



Nederland

⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8201619**

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het vullen van een zone, die grenst aan een doordringbare formatie, die klei bevat.**
- ⑤1 Int.Cl³: E21B 33/13, C04B 31/30.
- 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. 8201619.
- ②2 Ingediend 19 april 1982.
- ③2 Voorrang vanaf 20 april 1981.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 255963 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 november 1982.

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

Werkwijze voor het vullen van een zone, die grenst aan een doordringbare formatie, die klei bevat.

De uitvinding heeft betrekking op verbeterde cementeersamenstellingen en de toepassing daarvan in cementeerwerk-
wijzen, in het bijzonder voor cementeren van olie en gas-
bronnen in onderaardse formaties. In het bijzonder heeft de
5 uitvinding betrekking op de toepassing van toevoegingen voor
verminderen van de permeabiliteitsschade, die wordt veroorzaakt
door vloeistof, die verloren wordt uit de cementeersamenstelling
en de onderaardse formatie binnendringt. Meer in het bijzonder
heeft de uitvinding betrekking op de toepassing van bepaalde
10 kationogene organische polymeren als kleistabilisatoren in
cementeersamenstellingen voor verminderen van de permeabiliteits-
schade, die wordt veroorzaakt door zwellen van de klei en
desintegreren van kleideeltjes en migratie als gevolg van
indringen in de formatie van vloeistof, afkomstig van de cemen-
15 teerbrij. Wanneer deze verloren vloeistof eenkationogeen
organisch polymeer bevat, dat werkt als kleistabilisator, wordt
zwellen van klei en desintegreren van kleideeltjes verhindert.
Dit voorkomt vermindering van de permeabiliteit van de formatie
en bij gevolg achteruitgang van de bronproductie.

20 Polymeersamenstellingen zijn lang toegepast
als toevoegingen aan cementeersamenstellingen voor verminderen
van waterverlies. De Amerikaanse octrooischriften 3.943.996
en 3.931.096 bijvoorbeeld beschrijven de toepassing van metha-
crylamidopropyltrimethylammoniumpolymeren voor de vermindering
25 van het vloeistofverlies uit waterige cementeerbrijen.
Het Amerikaans octrooischrift 2.614.998 beschrijft de toe-
passing van alkalimetaalzouten van gedeeltelijk gehydrolyseerde
acrylamidepolymeren en van polyacrylzuur als vloeistofverlies-
toevoegingen voor cementeersamenstellingen. De Amerikaanse
30 octrooischriften 3.491.049 en 3.511.314 beschrijven de toe-
passing van polyalkyleen-polyaminen, polyalkyleenimininen en
van de reactieproducten van deze polymeren met zure ver-

bindingen als vloeistofverliestoevoegingen voor waterige
cementeerbrijen. In het Amerikaanse octrooischrift 3.359.225
wordt de toepassing beschreven van polyvinylpyrrolidon voor
verhinderen van het afscheiden van vrij water uit cementeer-
5 brijen. Andere publicaties zijn de Amerikaanse octrooischriften
3.856.088, 4.012.327, 3.242.986, 3.271.307, 3.287.145,
3.500.929, 2.745.815, 3.878.895, 3.923.100, 3.254.719,
3.407.878, 3.979.304, 3.979.305, 3.998.773 en 4.024.918.

In de hiervoor be^{sproken} stand van de techniek
10 vermindert de vloeistofverliestoevoeging het vloeistofvolume,
dat verloren wordt uit de cementeerbrij aan de formatie, maar
elimineert vloeistofverlies niet volledig. Het binnendringen
van een formatie door water, dat vreemd is aan de formatie,
kan zwellen van klei en/of desintegratie van klei en migratie
15 van kleine deeltjes veroorzaken. Elk proces kan zwellen van
klei en/of desintegratie van klei en migratie van fijne
deeltjes veroorzaken; elk proces kan partieel of volledig
blokkeren van de capillaire stroomkanalen veroorzaken, waardoor
de koolwaterstofproduktie van een olie- of gas- dragende
20 formatie duidelijk wordt verminderd. In een artikel, getiteld
"Aqueous Polymers for Treating Clay in Oil and Gas Producing
Formations", SPE Paper No. 6008, gepresenteerd op de
51st Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans,
oktober 3-6, 1976 wordt gedetailleerd het mechanisme beschreven
25 van in klei veroorzaakte permeabiliteitsschade en de soorten
klei, die voorkomen in onderaardse formaties.

De stand van de techniek betreffende klei-
stabilisering wordt beschreven in de hier genoemde en besproken
publikaties. Andere publicaties zijn de volgende:

30	24. Amerikaanse octrooischriften	
	2.761.843	3.625.684
	2.801.984	3.660.431
	2.801.985	3.666.310
	2.940.729	3.738.437
35	3.334.689	3.741.307

- | | | |
|-----|--|-----------|
| | 3.382.924 | 3.827.495 |
| | 3.419.072 | 3.827.500 |
| | 3.422.890 | 3.833.718 |
| | 3.483.923 | 3.974.220 |
| 5 | 3.494.965 | 4.069.365 |
| | 3.578.781 | 4.073.763 |
| | 3.603.399 | 4.158.521 |
| 25. | Barkman, J.H.; Abrams, A.; Darley, H.C.H.; & Hill, H.J.; | |
| 10 | "An Oil Coating Process to Stabilize Clays in Fresh
Water Flooding Operations," SPE-4786, SPE of AIME
Symposium on Formation Damage Control, New Orleans, La.
feb. 7-8, 1974. | |
| 26. | Coppel, Claude E.; Jennings, Harley X.; & Reed, M.G.; | |
| 15 | "Field Results From Wells Treated with Hydroxy-Aluminium,"
JOURNAL OF PETROLEUM TECHNOLOGY (Sept. 1973) blz. 1108-
1112. | |
| 27. | Graham, John W.; Monaghan, P.H.; & Osoba, J.S.; "Influence
of Propping Sand Wettability on Productivity of
Hydraulically Fractured Oil Wells," PETROLEUM
TRANSACTIONS, AIME, Vol. 216 (1959). | |
| 20 | | |
| 28. | 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. | |
| 25 | 29. Hower, Wayne F.; "Adsorption of Surfactants on Mont-
morillonite," CLAYS AND CLAY MINERALS, Pergamon Press
(1970) Vol. 18, blz. 97-105. | |
| 30. | Hoover, M.F., & Butler, G.B.; "Recent Advances in Ion-
Containing Polymers," J. POLYMER SCI, Symposium No. 45,
1-37 (1974). | |
| 30 | | |
| 31. | Jackson, Kern C.; TEXTBOOK OF LITHOLOGY, McGraw-Hill
Book Company (1970) (Library of Congress Catalogue Card
No. 72-95810) blz. 95-103. | |
| 32. | Theng, B.K.G.; THE CHEMISTRY OF CLAY-ORGANIC REACTIONS,
John Wiley & Sons (1974) (Library of Congress Catalog
Card No. 74-12524) blz. 1-16. | |
| 35 | | |

33. 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- okt. 2, 1968).
- 5 34. Milchem Incorporated, "Milchem's SHALE-TROL. Sticky Shale Can't Stop You Anymore," DF-5-75 1M.
35. Chemergy Corporation, "Maintain Maximum Production With PermaFIX and PermaFLO Treatments for CLAY/FINE and SAND CONTROL."
- 10 36. Williams, L.H. and Underdown, D.R.; "New Polymer Offers Permanent Clay Stabilization Treatment," SPE Paper No. 8797 presented at the SPE of AIME Fourth Symposium on Formation Damage Control, Bakersfield, Ca., jan. 28-29, 1980.
- 15 37. Young, B.M.; McLaughlin, H.C.; and Borchardt, J.K., "Clay Stabilization Agents - Their Effectiveness in High Temperature Steam," J. Petroleum Technology, 32, 2121 (1980).

De toepassing van kationogene organische polymeren als kleistabilisatoren is beschreven in de stand van de techniek. In SPE 6008 wordt een toepassing beschreven van kationogene organische polymere kleistabilisatoren in verdichten van grind, hydraulisch breken, aanzuren, consolideren van zand en perforatiebewerkingen alsook in produktiebronnen voor het begin van de waterproduktie, waterinjectiebronnen en in lucht of gas en nevel of schuimboren en in chemisch aangieten.

20 Het Amerikaans octrooischrift 4.158.521 beschrijft de toepassing van dimethylamine - epichloorhydriencopolymeren voor perforatie en bronstimuleerbewerkingen. In J.Petroleum Technology, 32, 2121 (1980) wordt de toepassing beschreven van kationogene organische polymere kleistabilisatoren in stoominjectiebronnen.

25 30

In hiervoor vermelde publicatie 32 wordt vermeld, dat klei bestaat uit kristallijne mineralen met een laag structuur, bestaande uit vellen verknoopt siliciumdioxide $\text{Si}(\text{O},\text{OH})_4$ tetrahedra met die van verknoopte $\text{M}_{2-3}(\text{OH})_6$ octahedra,

35

waarin M ofwel een divalent (bijvoorbeeld Mg^{+2} , Ca^{2+} , enz.)
 of een trivalent (bijvoorbeeld Al^{3+}) metaalkation is. Condensa-
 tie in een 1:1 verhouding doet de diforische klei ontstaan,
 zoals kaoliniet met een algemene laag formule: $M_{2-3}Si_2O_5(OH)_4$.
 5 Condensatie in een 2:1 verhouding doet de trimorfische klei
 ontstaan, zoals smectiet met een algemene laagformule
 $M_{2-3}Si_4O_{10}(OH)_2$.

Typisch wordt portlandcement bereid uit 2 delen
 gemalen kalksteen en/of oesterschelpen en/of mergel plus 1 deel
 10 gepoederde klei en/of leisteen en ijzererts. De in geharde
 portlandcement aanwezige verbindingen worden hierna vermeld:

	verbinding	formule	standaard aanduiding
	tricalciumaluminaat	$3CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A
15	tricalciumsilicaat	$3CaO \cdot SiO_2$	C_3S
	B-dicalciumsilicaat	$2CaO \cdot SiO_2$	C_2S
	tetracalcium alumino- ferriet	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	C_4AF

Deze tabel is overgenomen uit ASTM Standards,
 20 deel III, American Society for Testing Materials, Philadelphia,
 Pa. (1970).

De samenstellingen en eigenschappen van API
 klassen van Portlandcement zijn hierna vermeld:

		<u>verbindingen (percentage)</u>				
25	API klasse	C ₂ A	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Wagner fijnheid (cm ² /g)
	A	53	24	8+	8	1.600 tot 1.800
	B	47	32	5-	12	1.600 tot 1.800
	C	58	16	8	8	1.800 tot 2.200
30	D & E	26	54	2	12	1.200 tot 1.500
	G & H	50	30	5	12	1.600 tot 1.800

Deze tabel is overgenomen uit "Specifications for
 Oil-Well Cements and Cement Additives," API Standards 10A, 19^e
 uitgave, API, New York (1974).

35 Beide typen klei en cementen bevatten silicium-
 dioxyde en aluminiumoxydeminerale. In SPE Paper No. 6008 wordt

vermeld, dat wanneer een kationogeen organisch polymeer wordt blootgesteld aan een klei-oppervlak, heeft behandeling van of adsorptie op de klei praktisch ogenblikkelijk plaats. In het artikel wordt eveneens benadrukt, dat de kationogene organische polymeerbehandelingsoplossing helder moet zijn, dat wil zeggen geen gesuspendeerde vaste stoffen moet bevatten, die het kationogene polymeer zouden absorberen.

Het is daarom verrassend, dat wanneer een cementeersamenstelling wordt gehydrateerd met een oplossing, die minder dan 1 % (berekend op het gewicht van het droge cement) kationogene organische polymeer kleistabilisator bevat, de concentratie van de kleistabilisator in het filtraat of de vloeistof, die uit de cementbrij in een formatie verloren gaat, voldoende is voor stabiliseren van de door deze vloeistof-samengetrokken klei, waardoor permeabiliteitsschade aan de formatie wordt voorkomen en bij gevolg verlies aan koolwaterstof-productie of onwerkzaamheid van de bron; of met andere woorden, een belangrijke hoeveelheid van het kationogene polymeer wordt niet geadsorbeerd door de cementeer vaste stoffen en een voldoende concentratie kationogeen polymeer blijft in de waterfase van de brij, die afgescheiden wordt voor effectief behandelen van klei in een aangrenzende formatie of aardlaag.

De kationogene organische polymeer kleistabilisator is verenigbaar met enkele vloeistofverliestoevoegingen, vertragers, versnellers en andere toevoegingen, die vaak in cementeerbrijen worden toegepast. Verenigbaarheid van het kationogeen organisch polymeer met elke toevoeging moet echter afzonderlijk worden vastgesteld. Het kationogene organische polymeer zal normaal onverenigbaar zijn met toevoegingen, die anionogene groepen bevatten, zoals in nagenoeg gehydrolyseerde polyacrylamiden of polyacrylzuur, toegepast voor verminderen van het vloeistofverlies uit de brij naar aangrenzende permeabele zones of lignosulfonaten, die vaak gebruikt worden voor vertragen van het harden van cement.

De klasse van kationogene polymeren, die wordt

toegepast voor de mengsels volgens de uitvinding, bevat organische, in water oplosbare polymeren met het kationogene radicaal, groep of atoom, wat een stikstof, fosfor of zwavelatoom is, opgenomen in de polymeerketen, in een hangend deel van de keten
5 of een hangende vertakkingsketen met andere radicalen, atomen of groepen, gebonden of geassocieerd om het atoom kationogeen te maken. Het kationogene polymeer heeft bij voorkeur tenminste één kationogeen atoom voor elke recurente monomere of polymere eenheid; de concentratie van kationogene atomen kan echter lager
10 zijn. De polymeereenheden, die kationogene atomen bevatten, kunnen willekeurig gescheiden zijn door hetzelfde type polymeereenheid, waarin het corresponderende atoom niet kationogeen is, of door verschillende polymeereenheden. Dat wil zeggen, dat het stikstof, fosfor of zwavelatoom niet kationogeen kan zijn in
15 bepaalde polymeereenheden en het kationogene polymeer kan copolymeer kan zijn met meer dan één type of vele typen polymeereenheden, die gebonden zijn in een willekeurig patroon, in blokken met regelmatig of willekeurig patroon of in enkele
20 regelmatige patronen door de gehele polymeerketen heen. Deze copolymeren bevatten typisch twee of meer, bijvoorbeeld ongeveer 2-6, verschillende typen polymeereenheden. Ze kunnen worden bereid door aanvangspolymerisatie van mengsels van monomere eenheden, mengsels van prepolymeren molekulen of mengsels van
25 deze. Ook copolymeren kunnen worden bereid door modificatie van, substitutie op of reactie tussen verenigbare substituenten en bepaalde polymeereenheden, nadat de polymeerketen is gevormd. De hiervoor beschreven klasse van kationogene polymeren zal hierna worden aangeduid als lineaire organische kationogene polymeren.

30 In de werkwijze van vullen, afsluiten of cemen-
teren van deze uitvinding is het organische poly kationogene polymeer normaal in water oplosbaar en kan op iedere gebruikelijke manier aan de cementbrij worden toegevoegd. Het organische
35 polymeer kan gesproeid worden op of droog gemengd worden met droog cement voor, met of na andere droge ingrediënten. Het

organische polymeer kan worden toegevoegd als een droog deeltjes-
vormig materiaal, dat wordt gewoonlijk toegepast als een waterig
concentraat. Wanneer het aan het droge cement wordt toegevoegd
als een waterig concentraat of concentraat in een ander oplos-
5 middel, moet het gespreid worden op of volledig gemengd worden
met de droge ingrediënten en de hoeveelheid van toegevoegd
water moet een laag zijn voor verhinderen van voortijdig
hydrateren of reageren van het cement. Het organisch polymeer
kan ook gemengd worden met alleen water, gebruikt voor maken
10 van de cementbrij of met andere toevoegingen. Het polymeer
kan ook aan de cementbrij worden toegevoegd, nadat deze is
gemengd.

Het organisch polymeer wordt bij voorkeur
in de cementeerbrij toegepast in concentraties van ongeveer
15 0,1 - 20 gew.% van het droge cement. De concentratie is bij
voorkeur tenminste 1,0 gew.% van het droge cement, maar kan
hoger zijn. De maximumconcentratie wordt enkel bepaald door
economische overwegingen en de gewenste mate van stabilisering
van de klei. De concentratie van organisch polymeer in het
20 cementbrijfiltraat moet tenminste ongeveer 0,1 gew.% van het
filtraat zijn. Deze concentratie wordt bepaald door de
aanvangsconcentratie van het polymeer in de brij en de
hoeveelheid, geabsorbeerd door het cement of andere aanwezige
materialen. De bovengenoemde hoeveelheid van tenminste
25 ongeveer 0,1 gew.% polymeer van het filtraat, verloren uit de
brij, wordt beschouwd als een effectieve hoeveelheid organisch
polymeer in de vloeistof voor behandelen van een aangrenzende,
kleibevattende formatie. Deze minimumconcentratie van organisch
polymeer in het filtraat komt in het algemeen overeen met een
30 minimumconcentratie in de waterige cementeerbrij van ongeveer
tenminste 0,3 of meer gew.% van de waterfase van de cementeerbrij.
Deze concentratie omvat niet organisch polymeer, dat irrisersibel
reageert met anionogene vaste stof of toevoegingen in de brij
en is niet langer beschikbaar, gedispergeerd in de waterige
35 vloeistof of filtraat, voor behandelen van klei in aangrenzende

formaties. Effectief kleibehandelingsvermogen wordt beschouwd te zijn een behandeling of behandelingsconcentratie, die een vermindering in permeabiliteit verhindert van een kleibevattende formatie, die onderworpen is aan stromingsproeven onder toepassing van pekkel en/of vers water, in het bijzonder na behandelen met een aanzuurvloei-stof. Dat wil zeggen, dat effectieve klei-stabilisering bepaald moet worden als weerstand tegen stromen of vermindering in permeabiliteit onder dynamische omstandigheden en niet enkel door uitvlokproeven, omdat vele toevoegingen gebruikt kunnen worden voor uitvlokken van klei, maar geen effectieve kleistabilisatoren zijn.

Het cement, waarin de organische polykationogene polymeren volgens de uitvinding gebruikt kunnen worden, zijn in het algemeen anorganische cementen, zoals portland, silicaat, aluminaat, mengsels daarvan en dergelijke cementen. Een geprefereerde klasse cement bevat een significante hoeveelheid portland cement, welke klasse hier aangeduid zal worden als cement of portland cement. Een belangrijke hoeveelheid als hier gedefinieerd is ongeveer 25 of meer gew.% vaste stoffen of gedefinieerde fase en grootste deel is ongeveer 50 of meer gew.% vaste stoffen of de gedefinieerde fase. Deze klassen vaste stoffen of fasen omvatten niet inerte of betrekkelijk inerte toevoegingen, zoals siliciumdioxide, zand, perliet, vliegas, vermiculiet, gel, klei zoals bentoniet, montmorilloniet en dergelijke. In enkele gevallen kunnen dergelijke toevoegingen echter toegepast worden in combinatie met andere ingrediënten voor vormen van een aanvullend cementsysteem, bijvoorbeeld kunnen vliegas of andere bronnen van siliciumdioxide en/of aluminiumoxyde gebruikt worden met kalk voor vormen van een pozzolan cement. Bovendien zouden kleitypen en anionogene toevoegingen kunnen interfereren met het organisch kationogeen polymeer, wat een speciale behandeling of overmaat organisch polymeer eist.

Een geprefereerde klasse van kationogene polymeren bevat één of meer recurren-te polymeereenheden, die onafhankelijk worden gedefinieerd door en aanzienlijke hoeveelheden

bevatten van de recurrente polymeereenheden met de formule 1 van het formuleblad, waarin R^1 een alifatische, cycloalifatische of aromatische rest is met 2-40 koolstofatomen of een waterstofrest. R^2 , R^3 en R^4 onafhankelijk radicalen zijn, gedefinieerd als R^1 en met 0-6 koolstofatomen en ook 0-2 heteroatomen of resten, gedefinieerd als zuurstof of stikstof. Z is een kation, onafhankelijk gekozen uit stikstof, fosfor of zwavel. X is een anion, zoals een halogenide, nitraat, sulfaat, bisulfaat, carbonaat, hydroxyde, boraat, oxyde, azide, cyanide of fosfaat voor neutraliseren van de lading van de kationen; m is een geheel getal, dat met de valentie van X, voldoende is voor neutraliseren van de kationogene ladingen van de polymeereenheden; en n is een geheel getal, gelijk aan het aantal monomeer of polymeereenheden, die nodig zijn voor verkrijgen van een molekuulgewicht in het traject van ongeveer 400-6.000.000. Het aantal en de rangschikking van de groepen R en heteroatomen zijn zodanig, dat de chemische structuur en valenties een stabiel polymeer geven. Wanneer bijvoorbeeld R^1 cycloalifatische is, kunnen Z en alle of een deel van de andere R resten al dan niet in de polymeerketen zijn. Wanneer Z zwavel is, kan één van de resten R niet aanwezig zijn of twee of meer van de resten R kunnen beschouwd worden als zijn gecombineerd.

De R of koolwaterstofresten kunnen lineaire, vertakte of cycloalifatische resten, aromatische resten, een onverzadigde koolwaterstofrest zijn en substituentresten bevatten, zoals carbonyl, carboxyl, ester, halogenide, azo, amino, cyano, ether, mercapto, sulfonyl, nitro, keto en dergelijke. De resten R kunnen ook mono of divalent zijn en verschillende verbindings of eindstandige valenties hebben.

Zoals aangegeven in formule 1, zijn de bindingen, die de recurrente polymeereenheden in de keten verbinden, onbepaald. Deze bindingen kunnen verbonden zijn door een enkele R groep of door twee verschillende R groepen en wanneer de groepen R verbonden zijn in een cyclische structuur, kunnen de bindingen beschouwd worden als te verbinden door alle groepen R

in de recurrente polymeereenheid.

Een geprefereerde klasse van polymeren heeft alle of een grootste hoeveelheid van de willekeurige, regelmatige of blokrecurrente polymeereenheden of combinatie
5 daarvan, onafhankelijk gedefinieerd door de formule 2 van het formuleblad, waarin R^1 een divalente lineaire of vertakte alkeengroep is met 2-40 koolstofatomen, bij voorkeur 2-12 koolstofatomen; R^3 waterstof of een lineaire of vertakte alkyl-
10 groep met 1-6 koolstofatomen en bij voorkeur 1-3 koolstofatomen is; R^4 een rest is, op dezelfde wijze gedefinieerd als R^3 , maar die verschillend van R^3 kan zijn; en Z, m, en n als hiervoor gedefinieerd zijn.

Een andere geprefereerde klasse van kationogene polymeren heeft een belangrijke hoeveelheid van de polymeer
15 recurrente eenheden, die onafhankelijk gedefinieerd zijn door één of meer vormen van de formule 3 van het formuleblad, waarin R^1 alkyleen, onverzadigd alkyleen, gesubstitueerd alkyleen of gesubstitueerd onverzadigd alkyleen is, die een cyclische koolwaterstofstructuur vormt, die het hiervoor gedefinieerde
20 kation Z bevat en 0-3 heteroatomen. De heterocyclische koolwaterstofring kan alifatisch, olefinisch, aromatisch of combinaties daarvan zijn, afhankelijk van de mate van onverzadiging en de substituenten. De substituenten kunnen alkyl, alkenyl, alkynyl of aryl zijn en 0-6 substituentgroepen bevatten,
25 als hiervoor gedefinieerd. Heteroatomen omvatten fosfor of zwavel in reguliere covalente, onium of geoxydeerde toestand, zoals fosfaat of sulfon. Ze omvatten ook stikstof, zuurstof, hydroxyl, carbonyl of covalent halogeen, maar ze zijn niet
30 direkt gebonden aan Z. R^3 en R^4 zijn onafhankelijk gedefinieerd als hiervoor en bij voorkeur bevat elke R onafhankelijk 1-6 koolstofatomen en 0-2 heterogroepen, zoals zuurstof of stikstof. Z, n en X_m^- zijn onafhankelijk als hiervoor gedefinieerd.

Een andere geprefereerde klasse van kationogene polymeren heeft een belangrijk gedeelte van de polymeer recurrente
35 eenheden, onafhankelijk gedefinieerd door één of meer vormen

van de formule 4 van het formuleblad, waarin R^1 is alkyleen, alkenyleen, alkinyleen, aryleen of combinaties daarvan in lineaire of vertakte configuratie. R^1 kan 2-40 koolstofatomen, 0-3 heteroatomen of groepen 0-10 substituenten als hiervoor
5 gedefinieerd bevatten. R^2 , R^3 en R^4 zijn onafhankelijk gedefinieerd als waterstof of alkyl, alkenyl, aryl of combinaties daarvan, met 1-40 koolstofatomen, 0-3 heteroatomen of groepen en 0-10 substituenten als hier gedefinieerd, met dien
10 verstande, dat ze niet in de polymeerketen zijn. De hangende binding of R^1 tot Z kan variëren van een simpele direkte binding tot een vertakking met enkele atomen tussen Z en de polymeerketen, inclusief heteroatomen, met dien verstande, dat een heteroatoom of groep niet direkt gebonden is aan Z, X, m en n zijn als hiervoor gedefinieerd.

15 Voorbeelden van de kationogene polymeren omvattende polymeren en copolymeren, die belangrijke hoeveelheden van de hier toegelichte polymeereenheden bevatten.

De organische polykationogene polymeren volgens de uitvinding kunnen algemeen beschouwd worden als kwaternaire
20 polymeren met stikstof of fosfor als het kwaternaire of kationogene atoom met een alifatische, cycloalifatische of aromatische keten. Trivalent of tertiair zwavel kan aanwezig zijn voor het kwaternaire stikstof of fosfor in de polymeren. De verhouding kationogeen atoom/koolstofatoom is bij voorkeur
25 ongeveer 1:2 tot 1:36 en het molekulgewicht is boven ongeveer 400 en bij voorkeur boven ongeveer 30.000. Het organische polykationogene polymeer is polair en daarom in het algemeen oplosbaar in polaire oplosmiddelen of drager van die stoffen, zoals een waterig medium.

30 Geprefereerde organische polykationogene polymeren volgens de uitvinding kunnen gekarakteriseerd en geïllustreerd worden door de formule 5 van het formuleblad en de volgende voorbeelden, waarin

35 R_1 een organische alifatische, cycloalifatische of aromatische rest is met 2-40 koolstofatomen of een water-

stofrest en wanneer R_1 cycloalifatisch is, kunnen Z , R_2 , R_3 of R_4 in de ring zijn; R_2 , R_3 en R_4 zijn organische resten, onafhankelijk gedefinieerd als R_1 met 0-6 koolstofatomen en 0-2 zuurstof of stikstofatomen; wanneer R_1 cycloalifatisch is, kan dit al dan niet in de organische polykationogene polymeer-

5 keten zijn; wanneer Z zwavel is, is R_4 niet aanwezig;

Z is een kation, zoals die afgeleid van stikstof, fosfor of zwavel;

X is een anion zoals halogenide, nitraat, sulfaat, bisulfaat, carbonaat, hydroxyde, boraat, oxyde, azide, cyanide, fosfaat, enz.;

10

n is een geheel getal gelijk aan het aantal monomeereenheden in het polymeer, die nodig zijn om een molekuulgewicht te geven in het traject van ongeveer 400-6.000.000 en bij voorkeur tenminste ongeveer 1000 en liefst boven ongeveer 30.000; en m is een geheel getal, gelijk aan het aantal anionen, die vereist zijn voorhandhaven van elektronische neutraliteit.

15

De organische of koolwaterstofresten kunnen lineaire, vertakte of cycloalifatische resten, aromatische resten, onverzadigde resten, gesubstitueerde resten of combinaties daarvan zijn. De organische resten kunnen homoalifatische of heteroalifatische resten zijn, dat wil zeggen kunnen al dan niet andere atomen bevatten, zoals zuurstof of stikstof. De organische resten kunnen dus al dan niet gesubstitueerd zijn door alkyl, aryl of combinaties daarvan, waarbij elke rest 0-40 en bij voorkeur 0-6 koolstofatomen heeft.

20

25

De hiervoor besproken klasse van organische polykationogene polymeren kan verdeeld worden in de volgende geprefereerde subklassen:

A. Alkylpolykationogene polymeren met de formule 6 van het formuleblad, waarin

30

R_1 een divalente lineaire of vertakte alkylgroep is met 2-40 koolstofatomen, bij voorkeur 2-12 koolstofatomen;

R_2 is opgenomen in R_1 ;

R_3 een normale of vertakte alkylgroep of water-

35

stof is met 0-6 koolstofatomen en bij voorkeur 1-3 koolstofatomen;

5 R_4 een rest is, gedefinieerd als R_3 , maar die al dan niet identiek kan zijn aan R_3 , bijvoorbeeld is R_3 methyl en R_4 propyl; wanneer Z zwavel is, is R_4 niet aanwezig; Z een kation is, zoals die afgeleid van stikstof, fosfor of zwavel;

10 X een anion is, zoals halogenide, nitraat, sulfaat, hydroxyde, enz.; n een geheel getal is, gelijk aan het aantal monomeereenheden in het polymeer, die nodig zijn om een molekuulgewicht te geven in een traject van ongeveer 1500 tot 6.000.000; en

15 m een geheel getal is, gelijk aan het aantal anionen, dat nodig is voor handhaven van elektronische neutraliteit.

Voor de hiervoor besproken subklasse varieert het geprefereerde gemelde molekuulgewicht tot ongeveer 3.000.000, in het bijzonder boven ongeveer 40.000 of 80.000 voor minimumviskositeit en tussen ongeveer 100.000 en 3.000.000 voor hogere viskeuze waterige oplossingen van de polymeren. Een geprefereerde groep van deze subklasse is die, waarin Z is stikstof en tenminste één van de groepen R_3 en R_4 is niet waterstof, methyl, ethyl of propyl.

25 B. Heteroalifatische polykationogene polymeren met de formule 7 van het formuleblad, waarin

30 R_1 is aryl, alkyl, arylalkyl, alkylaryl, alkenyl of combinaties daarvan. Wanneer R_1 alkyl is, bevat deze of hangt daaraan een of meer heteroatomen of groepen. Wanneer R_1 aryl of alkylaryl is, kan deze één of meer heteroatomen of groepen bevatten of daaraan hangend hebben. R_1 kan normaal-heteroalkyl zijn of het kan door de heteroatomen of groepen sterk vertakt zijn. De hetero-atomen of groepen kunnen ethenisch ($\text{CH}=\text{CH}-$), acetylenisch ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), aryl, of stikstof, fosfor of 35 zwavel zijn, in regulaire covalente binding, gedeeltelijk

geoxydeerd, bijvoorbeeld sulfon, of in de oniumtoestand, en andere heteroatomen of groepen kunnen zuurstof, hydroxyl, carbonyl of covalent halogeen zijn. Met uitzondering van ethenisch of aryl, is een heteroatoom of groep niet direkt aan Z gebonden.

5 R_2 is een niet gesubstitueerd alkyl of kan gedefinieerd worden als R_1 , maar het hoeft niet identiek te zijn aan R_1 . R_2 kan opgenomen zijn in R_1 .

R_3 kan alkyl zijn met 1-6 koolstofatomen, waterstof of het kan gedefinieerd worden als een monovalente vorm van R_1 , maar het hoeft niet identiek te zijn aan R_1 .

10 R_4 kan gedefinieerd zijn als R_3 , maar het hoeft niet identiek te zijn aan R_3 . Wanneer Z zwavel is, is R_4 niet aanwezig.

Z is een kation, zoals die afgeleid van stikstof, fosfor of zwavel.

15 X is een anion, zoals halogenide, nitraat, sulfaat, hydroxyde, enz.

n is een geheel getal, gelijk aan het aantal monomeereenheden in het polymeer, nodig om een polymeer te geven met een molekulgewicht in het traject van ongeveer 400-6.000.000.

m is een geheel getal, gelijk aan het aantal anionen, dat vereist is om elektronische neutraliteit te handhaven.

25 Het polymeer kan door R_1 , R_2 , R_3 of R_4 op zodanige wijze vertakt zijn, dat de hoofdpolymeerketen een arbitraire keuze is en R_1 , R_2 , R_3 en R_4 arbitraire keuze zijn rond een bepaalde Z. Een geprefereerd molekulgewichtstraject is ongeveer 15.000 tot 800.000.

30 Een typisch vertakt polymeer is een polymeer met de formule 8 van het formuleblad, waarin om redenen van duidelijkheid de anionen zijn weggelaten.

C . Polykationogene polymeren met ringen met de formule 9 van het formuleblad, waarin

35 R_1 alkyleen, onverzadigd alkyleen, gesubstitueerd

alkyleen of gesubstitueerd onverzadigd alkyleen is, en een heterocyclische ring inclusief Z vormt. De heterocyclische ring kan alifatisch, olefinisch of aromatisch zijn, afhankelijk van de mate van onverzadiging. Substituenten kunnen zijn
5 alkyl, alkenyl, alkynyl of arylvertakkingen zijn of substituenten kunnen zijn heteroatomen of heterogroepen opgenomen in de ring, hangend aan de ring, of hangend aan de vertakkingen. Hetero-
atomen of groepen kunnen zijn fosfor of zwavel (in reguliere covalente, onium of geoxydeerde toestand, bijvoorbeeld fosfaat
10 of sulfon), stikstof, zuurstof, hydroxyl, carbonyl of covalent halogeen, waarbij een beperking is, dat het heteroatoom of groep niet direkt aan Z gebonden is.

R_2 is opgenomen in R_1 .

R_3 een waterstofrest is of een organische rest
15 met 1-6 koolstofatomen en 0-2 zuurstof of stikstofatomen. In geval van bepaalde aryl polykationogene polymeren, met monomeereenheden gebonden door Z en overigens op het aryl, kan R_3 afwezig zijn.

R_4 is op dezelfde wijze gedefinieerd als R_3 ,
20 maar hoeft niet identiek te zijn met R_3 . Wanneer Z zwavel is, is R_4 afwezig.

Z is een kation zoals die, afgeleid van stikstof, fosfor of zwavel.

x is een anion zoals halogenide, nitraat, sulfaat,
25 hydroxyl, enz.

n is een geheel getal, gelijk aan het aantal monomeereenheden in het polymeer, dat nodig is om een polymeer te geven met een molekuulgewicht in het traject van ongeveer
400 - 6.000.000.

m is een geheel getal, gelijk aan het aantal anionen, dat nodig is om elektronische neutraliteit te hand-
30 haven.

Bindingen die monomeereenheden bevatten, kunnen zijn door Z, andere heteroatomen, R_1 (1 of 2 plaatsen), of
35 vertakkingen op R_1 . Een geprefereerd molekuulgewichtstraject

is ongeveer 1500 - 800.000.

D. Hangende polykationogene polymeren met de formule 10 van het formuleblad, waarin

5 R_1 alkyleen, alkenyleen, alkinyleen, aryleen en bindingen of vertakkingen van deze in combinaties kan zijn. R_1 kan heteroatomen of groepen in de hangende binding, op vertakkingsketens, op of in de polymeerbinding bevatten. Heteroatomen of groepen kunnen zijn fosfor of zwavel (in reguliere covalente onium of gedeeltelijk geoxydeerde toestand, bijvoor-
10 beeld sulfon), stikstof, zuurstof, hydroxyl, carbonyl of covalent halogeen, waarbij een beperking is, dat het hetero- atoom of groep niet direkt aan Z gebonden is. De hangende binding kan variëren van een eenvoudige binding tot een vertakking van R_1 met een lengte van enkele atomen, die Z aan de polymeer-
15 keten bindt.

R_2 , R_3 en R_4 kunnen onafhankelijk gedefinieerd worden als alkyl, alkenyl, aryl of combinaties daarvan of kunnen waterstoffen zijn met dien verstande, dat ze, in tegen-
stelling tot R_1 , niet in de polymeerketen zijn. Wanneer R_2
20 aryl is, met Z in een heterocyclische ring en/of wanneer Z zwavel is, kunnen R_3 of R_4 niet bestaan.

Z is een kation, zoals die afgeleid van stikstof, fosfor of zwavel. In een geprefereerde klasse kunnen niet meer dan twee van de drie R groepen waterstof zijn. In een andere
25 geprefereerde klasse, wanneer R_2 aryl is en stikstof bevat, heeft de arylring tenminste één substituent of bevat een andere heteroatoom of groep.

X is een anion zoals halogenide, nitraat, sulfaat, hydroxyde, enz.

30 n is een geheel getal, gelijk aan het aantal monomeereenheden in het polymeer, dat nodig is om een polymeer en een molekulgewicht te geven in het traject van ongeveer 400 tot 6.000.000.

m is een geheel getal, gelijk aan het aantal an-
35 ionen dat nodig is voor handhaven van neutraliteit.

Een geprefereerd molekulgewichttraject is ongeveer 1500 - 800.000.

De volgende zijn voorbeelden van de geprefereerde polykationogene polymeerklassen met recurrenente polymeereenheden, zoals die, welke hierna worden toegelicht.

(1) Wanneer Z zwavel is, een sulfoniumpolymeer met de formule 11 van het formuleblad en één voorbeeld is afgeleid van het monomeer $H_2=CHCO_2CH_2CH_2S^+(CH_3)_2Cl^-$, poly(2-acryloxyethyldimethyl-sulfonium chloride);

$R_1 = 2\text{-acryloxyethyl}$, $R_2 = \text{methyl}$, $R_3 = \text{methyl}$, R_4 bestaat niet en $X = \text{chloride}$.

De formule 11 en de R groepen tonen een polymeer, waarin de R groepen niet waterstof zijn.

(2) Wanneer Z fosfor is, een fosfoniumpolymeer met de formule 12 van het formuleblad en een monomeer of

voorbeeld is $H_2C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \text{---} \end{array} CH-CH_2P^+(C_4H_9)_3Cl$, glycidyltributyl-fosfoniumchloride; R_1 is glycidyl, R_2 is butyl, R_3 is butyl, R_4 is butyl en X is chloride;

Bovenstaand voorbeeld toont een polymeer, waarin het kation Z hangend is en niet in de polymeerketen en tenminste drie van de groepen R zijn dezelfde.

(3) wanneer Z stikstof is, kwaternaire ammonium-polymeren;

(3a) integraal alkyl kwaternair,

voorbeeld polymeer met de formule 14 van het formuleblad; poly (dimethylethyleenammoniumchloride);

voorbeeld polymeer met de formule 15 van het formuleblad; 1,5-dimethyl-1,5-diazaundecamethyleen polymetho-bromide;

bijvoorbeeld polymeer met de formule 16 van het formuleblad; het condensatieprodukt van 1,4-bis(2-diethylamino-ethyl)benzeen en 1,4-dibroombutaan;

voorbeeld polymeer met de formule 17 van het

formuleblad, het condensatieprodukt van dimethylamine en epichloorhydrien;

5 voorbeeld polymeer met de formule 18 van het formuleblad; het condensatieprodukt van 1,3 bis/3-(dimethylamine) propyl7 ureum en 4,4'-bis(chloormethyl)bifenyl;

voorbeeld polymeer met de formule 19 van het formuleblad; het condensatieprodukt van N,N, N',N'-tetramethylethyleendiamine en 1,4-dichloorbutaan.

10 Bovenstaande voorbeelden tonen polymeren, waarin de R groepen niet waterstof zijn; waarin het kation Z in de polymeerketen is en in het tweede voorbeeld ook in één van de R groepen is; waarin twee van de groepen R dezelfde zijn en twee van de groepen R verschillend zijn; en waarin tenminste twee van de groepen R lineaire alifatische resten zijn met niet meer
15 dan één en/of twee verschillende resten in de polymeerketen.

(3b) Integraal kwaternair in cyclische ring, voorbeeld polymeer met de formule 20 van het formuleblad; het condensatieprodukt van 4-chloorpyridine;

(3c) Integraal alkyl, aryl kwaternair, voorbeeld
20 polymeer met de formule 21 van het formuleblad; het condensatieprodukt van 1-(4-pyridyl)-3-chloorpropaan;

ander voorbeeld polymeer met de formule 22 van het formuleblad; het condensatieprodukt van pyrazine en 1,2-ethyleen dichloride;

25 De bovenstaande voorbeelden zijn polymeren met één of meer kationogene Z groepen in de polymeerketen en in een aromatische rest, die ook in de polymeerketen is en twee verschillende R resten, die ook in de polymeerketen zijn. Deze voorbeelden tonen dus heterocyclische aromatische en lineaire
30 groepen R, welke in de polymeerketen zijn.

(3d) Hangend alkyl kwaternair;

Voorbeeld polymeer met de formule 23 van het formuleblad; poly(vinyltrimethylammonium methylsulfaat)

35 Dit voorbeeld is een polymeer met een hangende kationogene rest Z en hangende groepen R, welke dezelfde zijn, maar verschillend van de groep R in de polymeerketen;

Z en drie van de groepen R zijn dus niet in de polymeerketen.

(3e) Hangend kwaternair op cyclische romp,
voorbeeld polymeer met de formule 24.

5 Dit voorbeeld is een polymeer met aromatische
en heteroresten in de polymeerketen, een hangende kationogene
rest Z en drie groepen R, welke alifatisch zijn en niet water-
stof of niet in de polymeerketen.

(3f) Hangend kwaternair op carbocyclische ring,
voorbeeld polymeer met de formule 25 van het
10 formuleblad; poly(vinyl-4-benzyltrimethylammoniumchloride).
voorbeeld polymeer met de formule 26 van het
formuleblad; poly[4-(2-(diethylamino)ethyl)styreen]

(3g) Hangend kwaternair stikstof op polymetha-
crylaat romp;

15 voorbeeld polymeer met de formule 27 van het
formuleblad; methacrylamido-4,8-dimethyl-4,8-diaza-6-
hydroxynonamethyleenpolymethochloride;

voorbeeld polymeer met de formule 28 van het
formuleblad; poly(3-methacryloxy-2-hydroxypropyltrimethyl-
20 ammoniumchloride);

Dit voorbeeld toont verschillende groepen R
waarvan er één in de polymeerketen is en drie alifatische
groepen R waarvan er één een kationogene groep Z bevat en
heteroatomen, die niet in de polymeerketen zijn.

25 ander voorbeeld polymeer met de formule 29
van het formuleblad; poly(acrylamido-3-propyltrimethylammonium-
chloride);

Dit voorbeeld is een polymeer met hangende
groepen R en kationen, die niet in de polymeerketen zijn,
30 alifatische groepen R waarvan er één in de polymeerketen is
en een hangende groep, die heteroatomen en meer dan één
groep Z bevat.

(3h) Kwaternaire stikstof in hangende hetero-
cyclische ring,

35 voorbeeld polymeren met de formule 30 van het

formuleblad; poly(4-vinyl-N-methylpyridiniumjodide).

Deze formule toont een polymeer met een hangende heteroaromatische rest, die ook een kationogene rest is en niet in de organische polykationogene polymeerketen is. Een ander
5 voorbeeld van deze klasse is het condensatieprodukt van epichloorhydrien en N-methylpyridine.

(3i) Heterocyclische ring bevattend kwaternair stikstof,

voorbeeld polymeren met de formule 31 en 32
10 van het formuleblad; polymeer van diallyldimethylammoniumchloride.

Deze formules tonen een hangend Z kation en hangende alifatische groepen R met tenminste twee van de groepen R met hetzelfde aantal koolstofatomen en twee groepen R met hetzelfde aantal koolstofatomen, welke lineaire alifatische
15 resten in de polymeerketen zijn. De formules tonen ook heterocyclische alifatische groepen in de polymeerketen, welke eveneens hangende gedeelten hebben.

Bovenstaande klassen en subklassen van polykationogene polymeren kunnen lineair of vertakt zijn. Voorbeelden (3a), (3b) en (3c) kunnen beschouwd worden als vrijwel
20 lineaire polymeren. de voorbeelden (1), (2), (3d), (3e), (3f), (3g), (3h) en (3i) kunnen als vertakte beschouwd worden. Deze voorbeelden tonen vertakking door tenminste één organische rest zoals de voorbeelden (1), (2), (3d), (3e), (3f), (3g),
25 (3h) en (3i) en door een kationrest zoals in voorbeeld (3a). Ook de voorbeelden (3d), (3e), (3f), (3g), (3h) en (3i) kunnen beschouwd worden als vertakkingen te hebben door hangende kationresten of heterogroepen. Andere anionen inclusief organische of anorganische anionen kunnen gesubstitueerd worden voor de
30 weergegeven groepen, zoals een halogenide, sulfaat, sulfonaat, alkylsulfonaat, nitraat, hydroxyde, gesubstitueerd alkyl, enz.

De uitvinding wordt toegelicht in de volgende voorbeelden.

Voorbeeld I

35 Een aantal kationogene organische polymeren

van verschillende structurele typen en in molekuulgewicht variërend van 800 tot 2.600.000 werden opgelost in water, dat 5 gew.% kaliumchloride bevatte. Deze polymeren en de toegepaste concentraties zijn vermeld in de tabellen A en B.

- 5 Ongeveer 380 g verdunde kationogene polymeeroplossing werd gebruikt voor bereiden van een brij van 800 g van klasse H cement, dat 0,6 gew.% hydroxyethylcellulose bevatte (met een substitutiegraad van 1,5). De cementbrij werd 15 min. gemengd in een Waring menger en vervolgens gebracht in een Baroid
- 10 hoge druk filter perscel, die werd gehouden op 180°F. De brijen in de cel werden geperst tegen een No. 325 U.S. standaard zeef serie zeef met een druk van 70 kg/cm² samengeperste stikstof. De brijen liet men 20 min. op de proeftemperatuur komen, voordat men filtraat of vloeistof liet scheiden van
- 15 de brij.

De uit de brij verwijderde vloeistof werd verzameld en gebracht in de in voorbeeld IV samengevatte proeven.

Tabel A

Struktuur van kationogene organische polymeren, toegepast in de proeven

proef nummer	polymeer	molekuulgewicht	struktuur
2, 3	poly(diallyldimethylammoniumchloride)	600.000	formule 32
4	poly(diallyldimethylammoniumchloride)	2.600.000	zelfde als boven
5	1,5-dimethyl-1,5-diazaundecamethyleen polymethobromide	niet bepaald	formule 15
6	poly(dimethylamine-co-epichloorhydrien)	800	formule 33
7	methacrylamide-4,8-dimethyl-4,8-diaza- 6-hydroxynonamethyleenpolymetho- chloride	niet bepaald	formule 27

Tabel B

Kationogene organische polymeren, toegepast in cementbrijen.

proef- nummer	polymeer ^a	polymeerconcentratie in 5 % waterige kalium- chloride (ppm) ^c	gewichtsverhouding polymeer: droog cement ^b
1	geen	0	0
2	poly(diallyldimethylammoniumchloride)	6555	0,0031
3	poly(diallyldimethylammoniumchloride)	13096	0,0063
4	poly(diallyldimethylammoniumchloride)	6680	0,0029
5	1,5-dimethyl-1,5-diazaundecamethyleen polymethobromide	6217	0,0029
6	poly(dimethylamine-co-epichloorhydrinen)	4455	0,0021
7	methacrylamido-4,8-dimethyl-4,8-diaza-6- hydroxynonamethyleen polymethochloride	9983	0,0046

a. Zie tabel A voor polymeer structuren en molekuulgewichten.

b. API klasse - H cement, dat 0,6 % hydroxyethylcellulose (substitutiegraad 1,5)

c. dpm is gew.dln per miljoen gew.dln brij; 1 dpm = 0,000 1 gew. %.

Voorbeeld II

Een aantal kationogene organische polymeren van verschillende structurele typen en twee op grote schaal toegepast vloeistofverliestoevoegingen werden gebruikt in cementbrijen voor vergelijken van de effecten van polymere vloeistofverliestoevoegingen met die van de kationogene organische polymeren volgens de uitvinding. De resultaten zijn vermeld in tabel.C.

Bij niveau's van 0,1 tot 1,0 % van het droge cementgewicht verminderden de vloeistofverliestoevoegingen carboxymethylhydroxyethylcellulose en poly(acrylamide-co-2-acrylamido-2-methylpropaansulfonzuur) het vloeistofverlies van de cementbrij met 88-99 %. Daarentegen verminderde dezelfde concentraties van kationogene organische polymeren het vloeistofverlies niet in betekenende mate. De polymeren volgens de uitvinding werken derhalve anders dan de vloeistofverliestoevoegingen.

Tabel C
Kleurstofverlies van cementbrijen

proefnummer	polymeer	polymeer type	polymeer concentra- tie in 5 % waterige kaliumchlo- ride (dpm)	gewichts- verhouding polymeer: droog cement ^a	vloeistof verlies in 30 min. ^b (cc)
1	geen	--	-0-	-0-	10,345 ^c
2	carboxymethylhydroxyethylcellulose	polysaccharide	21.220	0,0100	9 + 3 ^d
3	carboxymethylhydroxyethylcellulose	polysaccharide	10.610	0,0050	31 + 2 ^e
4	carboxymethylhydroxyethylcellulose	polysaccharide	5.305	0,0025	821
5	poly(acrylamide-co-2-acrylamido-2-methylpropaansulfonzuur) ^f	anionogeen	21.220	0,0100	57
6	poly(acrylamide-co-2-acrylamido-2-methylpropaan sulfonzuur) ^f	anionogeen	10.610	0,0050	985+42 ^{c,e}
7	poly(acrylamide-co-2-acrylamido-2-methylpropaan sulfonzuur) ^f	anionogeen	5.305	0,0025	1.213 ^c
8	poly(diallyldimethylammoniumchloride)	kationogeen	21.220	0,0100	8.162+838 ^{c,e}
9	poly(diallyldimethylammoniumchloride)	kationogeen	10.610	0,0050	14.516 ^c
10	poly(diallyldimethylammoniumchloride)	kationogeen	5.305	0,0025	12.500 ^c
11	poly(dimethylamine-co-epichloorhydrinen)	kationogeen	21.220	0,0100	15.603 + 1.378 ^{c,e}
12	poly(dimethylamine-co-epichloorhydrinen)	kationogeen	10.610	0,0050	16.657
13	poly(dimethylamine-co-epichloorhydrinen)	kationogeen	5.305	0,0025	16.981
14	1,5-dimethyl-1,5-diazaundecamethyleenpolymethobromide	kationogeen	21.220	0,0100	16.915 + 1.126 ^{c,e}

- a. API klasse H. cement
- b. Bij een temperatuur van 180°F en een toegepaste druk van 70 kg/cm^2 .
- c. Berekende waarde.
- 5 d. Gemiddelde van 2 bepalingen $\pm$ gemiddelde afwijking.
- e. Gemiddelde van 3 bepalingen $\pm$ gemiddelde afwijking.
- f. 85 gew.% acrylamide en 15 gew.% 2-acrylamido-2-methylpropaan sulfonzuur.

10

Voorbeeld III

De afmetingen van de met Teflon TM polymeer beklede proefkamers waren 2,32 cm binnendiameter, $4,23\text{ cm}^2$ inwendig doorsnedeoppervlak, 8,04 cm zandpakkingkolom hoogte, 15 $33,09\text{ cm}^2$ zandpakkingkolomvolume en porositeit ongeveer 30 %.

De met Teflon TM beklede kamers waren gevuld (van bodem tot top) met 10 g Oklahoma no. 1 zand (70-170 U.S. mesh); 60 g van een mengsel van 85,0 % Oklahoma No. 1 zand (70-170 U.S. mesh), 10 % siliciumdioxide (ongeveer 270 U.S. 20 mesh) en 5,0 % Wyoming bentoniet; 10 g Oklahoma No. 1 zand (70-170 U.S. mesh); en 25 g 20-40 U.S. mesh zand.

Vloeistoffen werden bij omgevingstemperatuur (72°F) door deze kolommen geperst met een vaste druk van $3,5\text{ kg/cm}^2$.

Een standaardlaboratoriumpekel werd bereid door 25 mengen van 7,5 gew.% natriumchloride, 0,55 gew.% calciumchloride, 0,42 gew.% magnesiumchloride hexahydraat en 91,53 gew.% vers water. Deze pekkel liet men stromen door elke proefkolom, doordat een stabiele stroomsnelheid was verkregen. De beginpekkelstroomsnelheid werd gedefinieerd als 100,0 %.

30 Elke kolom werd dan behandeld met 100 cm^3 van een vloeistof, verzameld uit een cementbrij als beschreven in voorbeeld I. De resultaten van de volgende stroomsnelheidproeven zijn samengevat in tabel D. De stroomsnelheden zijn uitgedrukt als percentage van de beginpekkelstroomsnelheid.

35 De in voorbeeld II beschreven proefinrichting

werd toegepast in de proeven, samengevat in tabel D. Dezelfde experimentele condities en methoden werden toegepast.

Onderzoek van de resultaten van de proeven 2 en 6 samengevat in tabel D, wijzen uit, dat de effluenten van de cementbrijen, die de vloeistofverliestoevoegingen carboxymethylhydroxyethylcellulose en poly(acrylamide-co-2-acrylamido-2-methylpropaansulfonzuur) bevatten, stabiliseerden klei niet. De pekelse stroom door een klei-achtig proefzand, behandeld met de poly(acrylamide-co-2-acrylamido-2-methylpropaansulfonzuur)-behandeld cementeffluent was slechts 17,4 % van de beginstroomsnelheid, terwijl vers water de proefkolom snel verstopte. Het met carboxymethylhydroxyethylcellulose behandeld cementeffluent verstopte de proefkolom snel, ondanks dat dit 5 % kaliumchloride bevatte. De effluenten van cementbrijen, die enkelvloeistofverliestoevoeging bevatten, stabiliseerden dus klei niet en verminderde de zandpakkingpermeabiliteit sterk.

Daarentegen werden door de aanwezigheid van dezelfde concentratie van kationogene organische polymeren poly(diallyldimethylammoniumchloride), poly(dimethylamine-co-epichloorhydrinen) of 1,5-dimethyl-1,5-diazaundecamethyleenpolymethobromide in de cementbrij, effluenten verkregen, die niet schadelijk waren voor de permeabiliteit van de kleiachtige zandpakkingen en deze stabiliseerden de klei, zoals blijkt uit de stroomsnelheid-gegevens van de proeven 9, 12 en 14, samengevat in tabel D. De hoge stroomsnelheden, ook na blootstellen van de kleiachtige proefzanden aan vers water, wezen uit, dat een aanmerkelijke behandeling van de klei door kationoogeen organisch polymeer en bij gevolg kleistabilisering had plaats gehad.

30

Tabel D

Stroomsnelheden van kleiachtige zandkolommen, behandeld met cementeffluënten

proef- nummer	polymeer	relatieve stroomsnelheden na behandeling ^b				
		begin- pekkel	pekkel	vers water	15 % HCl	vers water
6	poly(acrylamide-co-2-acrylamido- methylpropaan sulfonzuur)	100,0 %	17,4 %	1,8 % ^d	--	--
2	carboxymethylhydroxyethylcellulose	100,0 %	c	--	--	--
9	poly(diallyldimethylammoniumchloride	100,0 %	112,0 %	156,5 %	119,6 %	133,6 %
12	poly(dimethylamine-co-epichloorhydrinen)	100,0 %	110,5 %	135,7 %	102,5 %	126,0 %
14	1,5-dimethyl-1,5-diazaundeca- methyleen polymethobromide	100,0 %	118,2 %	144,2 %	63,5 %	137,0 %

- a. Zie voorbeeld III voor proefdetails. Proefnummers komen overeen met de proefnummers in voorbeeld III in tabel C.
- b. De behandeling was 100 cc van de vloeistof, verwijderd uit de cementbrijen van voorbeeld I en II. Deze vloeistof werd gefiltreerd door een 5 μ m filter papier voor injecteren op de proefkolom.
- c. De kolom verstopte na injectie van slechts 71 cc behandelingsoplossing.
- d. Begin waarde, de kolom verstopte na injectie van slechts 100 cc vers water.

Voorbeeld IV

De vloeistoffen, verwijderd uit de brijen, beschreven in voorbeeld I, werden gebruikt voor behandelen van kleiachtige zandkolommen als beschreven in voorbeeld III en de
5 resultaten zijn vermeld in tabel E.

In proef 1 (tabel E) bevatte de cementhydratatievloeistof geen polymeer. Nadat de kolom was behandeld met 100 cm^3 van de uit het cement verloren vloeistof, raakte deze snel verstopt tijdens de behandeling met de vloeistof,
10 verloren uit de cementbrij.

In proef 2 (tabel E) werd een oplossing van 6555 dpm poly(diallyldimethylammoniumchloride) gebruikt voor hydrateren van het cement. De pekelsroomsnelheid, nadat de kolom was behandeld met 100 cm^3 vloeistof verloren
15 uit het cement, was 47,1 % van de beginpekelsroomsnelheid. Deze pekelsroomsnelheid werd gevolgd door injecteren van vers water. De roomsnelheid van het verse water was 56,7 % van de beginpekelsroomsnelheid. Uit deze resultaten blijkt, dat een aanmerkelijke kleistabilisering had plaats gehad. De kolom werd vervolgens
20 behandeld met 400 cm^3 waterige waterstofchloride. De roomsnelheid van vers water, geïnjecteerd na deze zuuroplossing, was 182,5 % van de beginpekelsroomsnelheid, waaruit blijkt, dat het polymeer na de zure behandeling stabiel was. De toegenomen roomsnelheid met betrekking tot de beginpekelsroomsnelheid werd veroorzaakt door oplossen door zuur van fijne
25 deeltjes in de proefkolom.

Hetzelfde polymeer werd gebruikt in proef 3. De polymeerconcentratie werd verhoogd van 6555 dpm tot 13096 dpm in de vloeistof, die werd gebruikt voor hydrateren van cement.
30 De gewichtsverhouding van polymeer en cement werd verhoogd van 0,31 % tot 0,63 % (zie tabel B). Het effect van deze verhoging blijkt duidelijk uit de pekelsroomsnelheden na behandelen van de proefkolom met 100 cm^3 cement effluent. De pekelsroomsnelheid was 61,2 % van de beginpekelsroomsnelheid (vergeleken bij 47,1 % in proef 2) terwijl de vers
35

water stroomsnelheid ook 61,2 % was van de beginpekelstroom-
snelheid (vergeleken bij 56,7 % in proef 2). De behandeling
was opnieuw stabiel tegen blootstellen aan 15 % waterstof-
chloride; de stroomsnelheid na aanzuren was 160,0 % van de
5 beginpekelstroomsnelheid.

Een poly(diallyldimethylammoniumchloride) met
hoger molekuulgewicht, 2.600.000 tegen 600.000 in de proeven
2 en 3, werd gebruikt in proef 4. De polymeerconcentratie in
de vloeistof, die werd gebruikt voor hydrateren van cement,
10 was 6680 dpm, ongeveer hetzelfde als in proef 2. Nadat de
proefkolom was behandeld met 100 cm³ van de vloeistof, verloren
uit de cementbrij, was de pekelstroomsnelheid 25,6 % en de vers
water stroomsnelheid was 22,3 % van de beginpekelstroomsnelheid.
Nadat de kolom was aangezuurd, was de vers water stroomsnelheid
15 78,9 % van de oorspronkelijke pekelstroomsnelheid. Uit deze
resultaten blijkt, dat dit polymeer met hoger molekuulgewicht
de kleistabiliseerde. Uit een vergelijking van de proeven 2
en 3 blijkt, dat het poly(diallyldimethylammoniumchloride)
met hoger molekuulgewicht minder effectief was.

In de proeven 2, 3, 4 was het kwaternair
stikstofatoom in een heterocyclische ring (zie tabel A).
In proef 5, waarin 1,5-dimethyl-1,5-diazaundecamethyleen
polymethobromide werd gebruikt, was het kwaternaire stikstof-
atoom in de polymeerromp. De polymeerconcentratie in de
25 vloeistof, die werd gebruikt voor hydrateren van cement, was
6217 dpm. Opnieuw was de totale hoeveelheid gebruikt polymeer
ongeveer 0,3 gew.% van het cement (zie tabel B). Na behandelen
van de proefkolom met 100 cm³ cement effluent (zie tabel E)
was de pekelstroomsnelheid 41,2 % en de vers water stroom-
30 snelheid 104,0 % van de beginpekelstroomsnelheid, waaruit
blijkt, dat een aanzienlijke kleistabilisering had plaats
gevonden. De stroomsnelheid bleef hoog nadat de proefkolom
was aangezuurd.

Het polymeer, gebruikt in proef 6, poly(dimethyl-
35 amine-co-epichloorhydrien) bevatte eveneens kwaternaire

stikstofatomen in de polymeerromp (zie tabel A), maar bevatte ook een ander heteroatoom, zuurstof in de vorm van hydroxylgroepen, en had een zeer laag molekuulgewicht, slechts 800. De polymeerconcentratie in de vloeistof, gebruikt voor hydrateren van het cement, was 4.455 dpm. De totale gebruikte hoeveelheid polymeer was 0,2 % van het gewicht van het droge cement (zie tabel B). Na behandelen van een proefkolom met 100 cm³ van de vloeistof, verloren uit het cement, was de pekelstroomsnelheid 47,1 % en de vers water stroomsnelheid 51,8 % van de oorspronkelijke stroomsnelheid. Nadat de kolom was aangezuurd, was de vers water stroomsnelheid 103,5 % van de oorspronkelijke pekelstroomsnelheid.

Het polymeer, gebruikt in proef 7, methacrylamido-4,8-dimethyl-4,8-diaza-6-hydroxynonamethyleen polymethochloride, bevatte kwaternaire stikstofatomen aan het einde van een lange hangende keten (zie de structuur in tabel A). De polymeerconcentratie in de vloeistof, die werd gebruikt voor behandelen van het cement, was 9983 dpm (zie tabel B). Nadat een proefkolom was behandeld met 100 cm³ van de vloeistof, verloren uit cement, was de pekelstroomsnelheid 20,9 % en de vers water stroomsnelheid 28,3 % van de oorspronkelijke pekel stroomsnelheid voor de behandeling. Uit deze stroomsnelheden blijkt, dat een aanzienlijke kleistabilisering had plaats gevonden. Nadat de kolom was behandeld met 400 cm³ 15 % water stofchloride, was de vers water stroomsnelheid 98 % van de oorspronkelijke pekelstroomsnelheid.

Tabel D

Stroomsnelheden van kleiachtige zandkolommen, behandeld met cementeffluent

proef- nummer ^b	polymeer	begin- pekkel	relatieve stroomsnelheden na behandeling ^a			
			pekkel	vers water	15 % HCl	vers water
1	geen	100,0 %	0 %	-	-	-
2	poly(diallyldimethylammoniumchloride)	100,0 %	47,1 %	56,7 %	152,6 %	182,5 %
3	poly(diallyldimethylammoniumchloride)	100,0 %	61,2 %	61,2 %	198,7 %	160,0 %
4	poly(diallyldimethylammoniumchloride)	100,0 %	25,6 %	22,3 %	75,9 %	78,9 %
5	1,5-dimethyl-1,5-diazaundecamethyleen polymethobromide	100,0 %	41,2 %	104,0 %	51,7 %	68,4 %
6	poly(dimethylamine-co-epichloorhydrinen)	100,0 %	47,1 %	51,8 %	77,6 %	103,5 %
7	methacrylamide-4,8-dimethyl-4,8-diaza-6- hydroxynonamethyleen polymethochloride	100,0 %	20,9 %	28,3 %	82,4 %	98,0 %

a. De behandeling was met 100 cc van de vloeistof verwijderd uit de cementbrijen in voorbeeld I. Deze vloeistof werd gefiltreerd door een 5 μ m filterpapier voor injecteren in de proefkolom.

b. De proefgetallen komen overeen met de proefgetallen in de tabellen A en B.

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor het vullen van een zone,
grenzend aan een permeabele formatie die klei bevat en behandelen
van de klei met een kleistabiliserend middel, met het kenmerk,
5 dat een waterige anorganische cementbrij, die een in water
oplosbaar organisch kationogeen polymeer met een molekuul-
gewicht van ongeveer 400 tot 6.000.000 bevat, welk polymeer
kationogene groepen van stikstof, zwavel, fosfor of combinaties
daarvan bevat, wordt bijgemengd en het polymeer aan de brij
10 wordt toegevoegd in een effectieve concentratie voor vormen
van een filtraat, dat tenminste ongeveer 0,1 gew.% bevat.

2. Werkwijze volgens conclusie 1,
met het kenmerk, dat het gemiddeld molekuulgewicht van het
organisch polymeer tenminste ongeveer 1000 is.

15 3. Werkwijze volgens conclusie 1,
met het kenmerk, dat het gemiddeld molekuulgewicht van het
organisch polymeer tenminste ongeveer 10.000 is.

4. Werkwijze volgens conclusie 1,
met het kenmerk, dat het gemiddeld molekuulgewicht van het
20 organische polymeer tenminste 40.000 is.

5. Werkwijze volgens conclusie 1,
met het kenmerk, dat het gemiddeld molekuulgewicht van het
organische polymeer tenminste 80.000 is.

25 6. Werkwijze volgens conclusie 1,
met het kenmerk, dat het gemiddeld molekuulgewicht van het
organische polymeer tussen ongeveer 100.000 en 3.000.000 is.

7. Werkwijze volgens conclusie 3,
met het kenmerk, dat het organisch kationogeen polymeer
polymeereenheden bevat, afgeleid van tenminste één van de volgen-
30 de eenheden:

2-acryloxyethyl dimethylsulfonium; glycidyl-
tributylfosfonium; dimethylethyleenammonium; 1,5-dimethyl-
1,5-diazaundecamethyleen; 1,4-bis(2-diethylaminoethyl)benzeen;
1,4-dibroombutaan; dimethylamine; epichloorhydrien; 1,3-bis[3-
35 (dimethylamine)propyl]ureum; 4,4'-bis(chloormethyl)bifenyl;

N,N,N',N'-tetramethylethyleendiamine; 1,4-dichloorbutaan;
4-chloorpyridine; 1-(4-pyridyl)-3-chloorpropaan; pyrazine;
1,2-ethyleendichloride; vinyltrimethylammonium; vinyl-4-benzyl-
trimethylammonium; 4-(2-(diethylamino)ethyl)styreen;
5 methacrylaat; methacrylamido-4,8-dimethyl-4,8-diaza-6-
hydroxynonamethyleen; 3-methacryloxy-2-hydroxypropyltrimethyl-
ammonium; acrylamido-3-propyltrimethylammonium; 4-vinyl-N-
methylpyridinium; N-methylpyridine en diallyldimethylammonium.

8. Werkwijze volgens conclusie 1,

10 met het kenmerk, dat het kationogene polymeer een vrijwel
lineaire polymeer^{as} met een grootste deel van de polymeereenheden
met de formule 1 van het formuleblad, waarin

R¹ een alifatische, cycloalifatische of aromatische
rest is met 2-40 koolstofatomen, of een waterstofradicaal;

15 R², R³ en R⁴ onafhankelijk resten zijn, gedefini-
eerd als R¹ en met 0-6 koolstofatomen en 0-2 heteroatomen of
resten, die zuurstof of stikstof bevatten;

Z een kation is, onafhankelijk gekozen uit
stikstof, fosfor of zwavel;

20 X een anion is;

m een geheel getal is dat, met de valentie van
X, voldoende is voor neutraliseren van de kationogene ladingen
van de polymeereenheden;

25 n een geheel getal is, gelijk aan het aantal
monomeer of polymeereenheden, dat nodig is voor verkrijgen
van een molekuulgewicht in een traject van ongeveer 400-6.000.000;

en waarin het aantal en de plaatsing van de
groepen R en heteroatomen zodanig zijn, dat de chemische
structuur en valenties een stabiel polymeer vormen.

30 9. Werkwijze volgens conclusie 8,
met het kenmerk, dat het molekuulgewicht van het organisch
polymeer tenminste ongeveer 1000 is en de anorganische cement
vaste stoffen aan significante hoeveelheid portland cement
bevatten.

35 10. Werkwijze volgens conclusie 8,

met het kenmerk, dat het molekuulgewicht van het organische polymeer tenminste ongeveer 10.000 is en de anorganische cement vaste stoffen een grootste deel portland cement bevatten.

5 met het kenmerk, dat R^1 , R^2 , R^3 en R^4 alifatisch of cycloalifatisch zijn.

12. Werkwijze volgens conclusie 9,
met het kenmerk, dat tenminste één van de groepen R , R^2 , R^3 en R^4 een aromatische rest is.

10 met het kenmerk, dat Z een kation van stikstof is.

14. Werkwijze volgens conclusie 10,
met het kenmerk, dat Z een kation van fosfor is.

15 met het kenmerk, dat Z een kation van zwavel is.

16. Werkwijze volgens conclusie 1,
met het kenmerk, dat het organische kationogene polymeer een nagenoeg lineair polymeer is met een grootste deel van de polymeereenheden met de formule 2 van het formuleblad, waarin R^1 een divalente alkylgroep is met 2-40 koolstofatomen;

20 R^3 lineair alkyl, vertakt alkyl of waterstof met 0-6 koolstofatomen is;

R^4 een rest is, op dezelfde wijze gedefinieerd als R^3 , maar onafhankelijk van R^3 ; met dien verstande, dat 25 wanneer Z zwavel is, R^4 niet aanwezig is;

Z een kation is, dat stikstof, fosfor of zwavel bevat;

X een anion is;

30 n een geheel getal is, gelijk aan het aantal monomeereenheden in het polymeer, dat nodig is om een molekuulgewicht te krijgen in het traject van ongeveer 400 - 6.000.000; en

m een geheel getal is, dat gelijk is aan het aantal anionen, dat nodig is voor handhaven van elektronische neutraliteit.

35 17. Werkwijze volgens conclusie 16,

met het kenmerk, dat het molekuulgewicht van het organische polymeer tenminste ongeveer 1000 is en de anorganische cement vaste stoffen een significante hoeveelheid portland cement bevatten.

5 18. Werkwijze volgens conclusie 16,
met het kenmerk, dat het molekuulgewicht van het organische polymeer tenminste ongeveer 10.000 is en de anorganische cement vaste stoffen een grootste deel portland cement bevatten.

10 19. Werkwijze volgens conclusie 18,
met het kenmerk, dat R^1 een lineaire alkylrest is met 2-12 koolstofatomen en R^3 1-3 koolstofatomen bevat.

15 20. Werkwijze volgens conclusie 17,
met het kenmerk, dat R^1 een alkylgroep met vertakte keten en 2-12 koolstofatomen is en R^3 en R^4 lineaire alkylgroepen met 1-3 koolstofatomen zijn.

21. Werkwijze volgens conclusie 17,
met het kenmerk, dat R^1 een lineaire alkylrest met 2-12 koolstofatomen is en tenminste één van de groepen R^3 en R^4 een alkylgroep met vertakte keten is.

20 22. Werkwijze volgens conclusie 17,
met het kenmerk, dat Z een kation van stikstof is.

23. Werkwijze volgens conclusie 17,
met het kenmerk, dat Z een kation van fosfor is.

25 24. Werkwijze volgens conclusie 17,
met het kenmerk, dat Z een kation van zwavel is.

25. Werkwijze volgens conclusie 1,
met het kenmerk, dat het organische kationogene polymeer een lineair polymeer is met een grootste deel van de polymeer-eenheden met de formule 5 van het formuleblad, waarin

30 R_1 een organische alifatische, cycloalifatische of aromatische rest is met 2-40 koolstofatomen of een waterstofrest; wanneer R_1 een cycloalifatische rest is, zijn één of meer van de groepen Z, R_2 , R_3 of R_4 in de ring;

35 R_2 , R_3 en R_4 organische resten zijn, die onafhankelijk gedefinieerd zijn als R_1 en 0-6 koolstofatomen en 0-2 hetero-

atomen bevatten, welke zuurstof of stikstofatomen zijn;
wanneer R_1 cycloalifatisch is, bevat dit een
rest in de polymeerketen van een hangende keten;

5 wanneer Z zwavel is, is R_4 niet aanwezig;
 Z een kation is, afgeleid van stikstof,
fosfor of zwavel;
 X een anion is;
 n een geheel getal is, dat gelijk is aan het
aantal monomeereenheden in het polymeer, dat nodig is om een
10 molekuulgewicht te geven in het traject van 400 - 6.000.000;
 m een geheel getal is, dat gelijk is aan het
aantal anionen, dat vereist is voor handhaven van elektronische
neutraliteit.

 26. Werkwijze volgens conclusie 25,
15 met het kenmerk, dat het molekuulgewicht van het organische
polymeer tenminste ongeveer 1000 is en de anorganische cement
vaste stoffen een significante hoeveelheid portland cement
bevatten.

 27. Werkwijze volgens conclusie 25,
20 met het kenmerk, dat het molekuulgewicht van het organische
polymeer tenminste ongeveer 10.000 is en de anorganische
cement vaste stoffen een grootste gedeelte portland cement
bevatten.

 28. Werkwijze volgens conclusie 25,
25 met het kenmerk, dat R_1 , R_2 en R_4 lineaire alifatische resten
zijn.

 29. Werkwijze volgens conclusie 25,
 met het kenmerk, dat R_1 een cycloalifatische rest is en R_2 ,
 R_3 en R_4 onafhankelijk lineaire alifatische resten zijn.

30 30. Werkwijze volgens conclusie 25,
met het kenmerk, dat tenminste één van de resten R_1 , R_2 , R_3 en R_4
een aromatische rest bevat.

 31. Werkwijze volgens conclusie 25,
met het kenmerk, dat Z een kation van stikstof is.

35 32. Werkwijze volgens conclusie 25,

met het kenmerk, dat Z een kation van fosfor is.

33. Werkwijze volgens conclusie 25,

met het kenmerk, dat Z een kation van zwavel is.

34. Werkwijze volgens conclusie 1,

5 met het kenmerk, dat het organische kationogene polymeer een lineair polymeer is met een grootste deel van de polymeer-eenheden met de formule 7 van het formuleblad, waarin

R^1 een aryl, alkyl, arylalkyl, alkylaryl, alkenyl of combinatie daarvan is;

10 wanneer R^1 alkyl, alkylaryl of aryl is, dit bevat of daaraan hangend 0-2 heterogroepen heeft, die bevatten ethenisch, acetylenisch, aryl, zuurstof, hydroxyl, carbonyl, covalent halogeen of stikstof, fosfor, of zwavel, in reguliere covalente binding, gedeeltelijk geoxydeerd, sulfon, of in de
15 onium toestand; met dien verstande echter, dat met uitzondering van ethenisch of aryl, een heterogroep niet direkt aan Z is gebonden;

R^2 een alkyl is, niet-bestaand of onafhankelijk gedefinieerd als R^1 ;

20 R^3 alkyl is, met 1-6 koolstofatomen, waterstof of onafhankelijk gedefinieerd als een monovalente vorm van R^1 ;

R^4 onafhankelijk gedefinieerd is als R^3 ;
met dien verstande echter, dat wanneer Z zwavel is, R^4 niet aanwezig is;

25 Z een kation is, dat die bevat afgeleid van stikstof, fosfor of zwavel;

X een anion is;

n een geheel getal is, dat gelijk is aan het aantal monomeereenheden in het polymeer, dat nodig is om een
30 polymeer te geven met een molekulgewicht in het traject van ongeveer 400 - 6.000.000; en

m een geheel getal is, gelijk aan het aantal anionen, dat nodig is voor handhaven van elektronische neutraliteit.

35 35. Werkwijze volgens conclusie 34,

met het kenmerk, dat het molekulgewicht van het organische polymeer tenminste ongeveer 1000 is en de anorganische cement vaste stoffen een significante hoeveelheid portland cement bevatten.

5 36. Werkwijze volgens conclusie 34,
met het kenmerk, dat het molekuulgewicht van het organische
polymeer tenminste ongeveer 40.000 is en de anorganische cement
vaste stoffen een grootste gedeelte portland cement bevatten.

10 37. Werkwijze volgens conclusie 35,
met het kenmerk, dat R^1 en R^2 onafhankelijk lineaire alkyl-
resten zijn en tenminste één van de resten R^3 en R^4 een aromatische
rest bevat.

38. Werkwijze volgens conclusie 35,
met het kenmerk, dat R^1 , R^2 , R^3 en R^4 onafhankelijk lineaire
 15 alkyl, arylalkyl of alkylarylstrengen zijn en tenminste één van
 de resten R^3 en R^4 0-2 heterogroepen bevat.

39. Werkwijze volgens conclusie 35,
met het kenmerk, dat Z een kation van stikstof is.

40. Werkwijze volgens conclusie 35,
20 met het kenmerk, dat Z een kation van fosfor is.

41. Werkwijze volgens conclusie 35,
met het kenmerk, dat Z een kation van zwavel is.

42. Werkwijze volgens conclusie 1,
met het kenmerk, dat het organisch kationogene polymeer een
 25 lineair polymeer is met een grootste gedeelte van de polymeer-
 eenheden met de formule 3 van het formuleblad, waarin

R¹ een alkyleen, onverzadigd alkyleen, gesubstitueerd alkyleen of gesubstitueerd onverzadigd alkyleen is dat een heterocyclische ring vormt inclusief Z en de heterocyclische ring alifatisch, olefinisch of aromatisch kan zijn, afhankelijk van de mate van onverzadiging; waarin substituenten bevatten alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl of heteroatomen aanwezig in de ring, hangend aan de ring, of hangend aan de vertakkingen, waarin hetero omvat stikstof, zuurstof, hydroxyl, carbonyl, covalent halogeen, fosforig

zwavel, in regulaire covalente binding, onium of geoxydeerde toestand, bijvoorbeeld fosfaat of sulfon; met dien verstande echter, dat de heterogroep niet direkt aan Z is gebonden;

5 R^3 niet bestaand is, een waterstofrest of een organische rest met 1-6 koolstofatomen en 0-2 zuurstof of stikstofatomen.

R^4 onafhankelijk gedefinieerd is als R^3 , maar wanneer Z zwavel is, is R^4 afwezig;

10 Z een kation is, dat die bevat afgeleid van stikstof, fosfor of zwavel;

X een anion is;

n een geheel getal is, gelijk aan het aantal monomeereenheden in het polymeer, dat nodig is om een polymeer te geven met een molekuulgewicht in het traject van ongeveer 15 400 - 6.000.000; en m een geheel getal is, dat gelijk is aan het aantal anionen, dat nodig is voor handhaven van elektronische neutraliteit.

43. Werkwijze volgens conclusie 42, met het kenmerk, dat het molekuulgewicht van het organisch 20 polymeer tenminste ongeveer 1000 is en de anorganische cement vaste stoffen een significante hoeveelheid portland cement bevatten.

44. Werkwijze volgens conclusie 42, met het kenmerk, dat het molekuulgewicht van het organische 25 polymeer tenminste ongeveer 10.000 is en de anorganische cement vaste stoffen een grootste gedeelte portland cement bevatten.

45. Werkwijze volgens conclusie 43, met het kenmerk, dat R^1 alkyleen of onverzadigd alkyleen is.

30 46. Werkwijze volgens conclusie 43, met het kenmerk, dat R^1 gesubstitueerd alkyleen of gesubstitueerd onverzadigd alkyleen is.

47. Werkwijze volgens conclusie 43, met het kenmerk, dat R^4 niet bestaand is.

35 48. Werkwijze volgens conclusie 43,

met het kenmerk, dat R^3 en R^4 onafhankelijk alifatisch zijn met 1-6 koolstofatomen.

5 49. Werkwijze volgens conclusie 43,
met het kenmerk, dat tenminste één van de resten R^3 en R^4
onafhankelijk tenminste één heteroatoom bevat.

 50. Werkwijze volgens conclusie 43,
met het kenmerk, dat Z een kation van stikstof is.

 51. Werkwijze volgens conclusie 43,
met het kenmerk, dat Z een kation van fosfor is.

10 52. Werkwijze volgens conclusie 43,
met het kenmerk, dat Z een kation van zwavel is.

 53. Cementsamenstelling voor vullen van een
zone en stabiliseren van klei in een aangrenzende permeabele
formatie, met het kenmerk, dat deze een waterige brij bevat
15 van een anorganisch cement, dat een in water oplosbaar
organisch kationogeen polymeer bevat met een molekuulgewicht
van ongeveer 400 tot 6.000.000 en waarin het polymeer
kationogene groepen van stikstof, zwavel, fosfor of combinaties
daarvan bevat en waarin polymeer aan de brij wordt toegevoegd
20 in een effectieve concentratie.

 54. Samenstelling volgens conclusie 53,
met het kenmerk, dat het organisch kationogene polymeer
een lineair polymeer is met een groot gedeelte van de polymeer-
eenheden met de formule 1 van het formuleblad, waarin
25 R^1 een alifatische, cycloalifatische of aromatische
rest is met 2-40 koolstofatomen, of een waterstofrest;

R^2 , R^3 en R^4 onafhankelijk resten zijn gedefini-
eerd als R^1 en met 0-6 koolstofatomen en 0-2 heteroatomen of
resten, die zuurstof of stikstof bevatten;

30 Z een kation is, dat onafhankelijk wordt
gekozen uit stikstof, fosfor of zwavel;

X een anion is;

m een geheel getal is dat, met de valentie van
X, voldoende is voor neutraliseren van de kationogene ladingen
35 van de polymeereenheden;

n een geheel getal is, dat gelijk is aan het aantal monomeer of polymeereenheden, dat nodig is voor geven van een molekuulgewicht in het traject van ongeveer 400 tot 6.000.000;

5 en waarin het aantal en de rangschikking van de groepen R en heteroatomen zodanig zijn, dat de chemische structuren valenties een stabiel polymeer vormen.

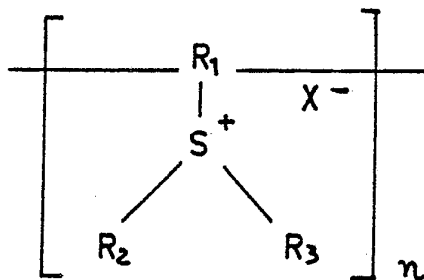
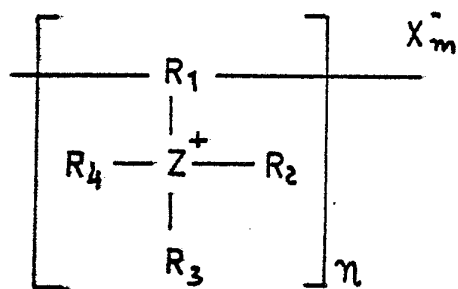
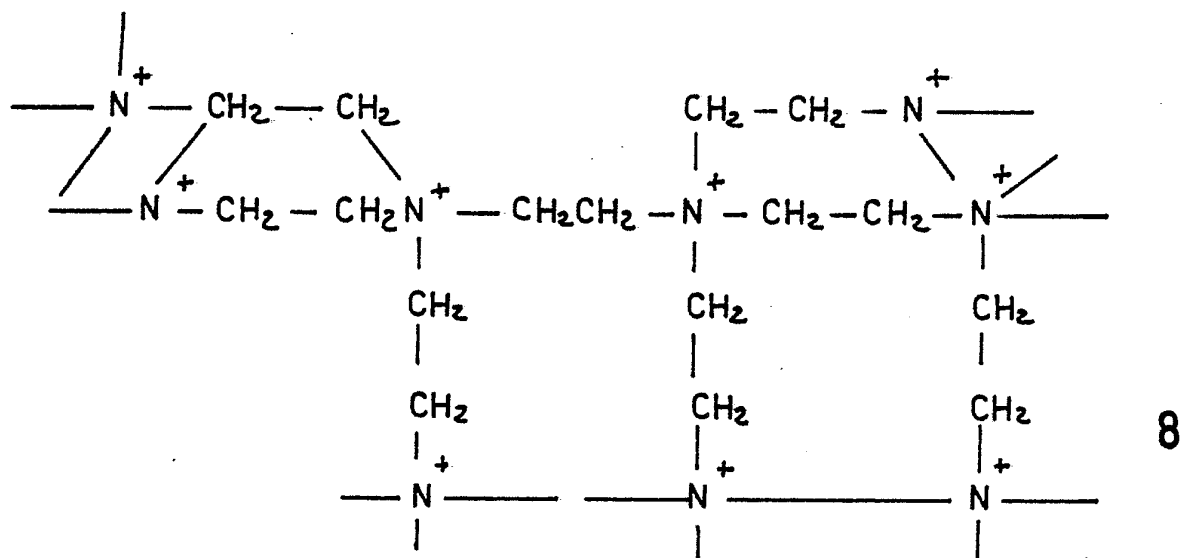
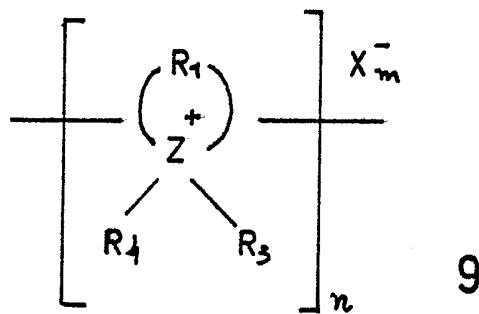
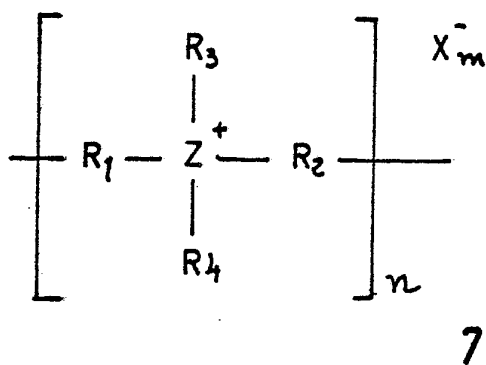
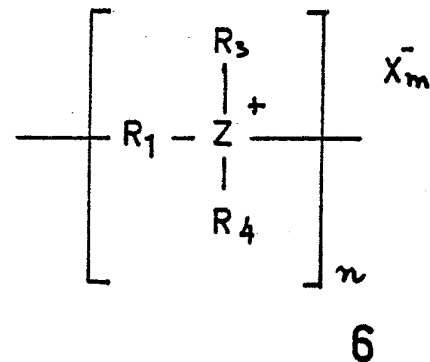
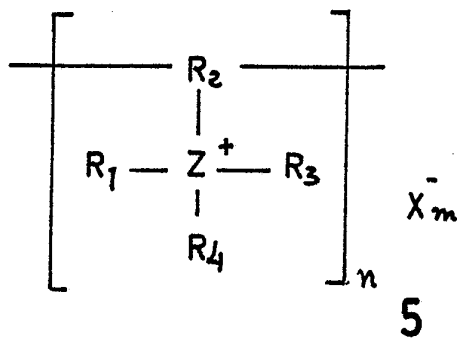
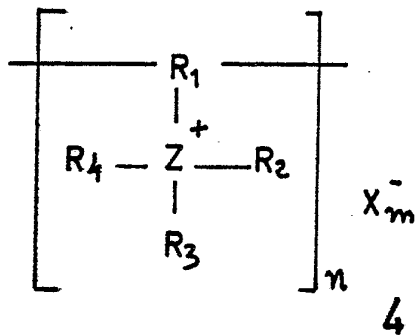
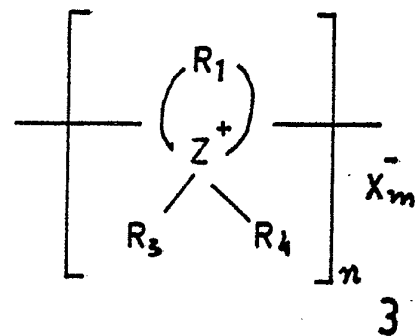
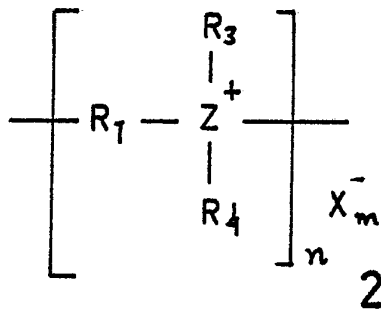
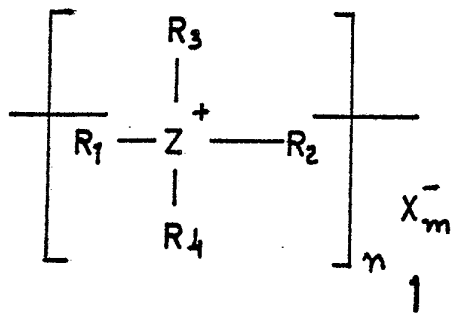
55. Werkwijze volgens conclusie 54, waarin het molekuulgewicht van het organische polymeer tenminste
10 ongeveer 1000 is en de anorganische cement vaste stoffen een significante hoeveelheid portland cement bevatten.

56. Werkwijze volgens conclusie 54,
met het kenmerk, dat het molekuulgewicht van het organische polymeer tenminste ongeveer 10.000 is en de anorganische cement
15 vaste stoffen een grootste gedeelte portland cement bevatten.

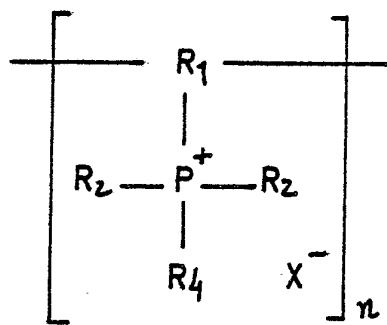
57. Werkwijze volgens conclusie 56,
met het kenmerk, dat Z een kation van stikstof is.

58. Werkwijze volgens conclusie 56,
met het kenmerk, dat Z een kation van fosfor is.

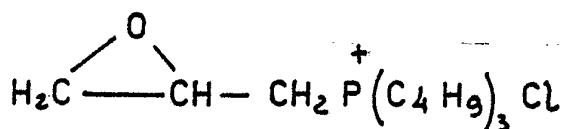
20 59. Werkwijze volgens conclusie 56,
met het kenmerk, dat Z een kation van zwavel is.



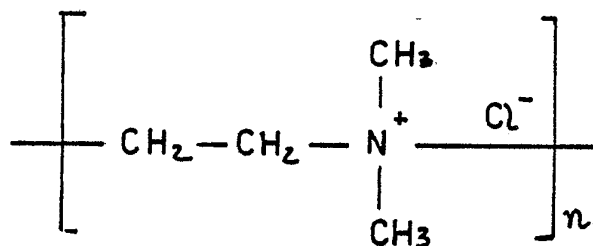
8201619



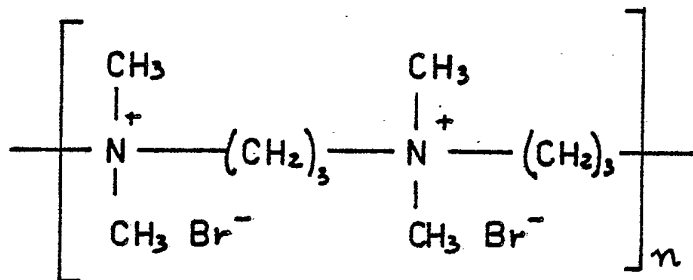
12



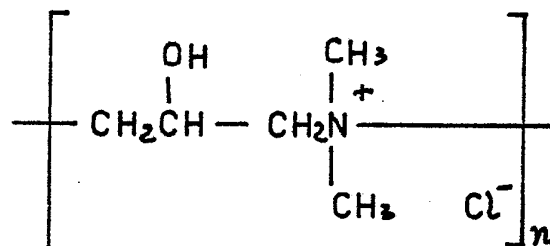
13



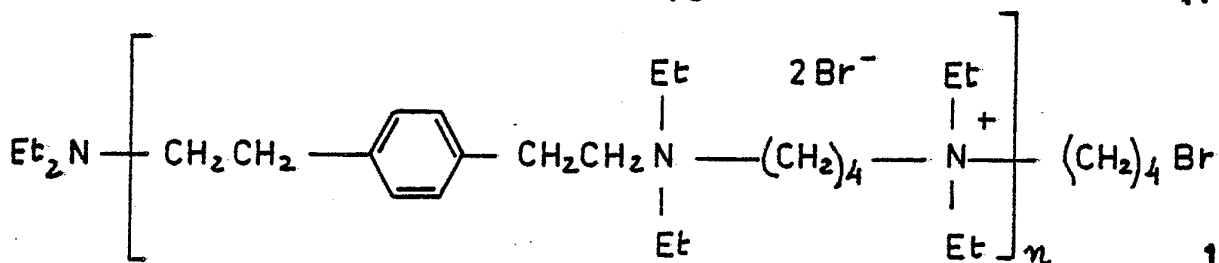
14



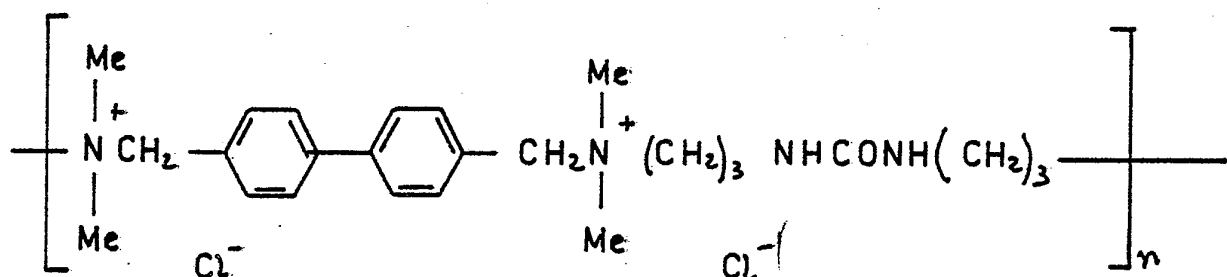
15



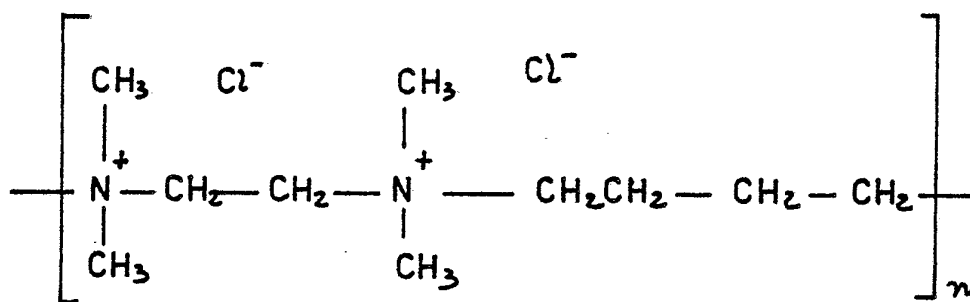
17



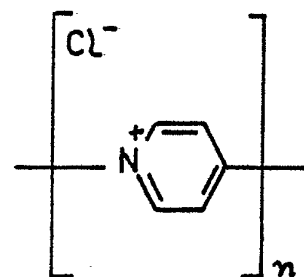
16



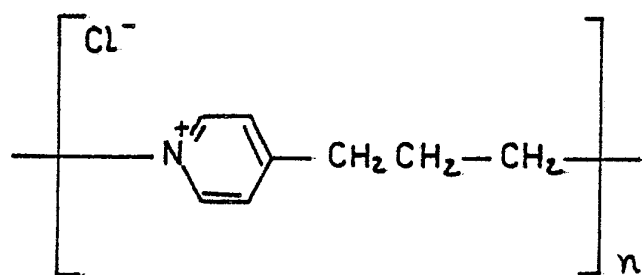
18



19

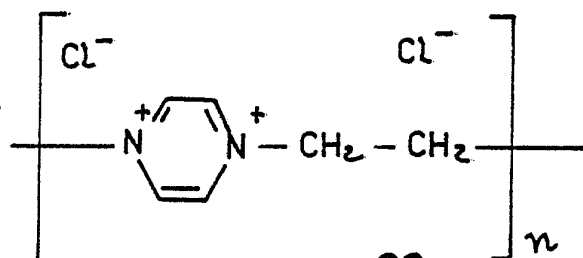


20

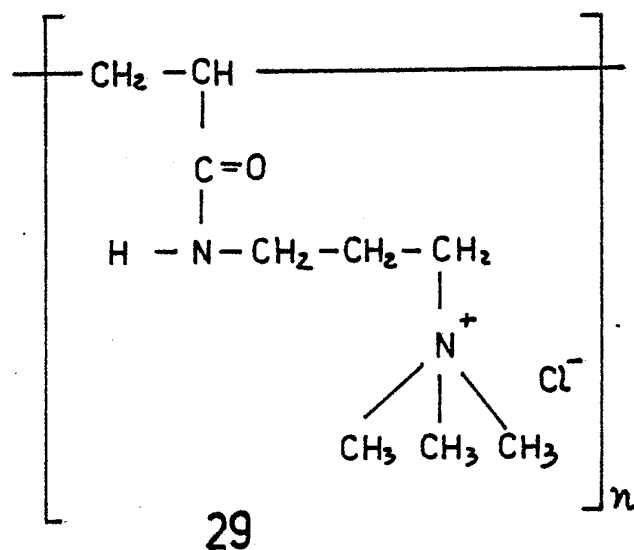
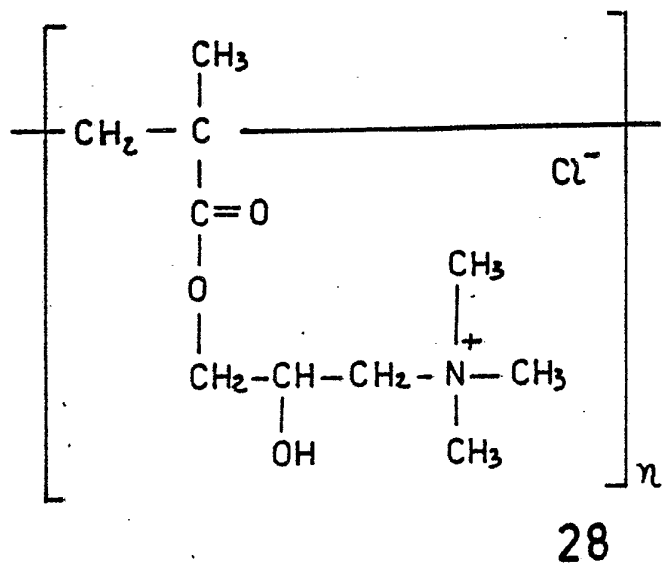
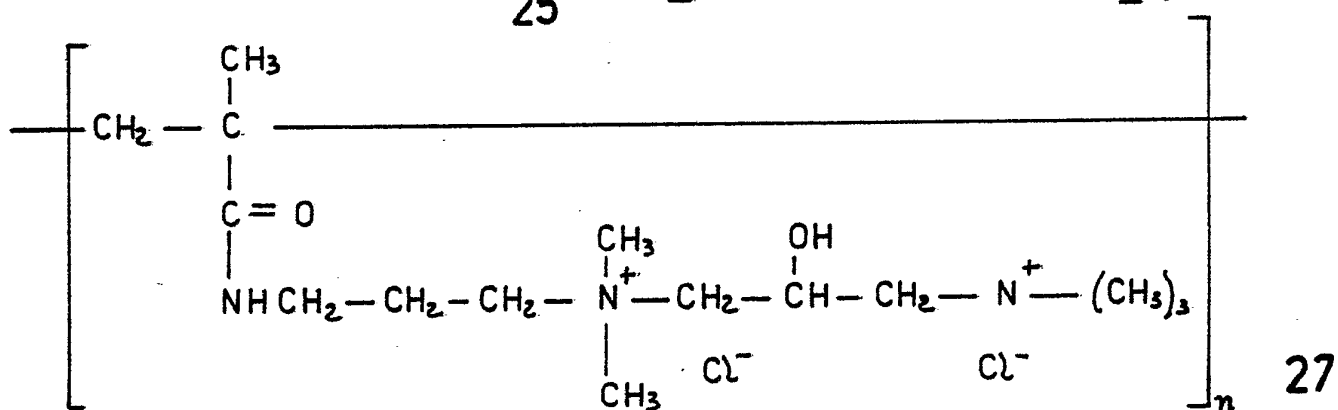
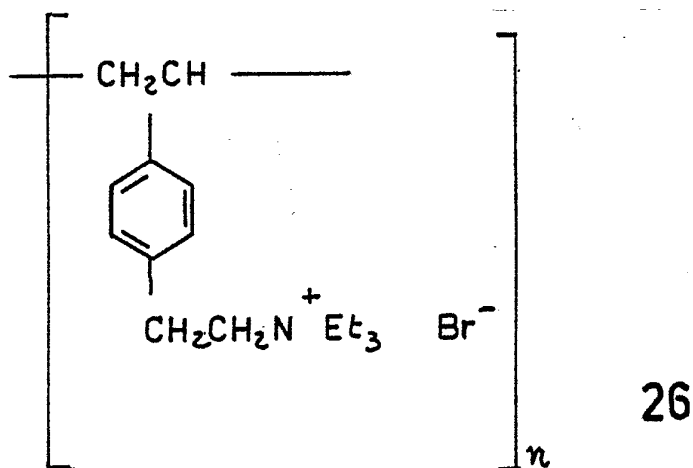
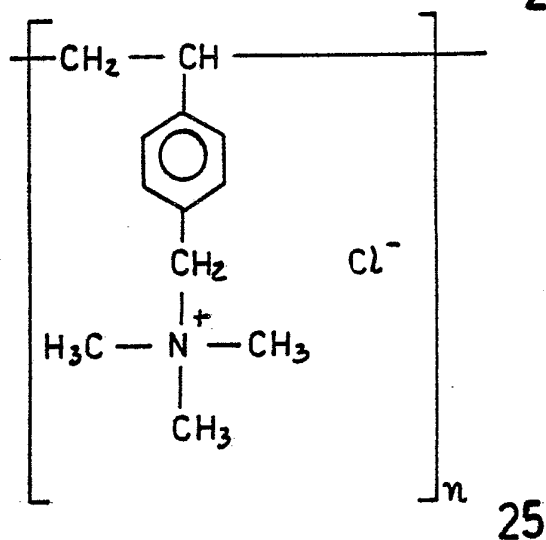
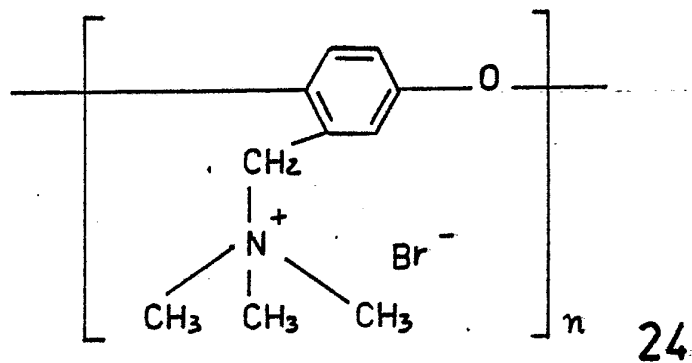
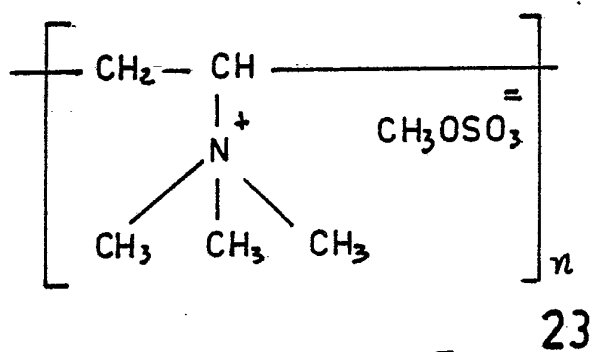


8201619

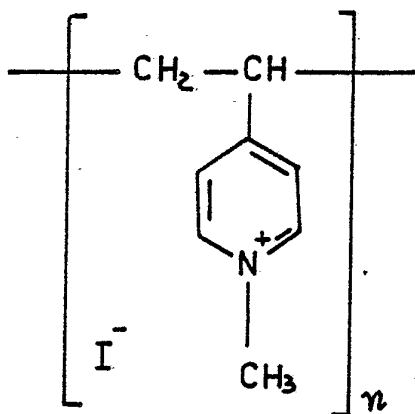
21



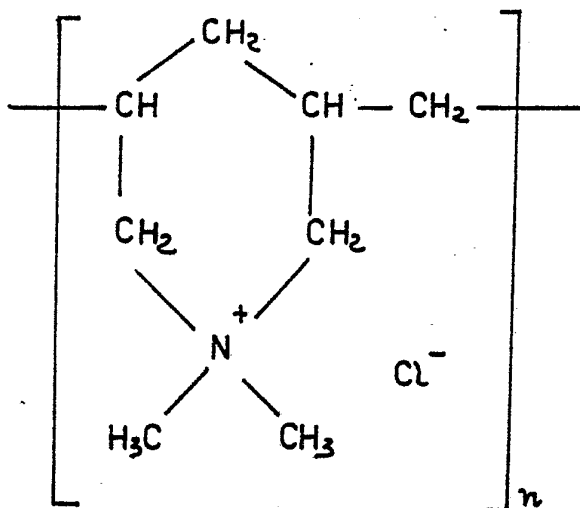
22



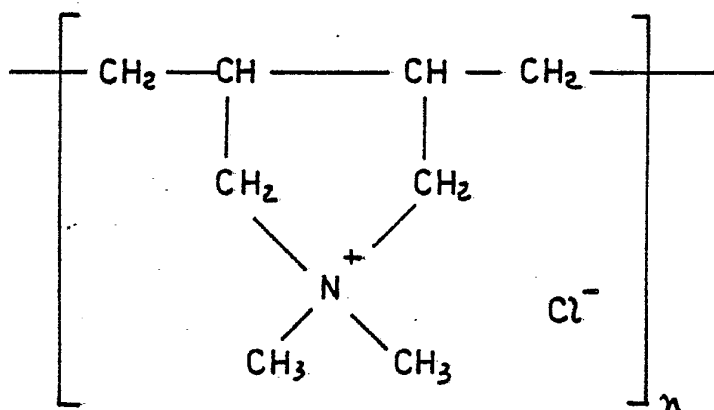
8201619



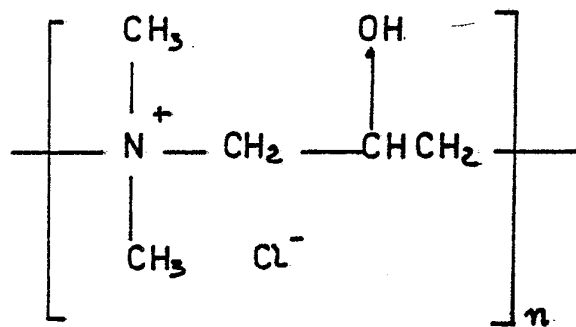
30



31



32



33

8201619