, waarin R_1 een koolwaterstofgroep met 1 tot 10 koolstofatomen en eventueel 0 tot 4 heterogroepen is; R_2 een koolwaterstofgroep met 1 tot 6 koolstofatomen en eventueel 0 tot 4 heterogroepen is;

25 R_3 een koolwaterstofgroep met 0 tot 10 koolstofatomen en eventueel 0 tot 4 heterogroepen is; X_1 zuurstof, stikstof of zwavel is; X_2 halogenide of epoxyde is en n een geheel getal van ongeveer 2 tot 25.000 is.

30 362. Werkwijzen en produkten in hoofdzaak als hier-voor beschreven.

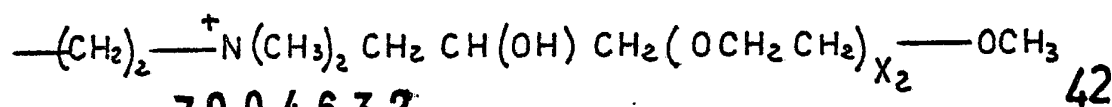
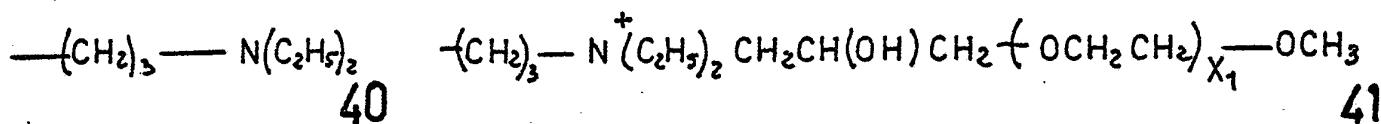
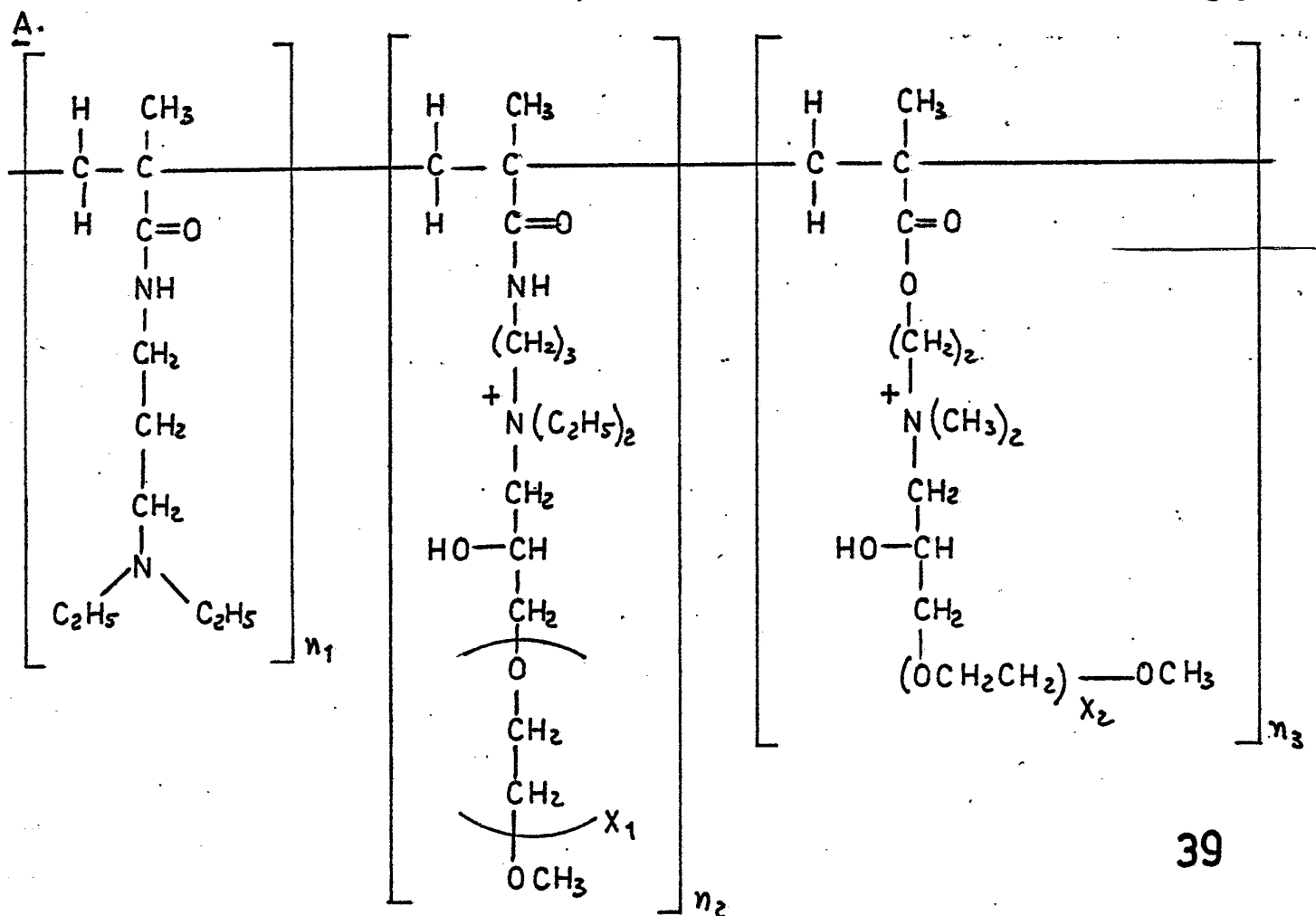
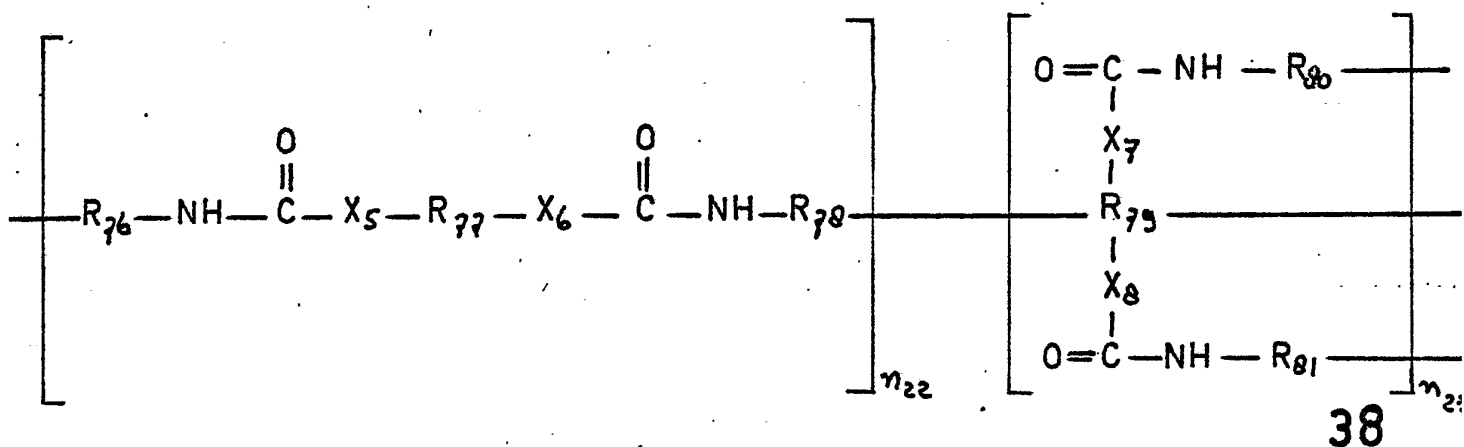
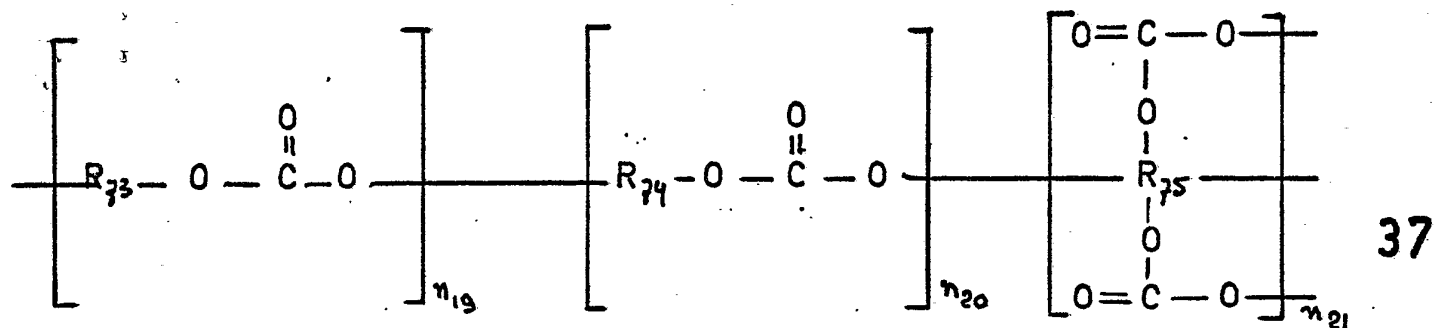
7904632



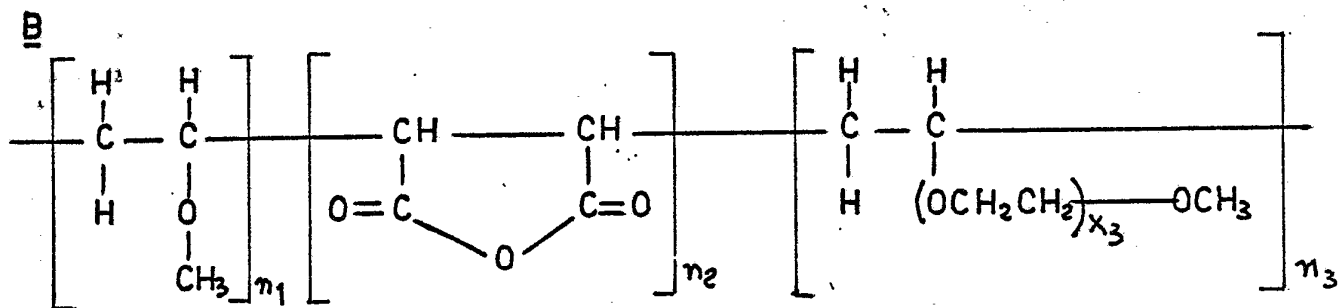


7904632

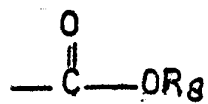
36



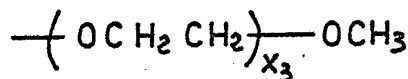
7904632



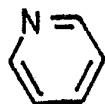
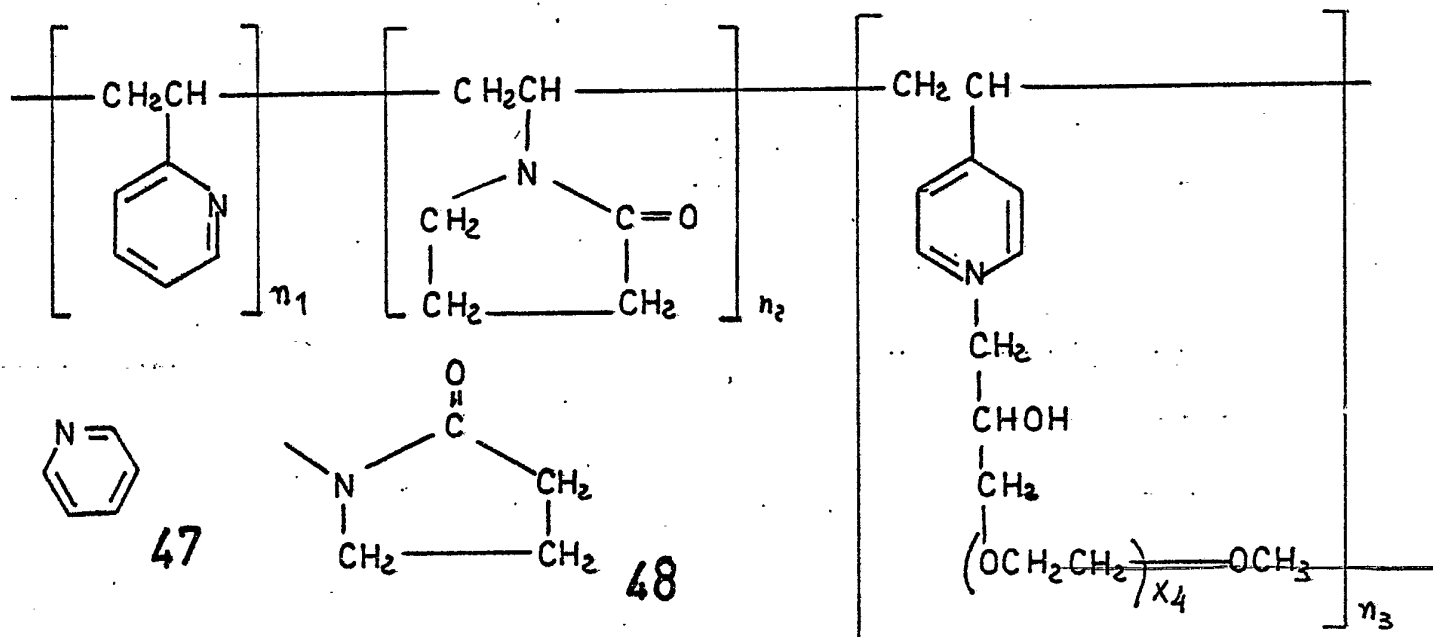
43



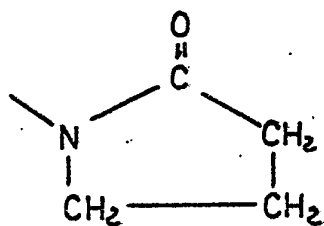
44



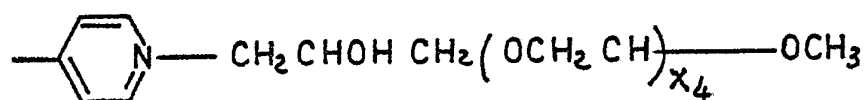
45



47

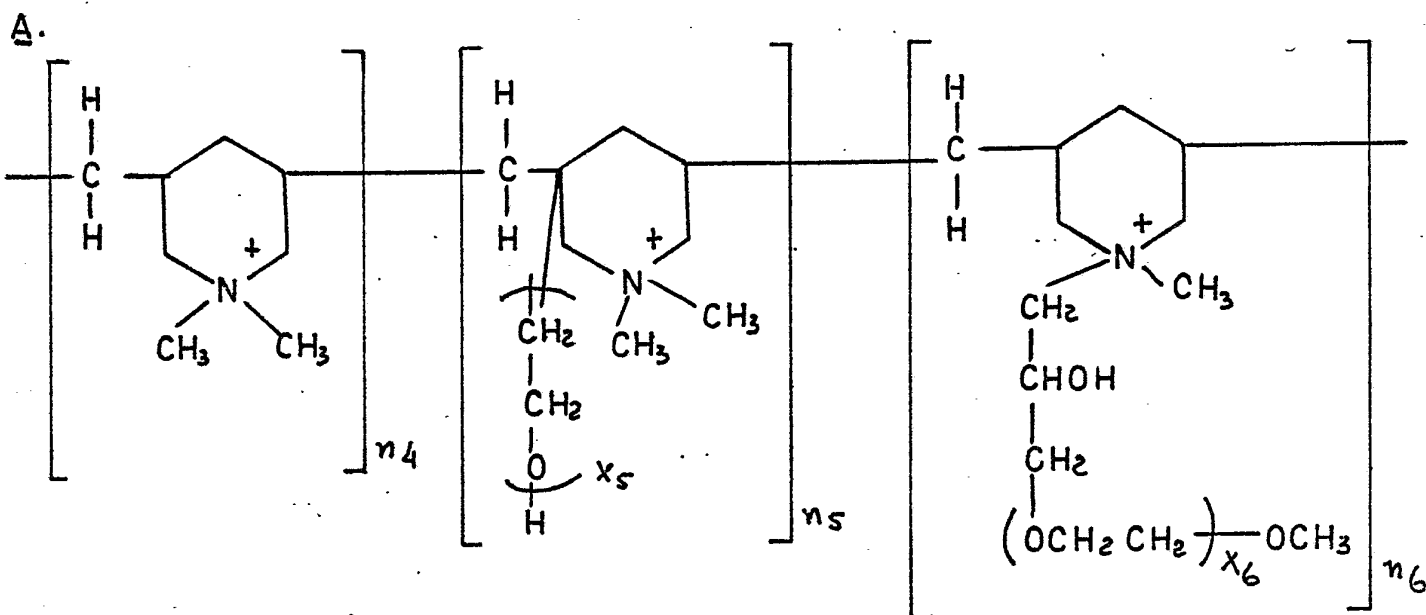


48



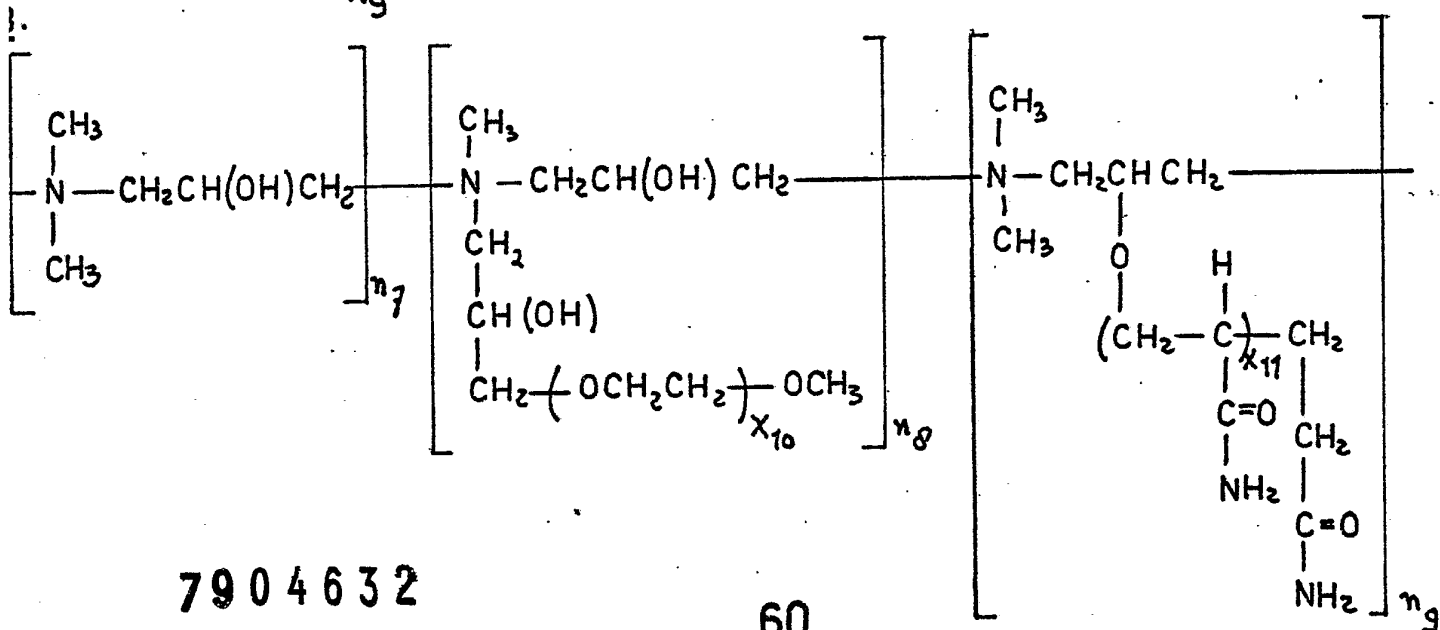
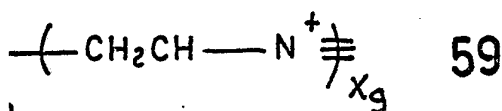
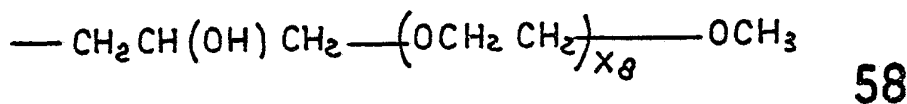
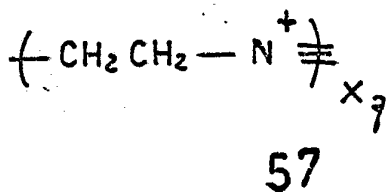
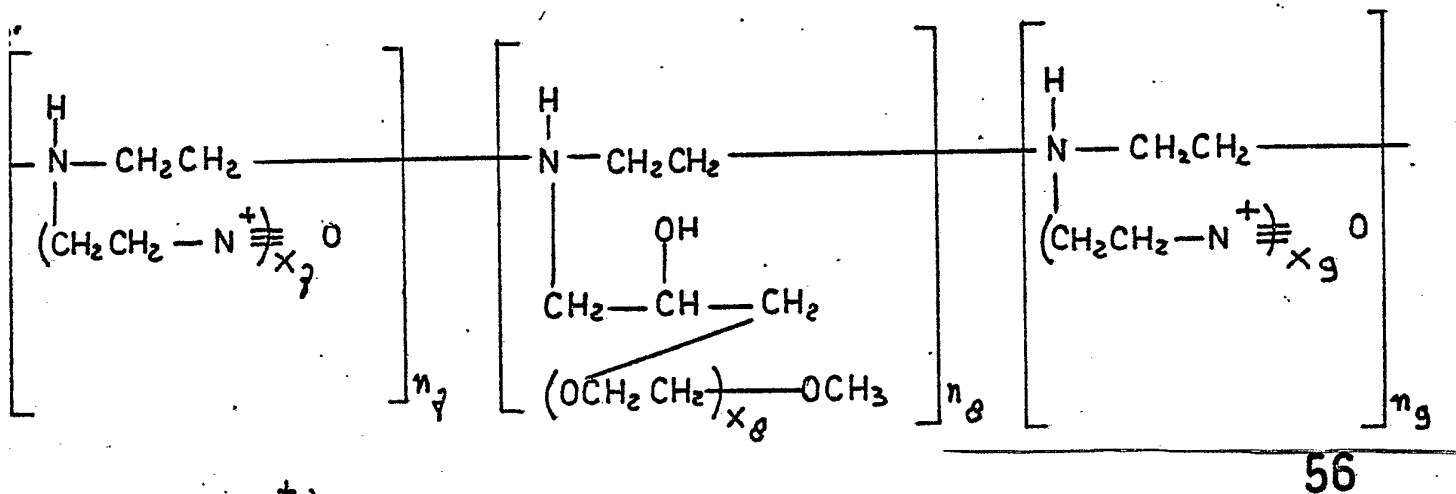
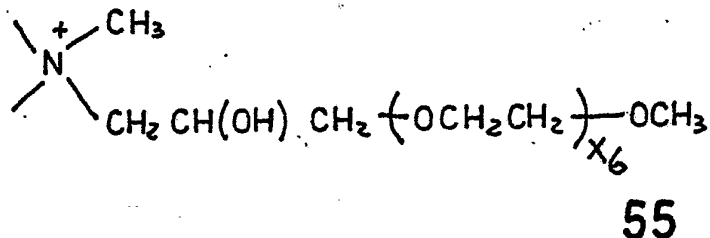
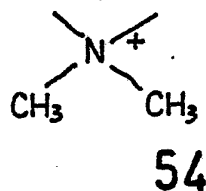
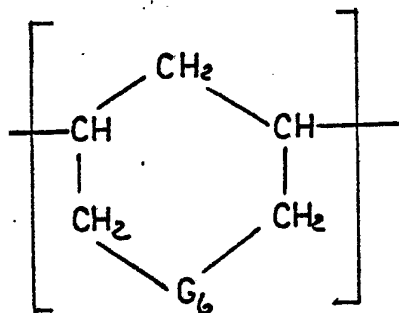
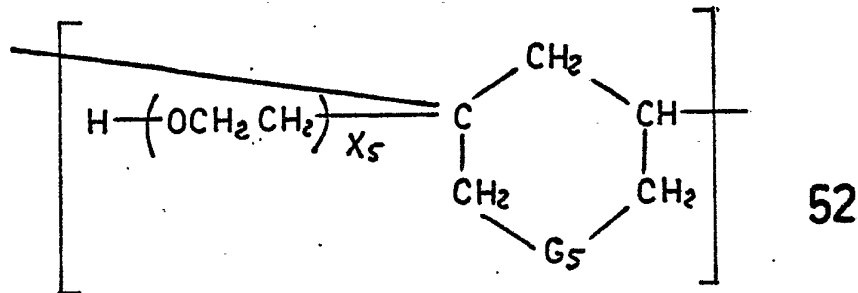
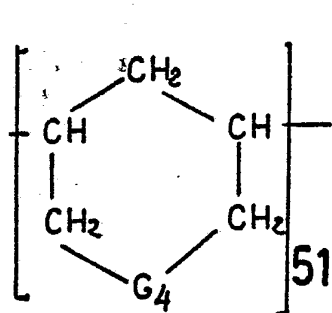
49

46



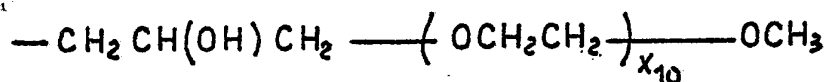
50

7904632

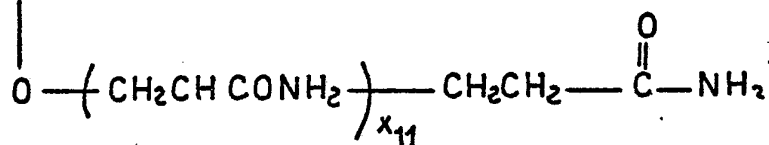
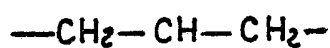


7904632

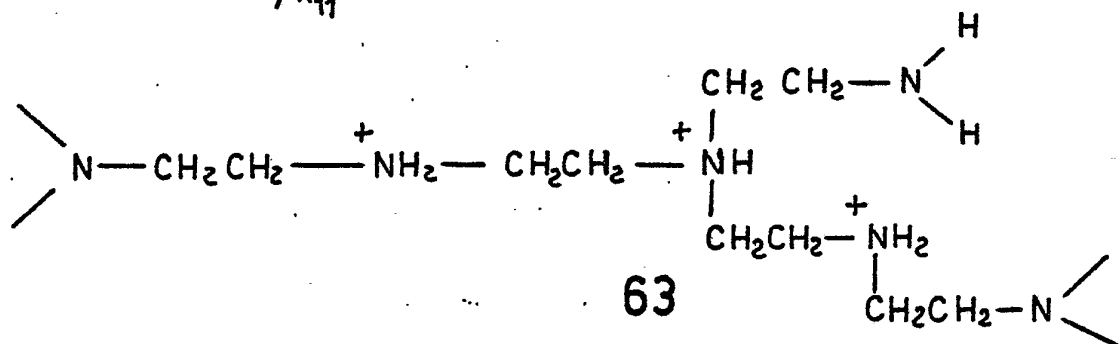
60



61

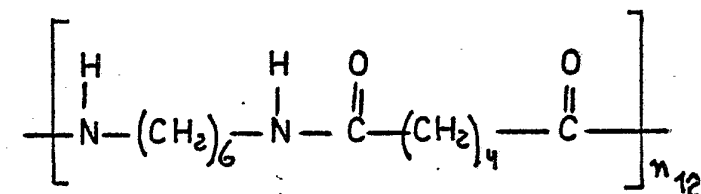
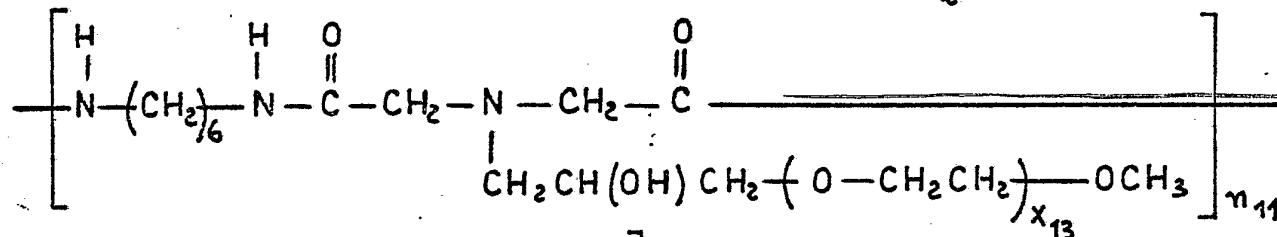
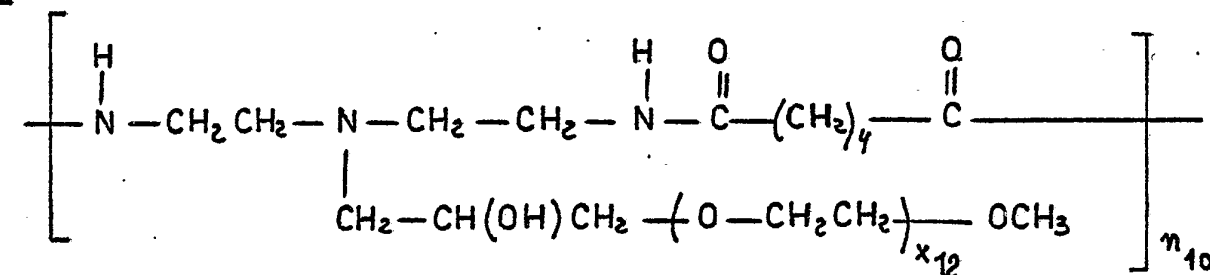


62

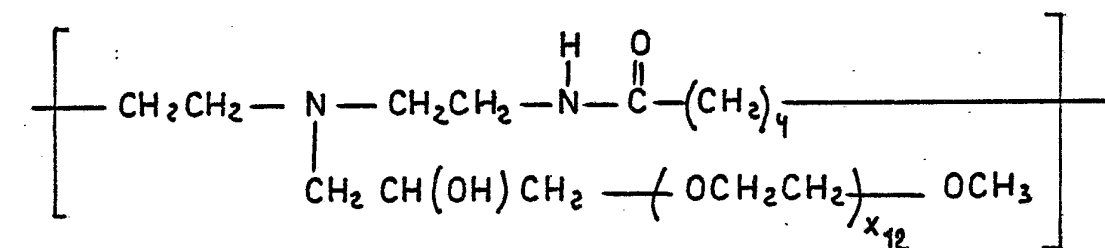


63

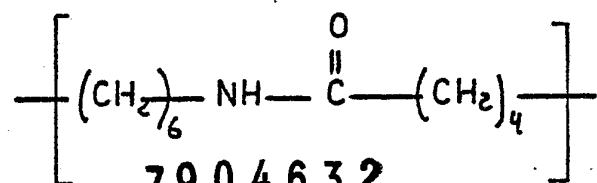
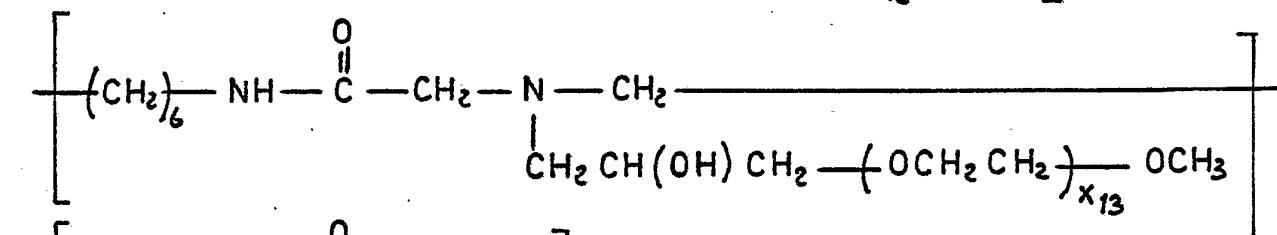
A.



64



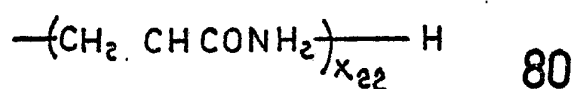
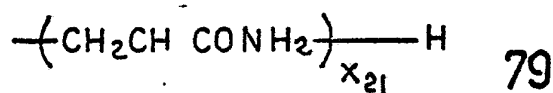
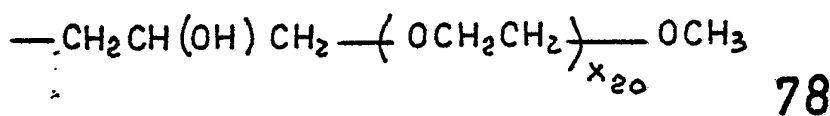
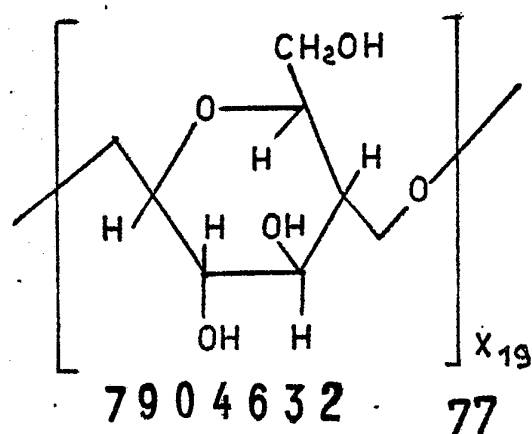
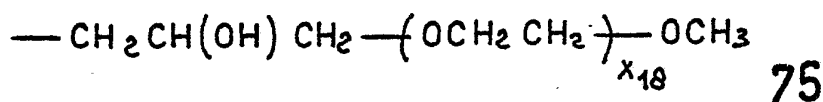
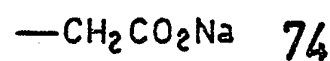
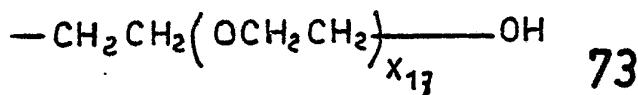
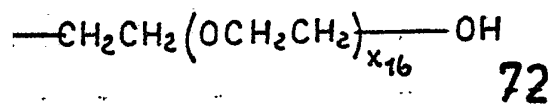
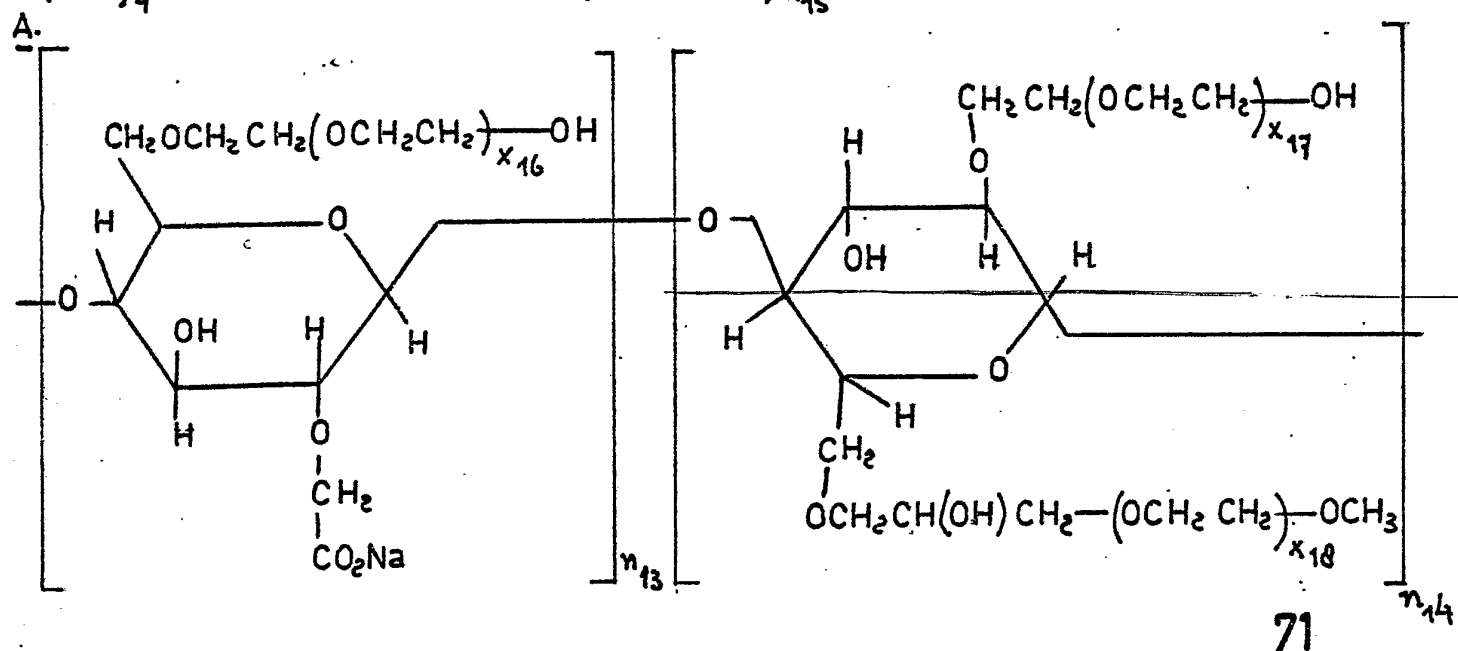
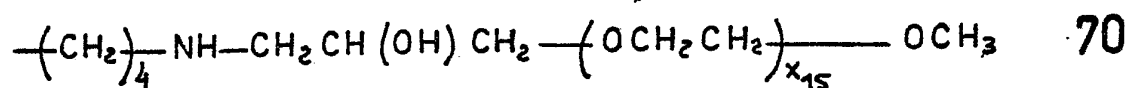
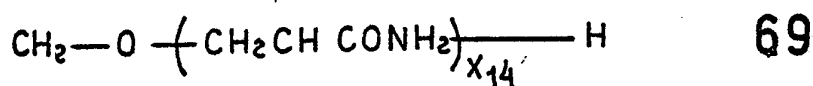
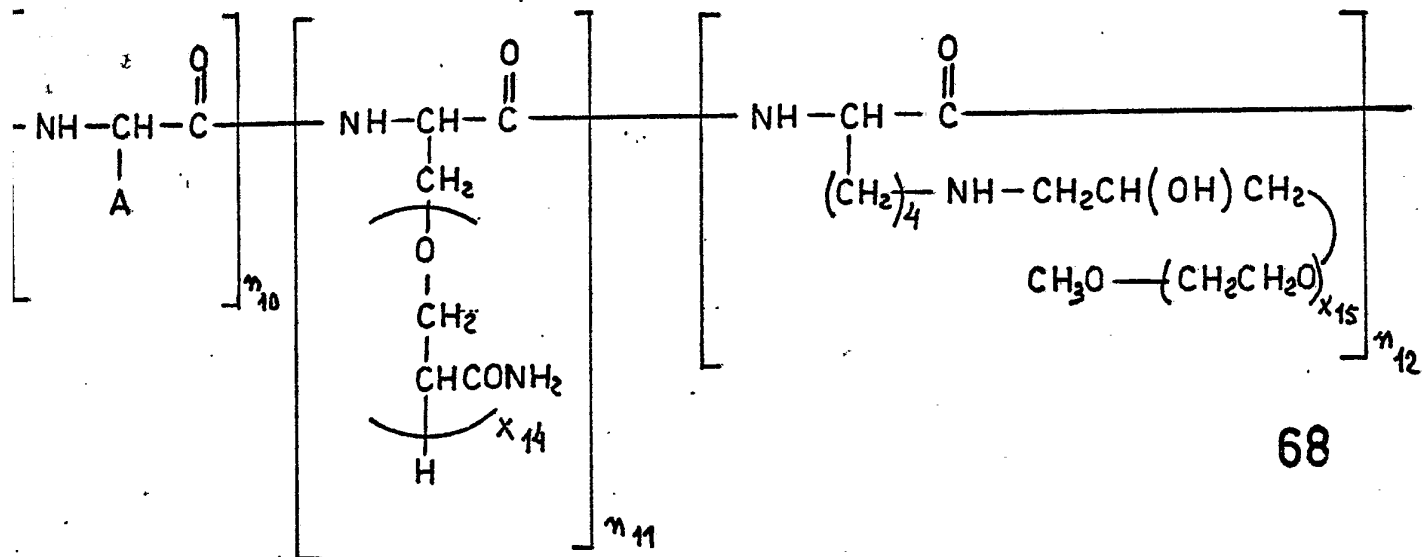
65

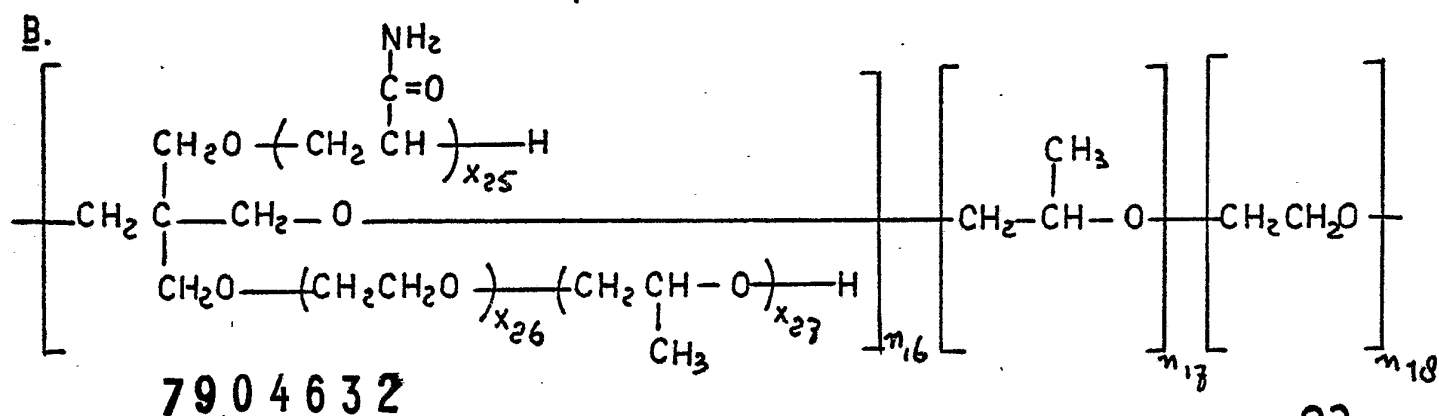
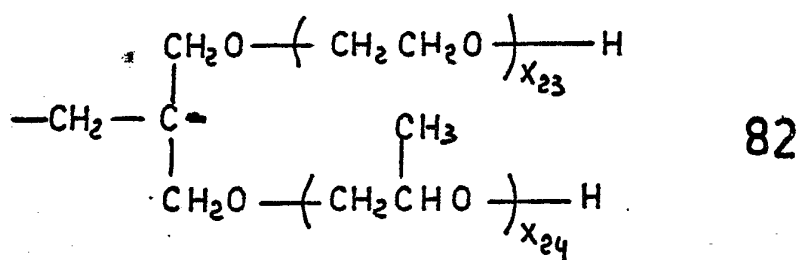
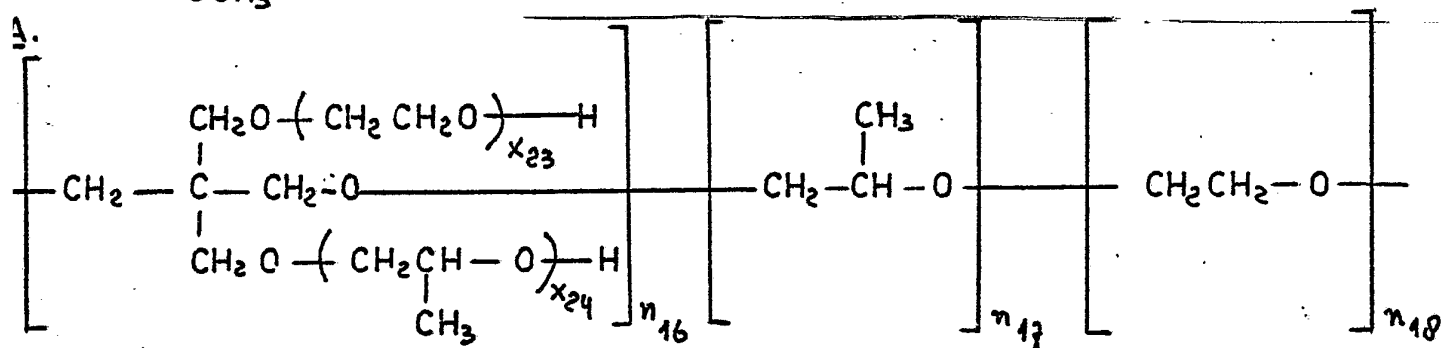
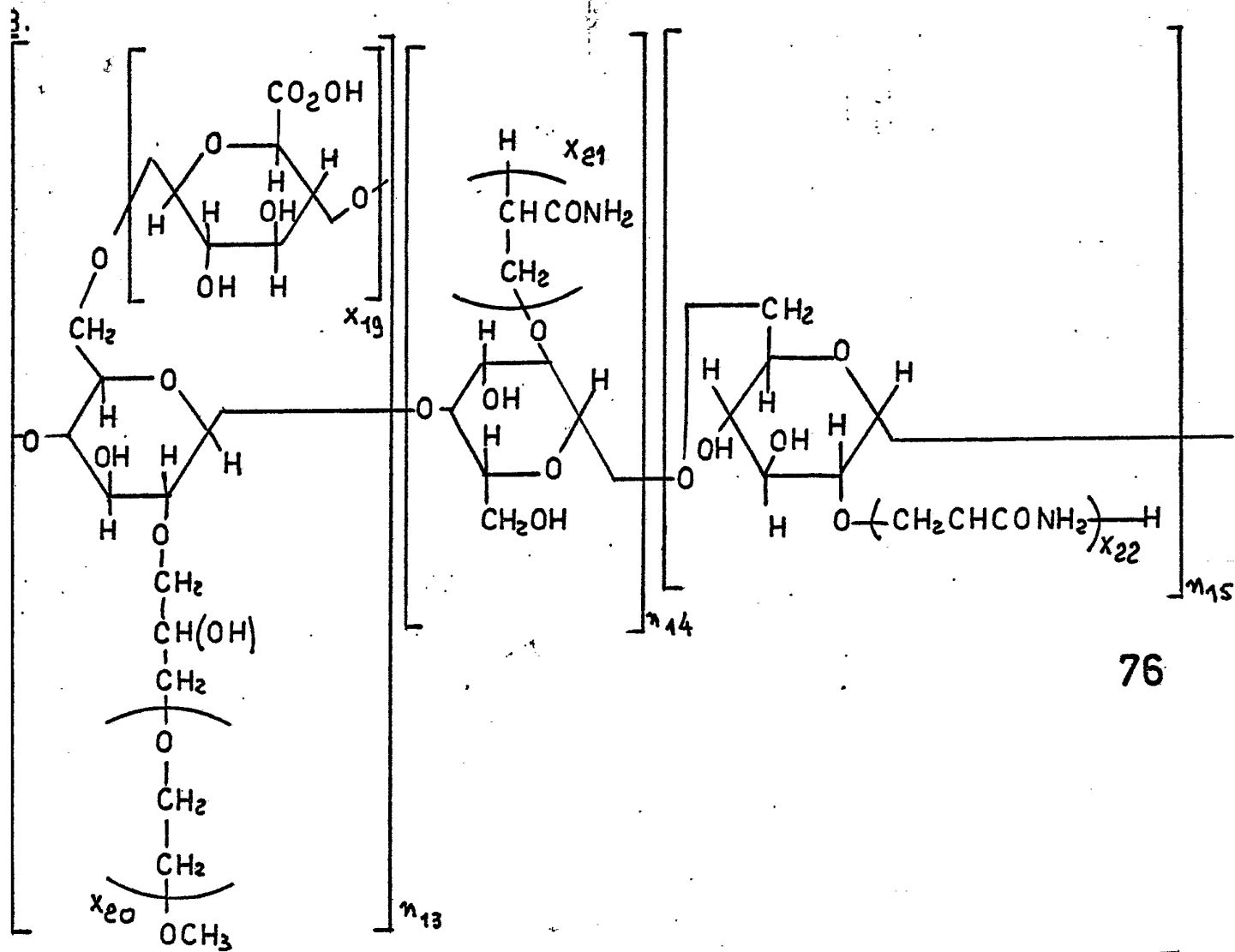


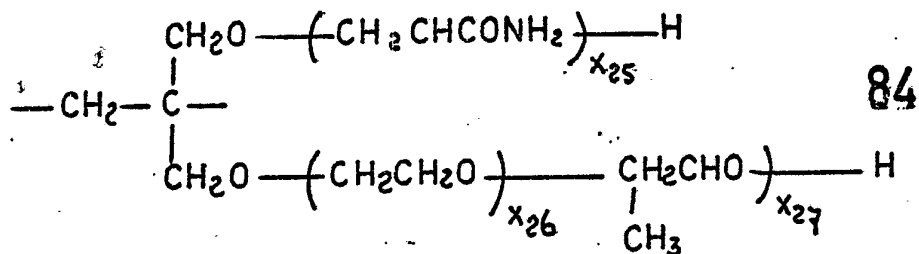
66

67

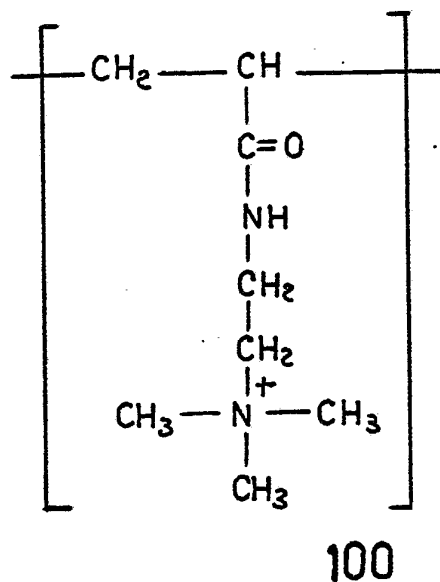
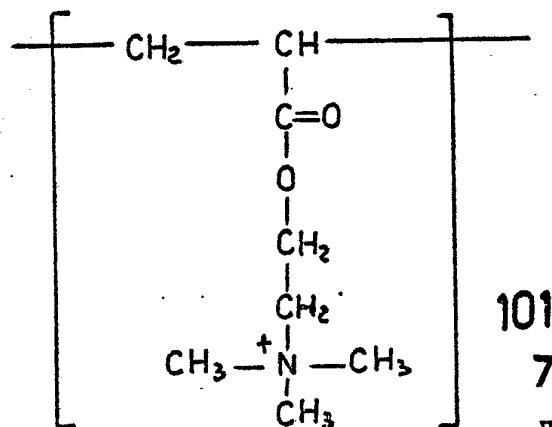
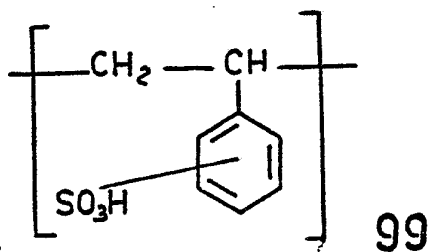
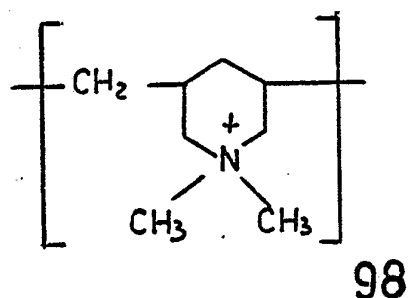
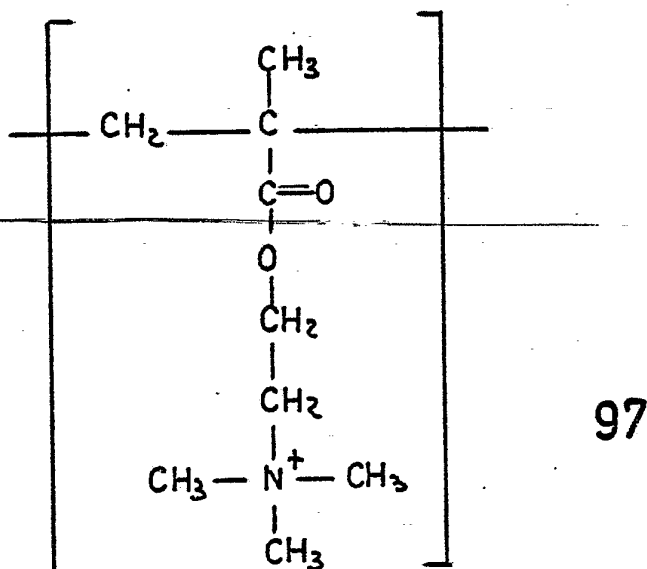
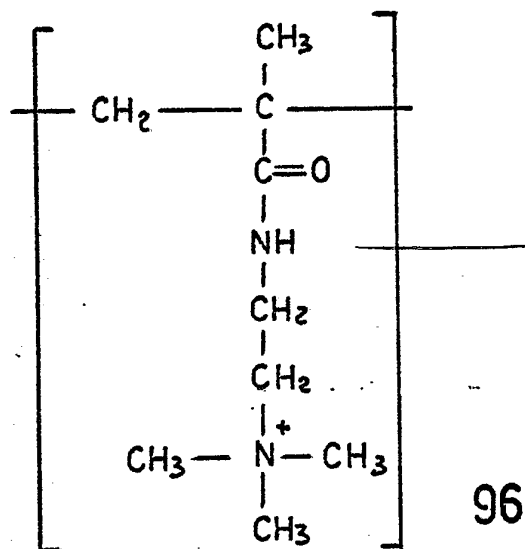
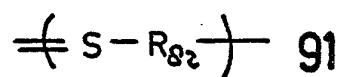
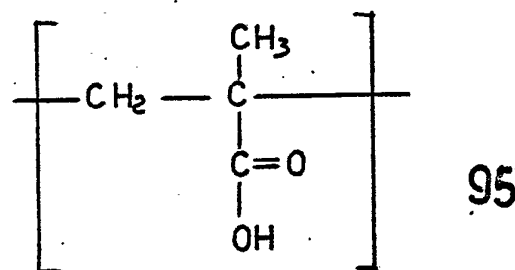
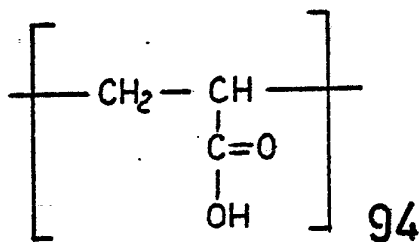
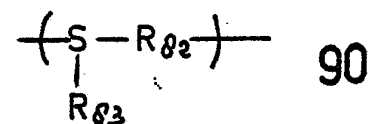
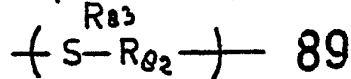
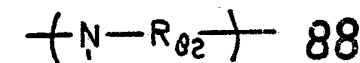
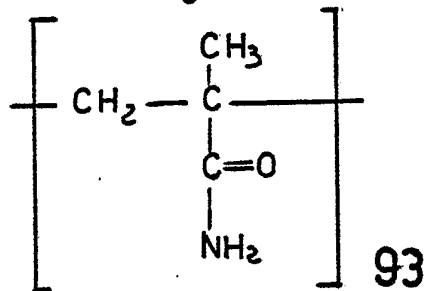
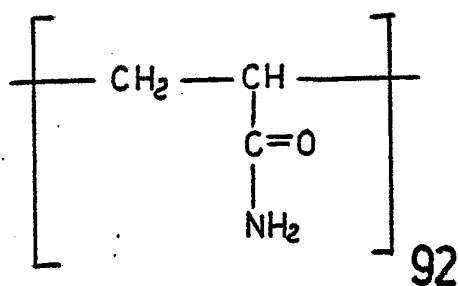
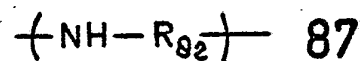
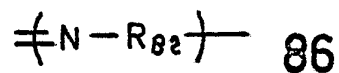
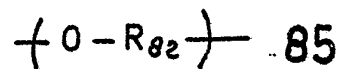
7904632



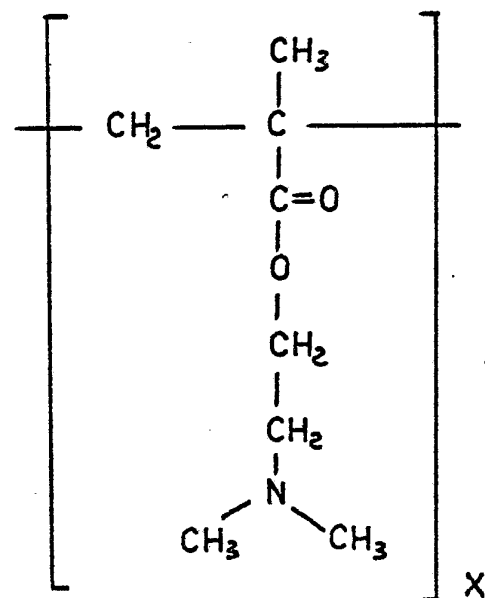
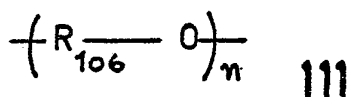
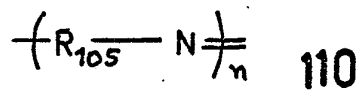
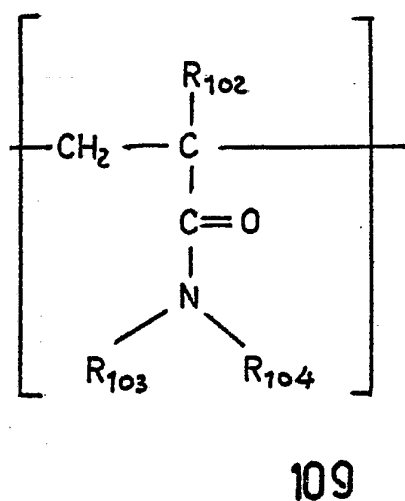
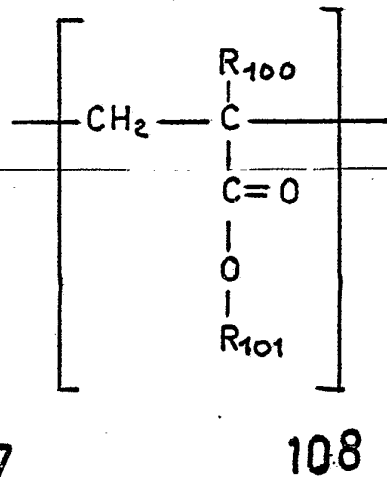
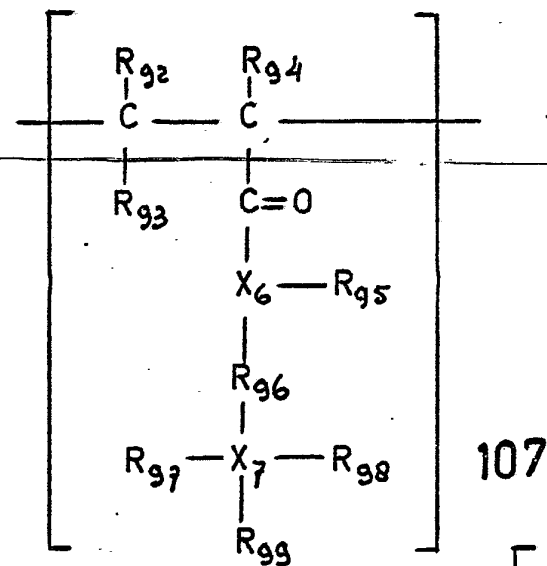
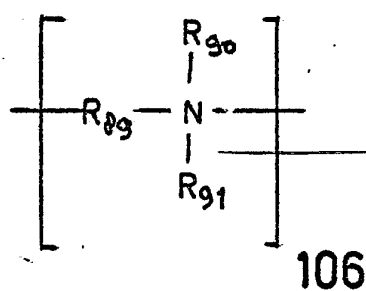
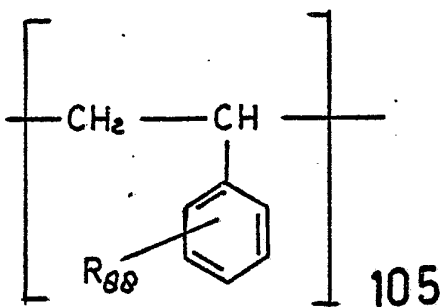
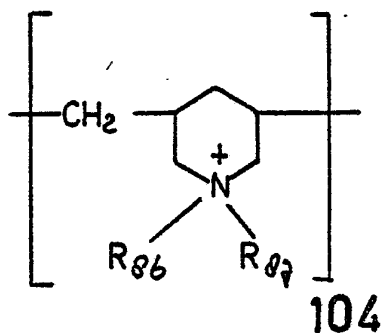
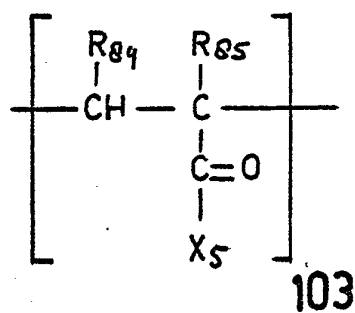
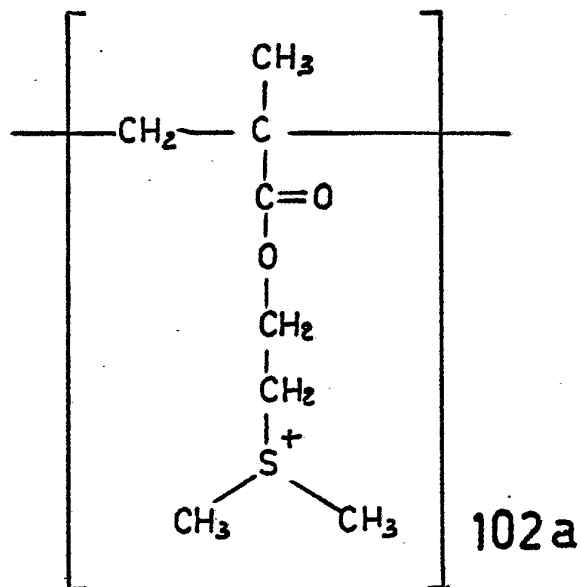
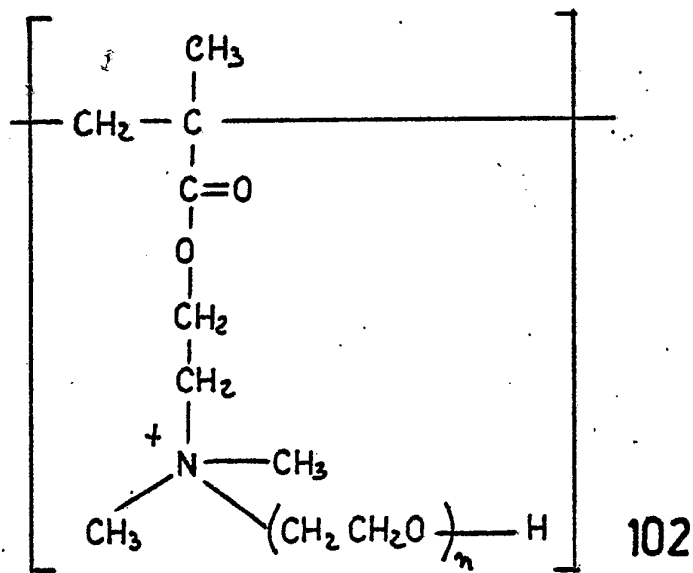


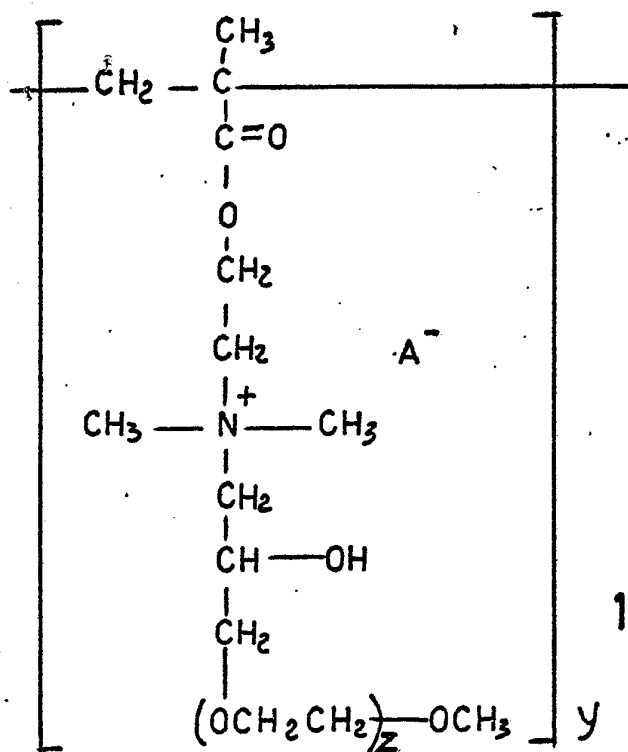


84

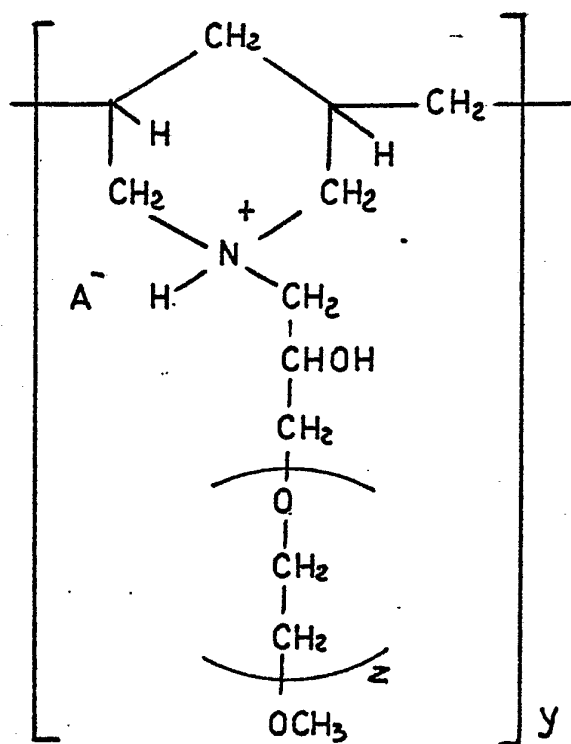
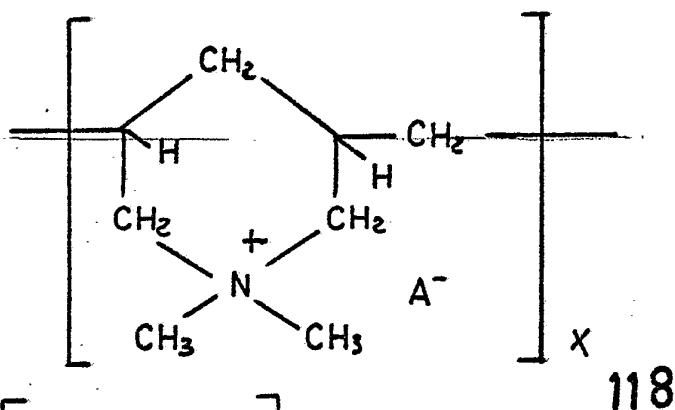
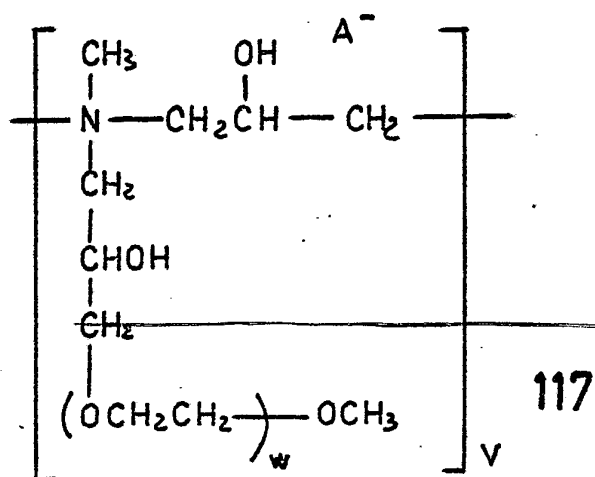
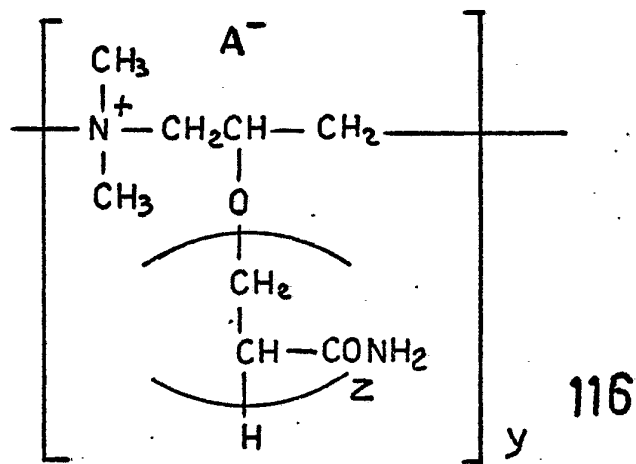
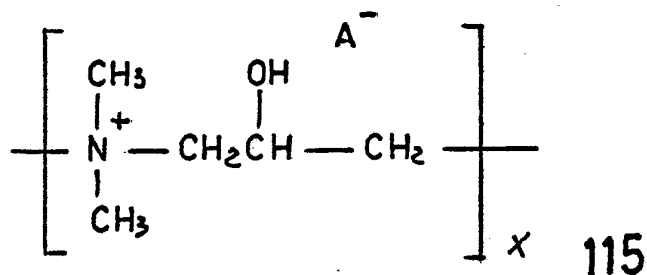
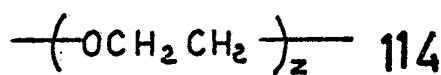


7904632

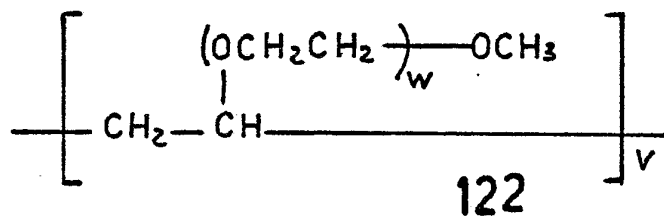
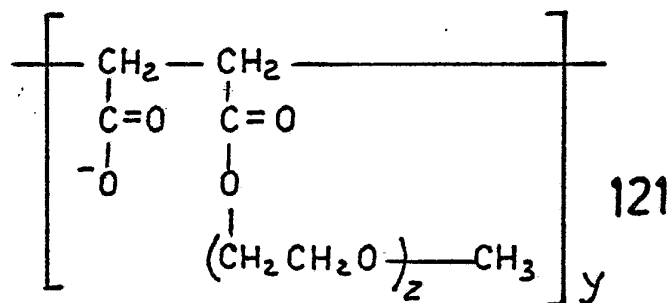
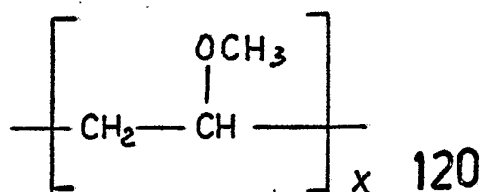


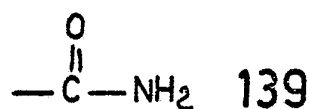
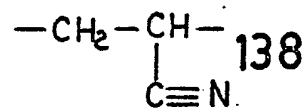
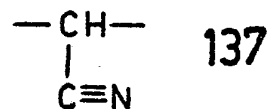
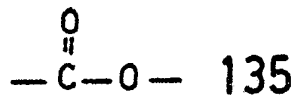
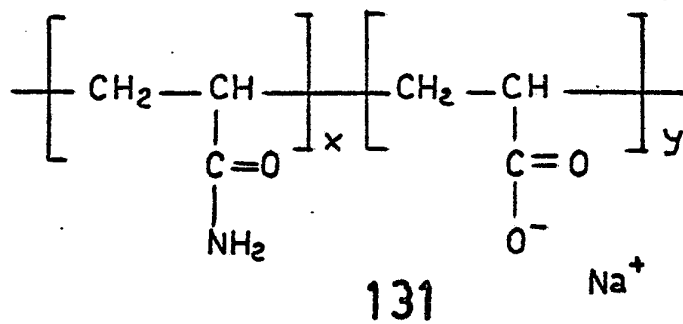
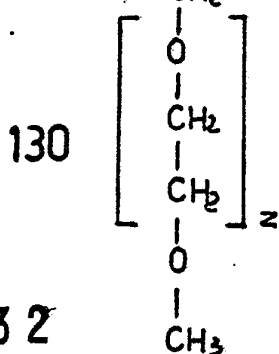
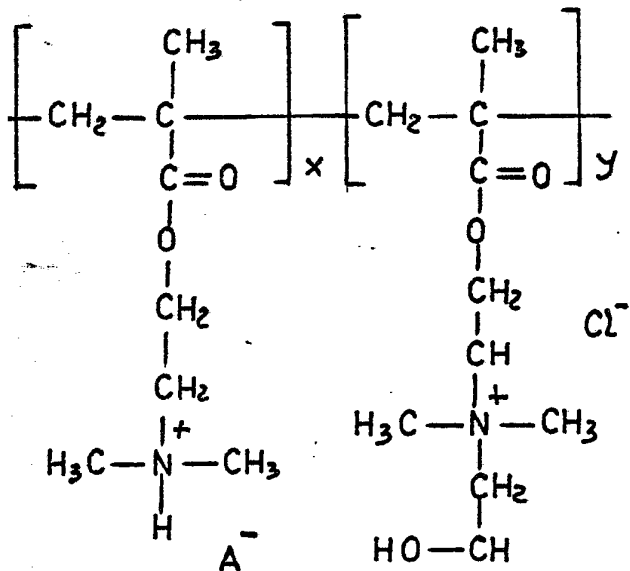
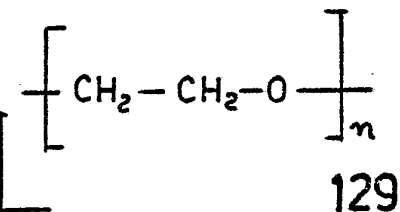
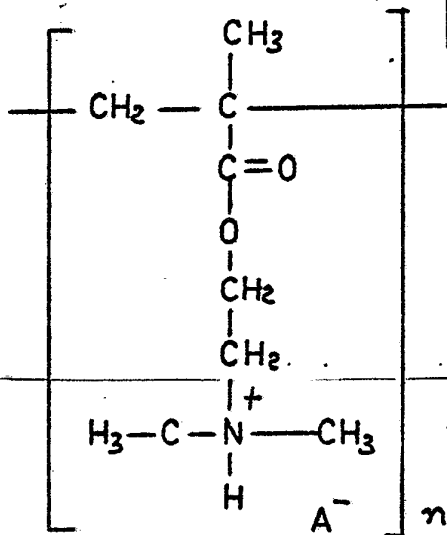
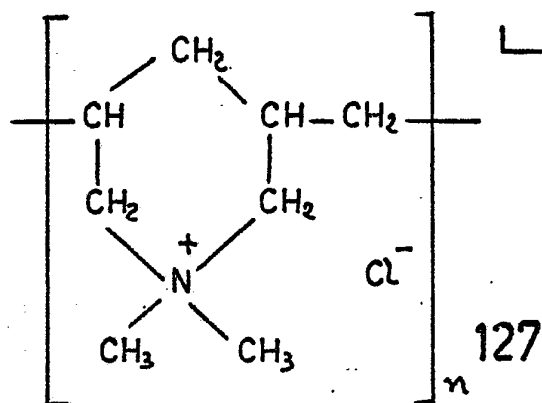
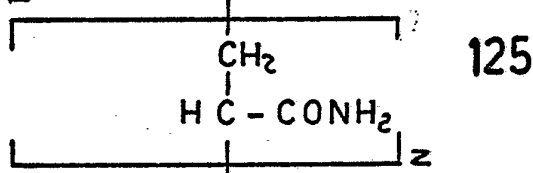
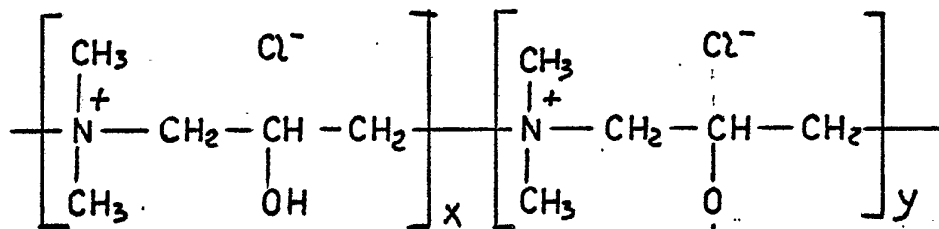
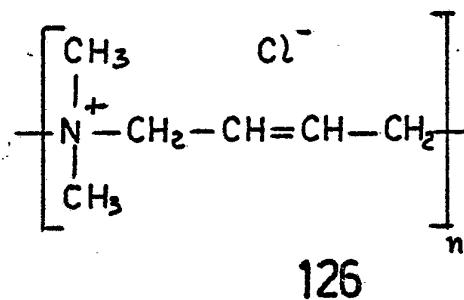
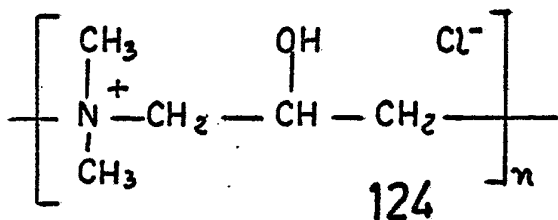
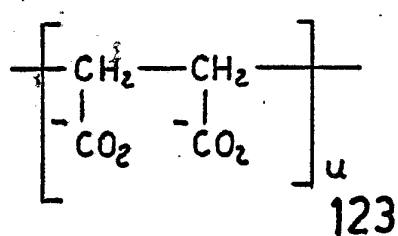


113

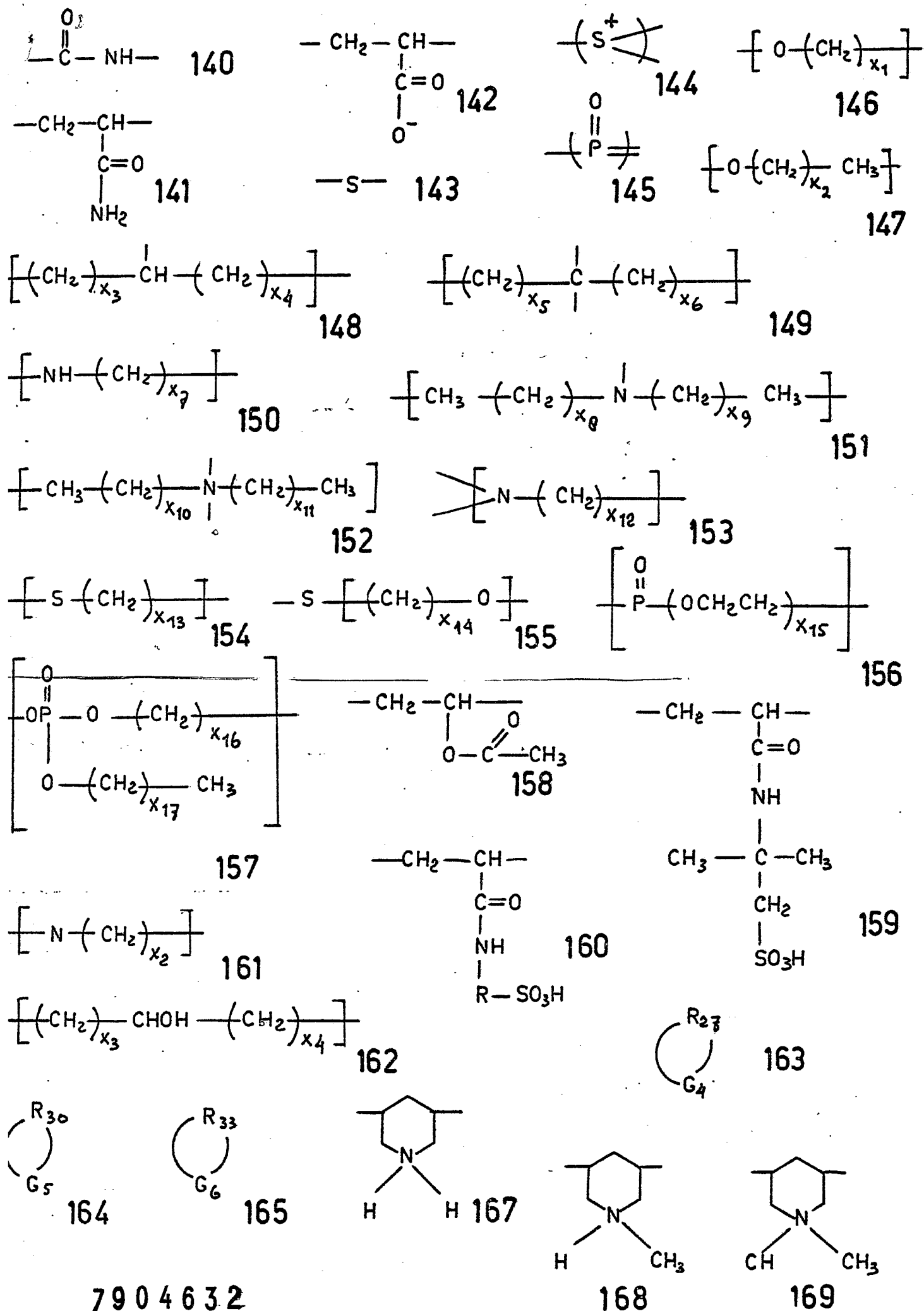


7904632 119

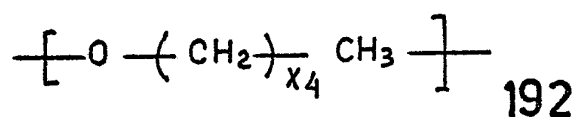
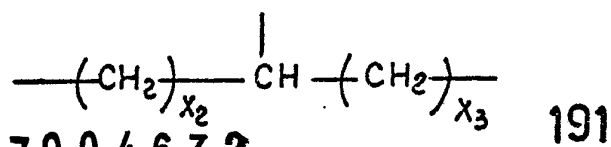
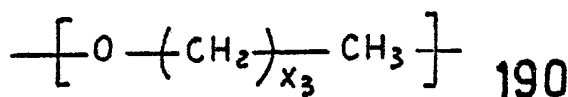
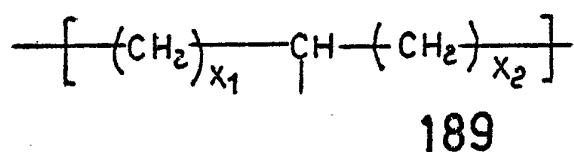
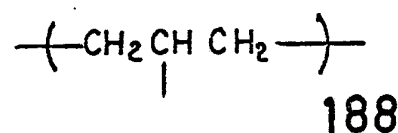
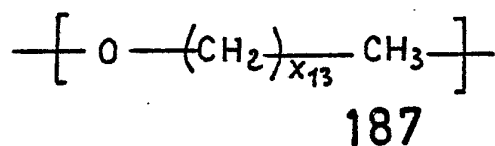
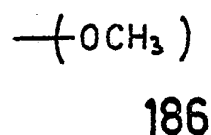
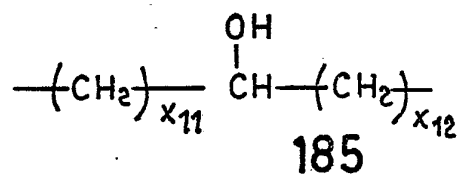
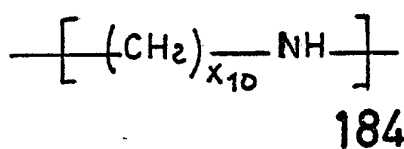
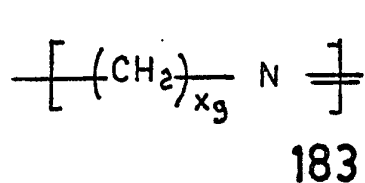
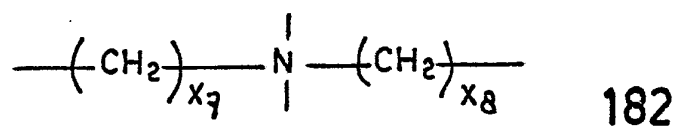
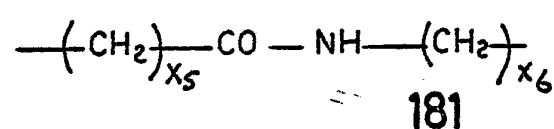
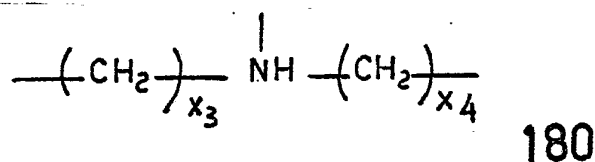
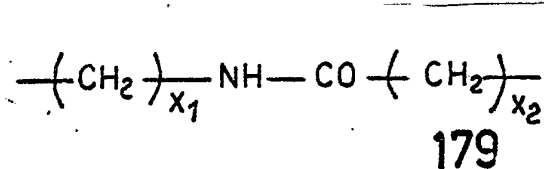
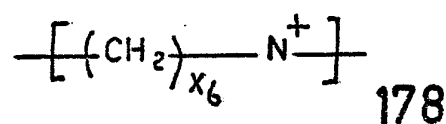
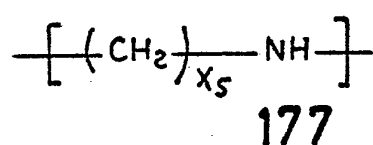
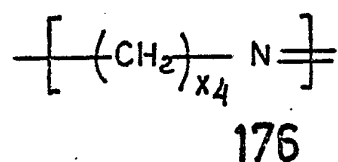
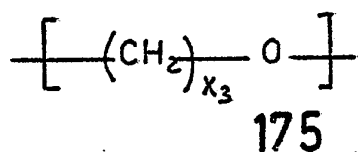
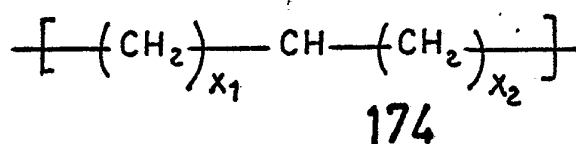
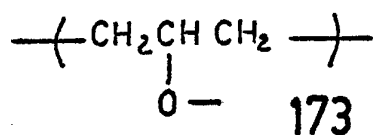
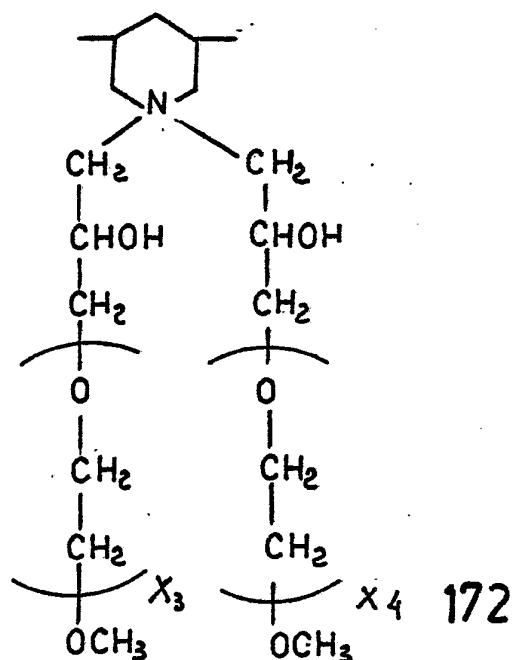
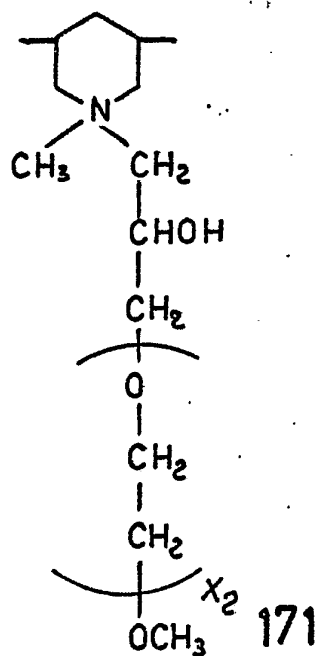
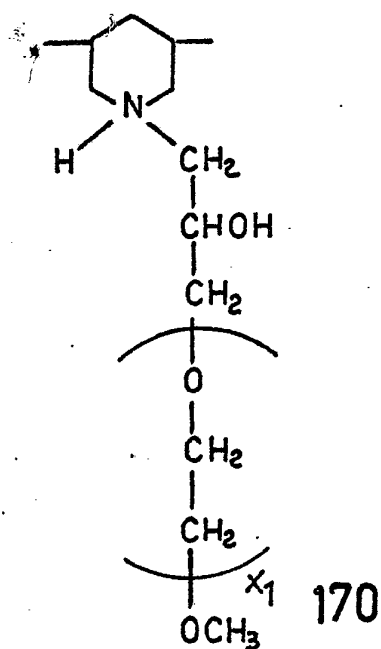


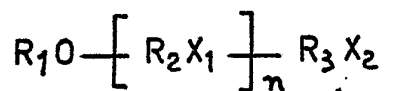
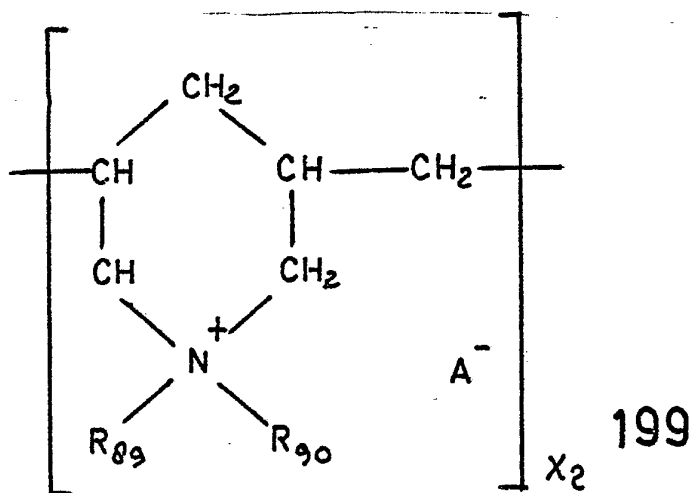
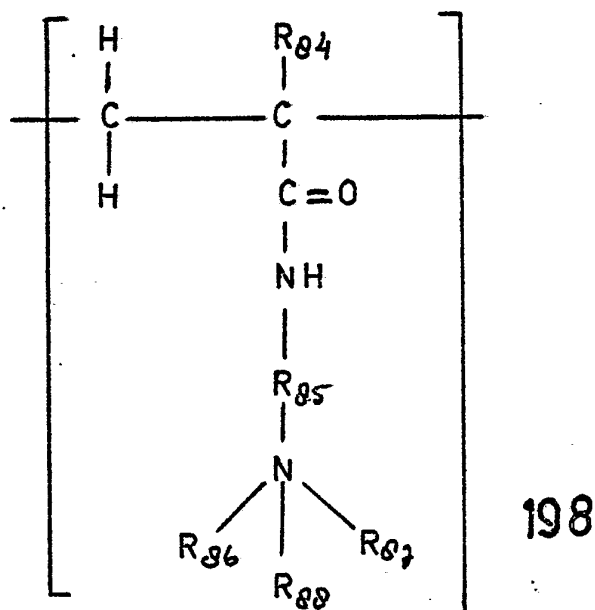
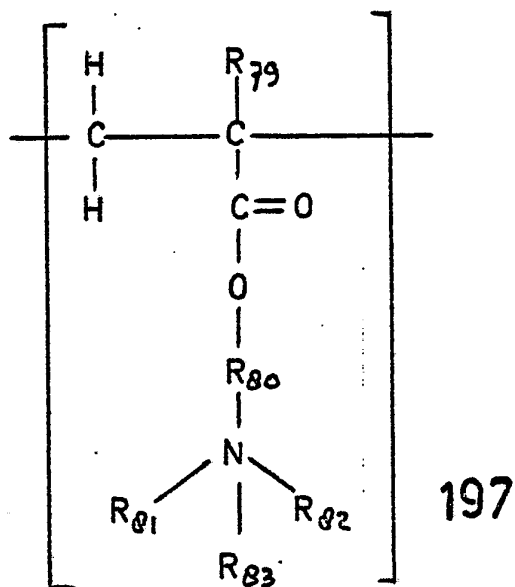
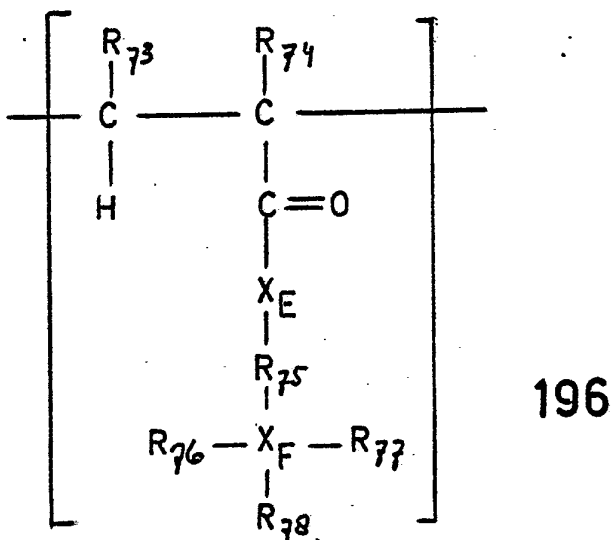
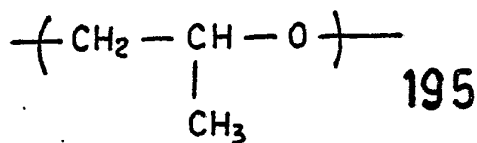
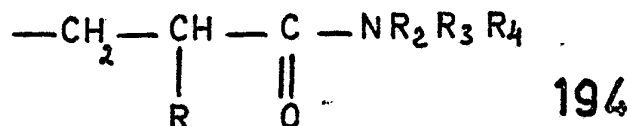
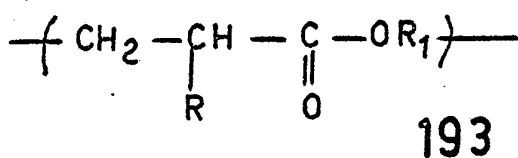


7904632

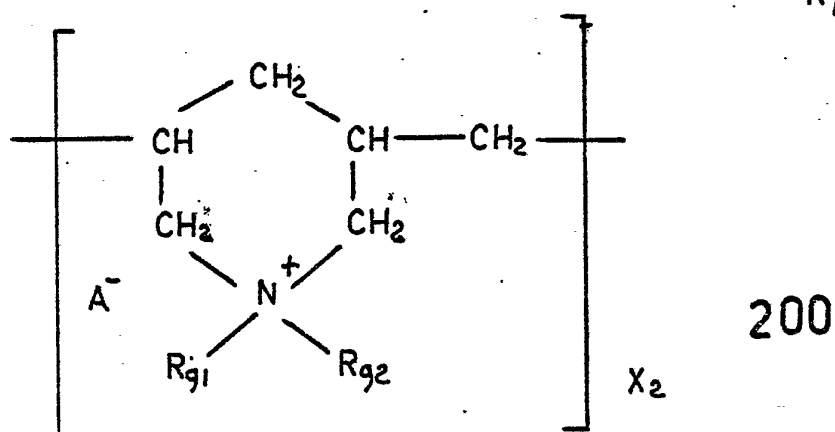


7904632





201



7904632