



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 22 049 T2** 2005.03.31

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 147 288 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 22 049.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB99/03978**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 973 420.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/36269**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.11.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **22.06.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **17.11.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **31.03.2005**

(51) Int Cl.7: **E21B 43/02**
E21B 43/25, E21B 33/138

(30) Unionspriorität:
212370 15.12.1998 US

(73) Patentinhaber:
**Halliburton Energy Services, Inc., Duncan, Okla.,
US**

(74) Vertreter:
Weisse und Kollegen, 42555 Velbert

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, DK, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:
HARDY, Anne, Mary, Duncan, US

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND ZUSAMMENSETZUNGEN ZUR VERRINGERUNG DER PERMEABILITÄT VON
UNTERIRDISCHEN FORMATIONEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

1. Feld der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Methoden und Zusammensetzungen für das Reduzieren der Durchlässigkeit von Untergrundzonen, und insbesondere auf verbesserte, wasserlösliche polymerische Zusammensetzungen, welche in denselben Zonen vernetzte Gels formen.

2. Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Wenn Bohrlöcher, welche öl- oder gasproduzierende Untergrundformationen penetrieren, hergestellt werden, ist dasselbe Öl oder Gas oft zusammen mit Wasser vorhanden. Das Wasser kann als Resultat einer wasserproduzierenden Zone vorhanden sein, welche über Spalten, Stellen mit hoher Durchlässigkeit, und ähnlichem mit der öl- und gasproduzierenden Formation in Verbindung steht, oder es kann aufgrund einer Reihe von anderen Vorfällen, welche dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannt sind, auftreten, wobei dieselben das Formen von Wasserkegeln, Wasserkämmen, Bodenwasser, Kanälen innerhalb des Bohrloches usw. einschliessen.

[0003] Bei verbesserten Rückgewinnungstechniken wie zum Beispiel dem Wasserspülen wird eine wässrige Spül- oder Verdrängungsflüssigkeit unter Druck über ein oder mehrere Einpreßbohrungen in eine ölhaltige Untergrundformation hinein injiziert. Der Fluß der wässrigen Flüssigkeit durch die Formation verdrängt Öl, welches in derselben enthalten ist, und treibt dieses in ein oder mehrere produzierende Bohrlöcher. Die wässrige Verdrängungsflüssigkeit fließt jedoch oft durch die durchlässigsten Zonen in der Untergrundformation, wobei weniger durchlässige Zonen, welche auch Öl enthalten, umgangen werden. Dieser unregelmässige Fluß der wässrigen Verdrängungsflüssigkeit durch die Formation reduziert den Gesamtertrag von Kohlenwasserstoff aus der Formation.

[0004] Bis heute wurden grössere Rückgewinnungsprobleme in einer ölhaltigen Untergrundformation, welche aufgrund einer unterschiedlich grossen Durchlässigkeit in derselben entstehen, durch das Reduzieren der Durchlässigkeit der Fließpfade in der Untergrundformation korrigiert, welche über eine hohe Durchlässigkeit und einen niedrigen Ölgehalt verfügen. Als ein Resultat wird die darauffolgend injizierte wässrige Verdrängungsflüssigkeit auf Fließpfade gezwungen, welche über eine niedrige Durchlässigkeit und einen hohen Ölgehalt verfügen. Die für das Reduzieren einer hohen Fließpfaddurchlässigkeit angewendeten Techniken, welche gemäß des aktuellen Standes der Technik auch als „Konformitätskontrolltechniken“ bekannt sind, schliessen das Injizieren von wässrigen Lösungen eines Polymers und Gelliermitteln in die hoch durchlässigen Fließpfade ein, wobei die Polymer innerhalb derselben gelliert und vernetzt werden. So wurden zum Beispiel schon wasserlösliche Polymer einschliesslich von Copolymeren von Acrylamid und Acrylsäure mit Chrom oder anderen metallischen Übergangionen vernetzt. Gemäß einer frühen Technik wurde eine wässrige Lösung von einem oder mehreren Polymeren oder Copolymeren mit einem vernetzenden Metallion vermischt und in die Untergrundformation injiziert, wo dasselbe vernetzt werden konnte. US-A-3,749,172 beschreibt die Anwendung von wässrigen Gels, welche mit Hilfe von bestimmten Polyacrylamiden und verwandten Polymeren sowohl wie einem vernetzenden Metallion aufbereitet wurden. WO-A-96 19636 offenbart eine Zusammensetzung, welche aus wenigstens einem nicht sauren ethylenisch ungesättigten polaren Monomer wie zum Beispiel einem Acrylamid, und wenigstens einem copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Ester wie zum Beispiel einem Alkyl oder einem Aralkylacrylat besteht, welches in dem Reservoir mit Hilfe eines polyvalenten Metallgelliermittels wie zum Beispiel Chrom oder Zirkonsalz gelliert wird. US 5246073 und US 5486312 (beide von Sandiford et al) beziehen sich auf Gels, welche in Untergrundformationen bei Temperaturen von mehr als ungefähr 175°F trotz einer Gegenwart von hartem Wasser in dem Gel stabil sind. Diese Gels beinhalten ein vernetzbares Polymer, vernetzende Mittel, hartes Wasser, und einen Puffer. Vernetzende Materiale können ausserdem in der Form von Textilschlichtemitteln, Farben, und Bohrschlammen wie in US 3697498 beschrieben angewendet werden, welche ein vernetzendes Mittel für makromolekulare Polysaccharidmateriale offenbart, welche grundsätzlich aus einer chelatbildenden Zusammensetzung bestehen, welche aus einer organischen polyelektrolytischen Ligandkomponente und einer Komponente eines Metalls der ersten Serie der Übergangselemente der periodischen Tabelle geformt wurde. US-A-5789351 beschreibt die Anwendung einer wässrigen Gellierzusammensetzung, welche ein gellierbares carboxylathaltiges Polymer und ein vernetzendes Mittel wie zum Beispiel eine multivalente metallische Zusammensetzung beinhaltet. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die geformten vernetzten Gels aufgrund der Unstabilität des Vernetzers oder des Polymers bei hohen Temperaturen oft nicht effektiv sind, d. h. bei Temperaturen von mehr als ungefähr 80°C. Dies resultiert in unkontrollierten Vernetzungsraten (zu schnell), in einer Vernetzerausfällung, einer Polymerverschlechterung, oder in einer wenig effektiven Lösungspropagierung. Versuche, diese Probleme zu korrigieren, beinhalteten das Koor-

dinieren des vernetzenden Metallions mit einem Ligand wie zum Beispiel einem Acetat des Propionats, um die Reaktion des Metallions mit dem Polymer zu verlangsamen. US-A-5,423,380 offenbart eine weitere Lösung, nämlich die Copolymerisierung von N-Vinyl-2-Pyrrolidon und/oder Natrium-2-Acrylamido-2-Methylpropan sulfonat mit Acrylamid, welche in einem temperaturstabilen Polymer resultiert. Obwohl diese und andere Techniken erfolgreich angewendet werden konnten führt die Anwendung von einigen Metallionen, d. h. Chrom, zu negativen umweltlichen Auswirkungen, und die angewendeten Metallionen können von Formationsmaterialien adsorbiert werden, wobei dieselben an einer das Polymer vernetzenden Funktion gehindert werden.

[0005] US-Anmeldung 4,773,481 von Allison et al vom 27. September 1988 beschreibt einen Prozess für das Reduzieren der Durchlässigkeit einer Untergrundformation mit Hilfe des Vernetzens von wasserlöslichen Polymeren von Polyalkylenaminen und Polyalkylenpolyaminen mit bestimmten Polymeren, welche anionisch oder hydrolysierbar sind, um anionische Polymer zu formen. Beispiele dieser anionischen Polymer sind Polyacrylamid und Alkylpolyacrylamid, Copolymer oder Polyacrylamid, und Alkylpolyacrylid mit Ethylen, Propylen und Styren, Polymaleinanhydrid und Polymethylacrylat, sowohl wie Hydrolyseprodukte derselben. Wie in derselben Anmeldung beschrieben wird schnell ein viskoses Gel geformt, wenn das wasserlösliche Polymer und das anionische Polymer vermischt werden. Bei der Anwendung wird eine Lösung des wasserlöslichen Polymers zuerst in die Untergrundzone eingepumpt, wonach dann Wasser eingeführt wird, um das wasserlösliche Polymer aus dem Bohrloch zu verdrängen und auf diese Weise ein vorzeitiges Gellieren bei der Einführung des anionischen Polymers zu verhindern. Danach wird das anionische Polymer in die Formation eingepumpt. Dieses dreistufige Verfahren verfügt in der Praxis über eine Reihe von Nachteilen und ist besonders teuer in der Durchführung, ist jedoch notwendig, da die wasserlöslichen Polyalkylenimine oder Polyalkylenpolyamide besonders schnell mit dem anionischen Polymer reagieren und nicht ohne eine vorzeitige Gellierung vorgemischt werden können.

[0006] Es besteht daher auch weiterhin ein Bedarf für verbesserte Methoden und Zusammensetzungen für das Reduzieren der Durchlässigkeit von Untergrundzonen mit Hilfe von wasserlöslichen polymerischen Komponenten, wobei das Vernetzen der Komponenten auch bei hohen Temperaturen effektiv und einfach zu kontrollieren sein sollte.

[0007] Die vorliegende Erfindung bietet Methoden und Zusammensetzungen für das Reduzieren der Durchlässigkeit von Untergrundzonen bei hohen Temperaturen, welche die weiter oben beschriebenen Anforderungen erfüllen und die Nachteile des aktuellen Standes der Technik überwinden.

[0008] Die vorliegende Erfindung bietet eine Methode für das Reduzieren der Durchlässigkeit einer Untergrundzone, welche die folgenden Stufen umfasst:

- (a) das Einführen einer wässrigen Zusammensetzung, welche aus Wasser, einem organischen Gelliermittel, und einem wasserlöslichen Polymer besteht, welches von dem vorgenannten Gelliermittel in der vorgenannten Zone vernetzt werden kann; und dann
- (b) das Formen eines vernetzten Gels in der vorgenannten Zone durch die vorgenannte wässrige Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Gelliermittel aus einem metallionischen, chelatbildenden, wasserlöslichen Polyalkylenimin besteht.

[0009] Das wasserlösliche Polymer besteht vorzugsweise aus einem Copolymer eines ethylenisch ungesättigten polaren Monomers und einem ethylenisch ungesättigten Ester.

[0010] Das chelatbildende organische Gelliermittel besteht aus einem wasserlöslichen Polyalkylenimin, welches mit einem Metallion chelatbildend ist, und vorzugsweise aus einem Polyethylenimin, welches mit Zirconium chelatbildend ist.

[0011] Das ethylenisch ungesättigte polare Monomer in dem Copolymer ist vorzugsweise ein Amid einer ungesättigten Karbonsäure, vorzugsweise Acrylamid, und der ethylenisch ungesättigte Ester in dem Copolymer wird vorzugsweise aus einer Hydroxylzusammensetzung und einer ethylenisch ungesättigten Karbonsäure wie zum Beispiel Acrylsäure, Methacrylsäure, und ähnlichen geformt. Ein bevorzugter ungesättigter Ester ist 7-Butylacrylat.

[0012] Bei einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann anstelle der Anwendung des oben beschriebenen Copolymers, welches mit Hilfe des chelatbildenden Gelliermittels rapide vernetzt wird, nachdem sich das chelatbildende Gelliermittel dissoziiert, das Copolymer stabilisiert werden, wobei dasselbe bei hohen Temperaturen nicht so sehr rapide vernetzt wird und ausserdem über eine grössere Langzeitgelstärke verfügt, nachdem es vernetzt wurde, d. h. durch das Umformen desselben in ein Terpolymer oder ein Tetrapolymer. Dies bedeutet, dass das weiter oben beschriebene ethylenisch ungesättigte polare Monomer,

vorzugsweise Acrylamid, und der ethylenisch ungesättigte Ester, vorzugsweise T-Butylacrylat, anstatt mit einem Copolymer mit AMPS® (2-Acrylamido-2-Methylpropansulfonsäure) und/oder N-Vinylpyrrolidon reagiert werden, um auf diese Weise ein Terpolymer zu produzieren, d. h. Polyacrylamid/T-Butylacrylat/AMPS®, oder Polyacrylamid/T-Butylacrylat/N-Vinylpyrrolidon, oder ein Tetrapolymer, d. h. Polyacrylamid/T-Butylacrylat/AMPS®/N-Vinylpyrrolidon. Das am häufigsten bevorzugte Terpolymer ist Polyacrylamid/T-Butylacrylat/N-Vinylpyrrolidon.

[0013] Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung für das Reduzieren der Durchlässigkeit einer Untergrundzone bestehen grundsätzlich aus Wasser, einem Copolymer eines ethylenisch ungesättigten polaren Monomers, und einem ethylenisch ungesättigten Ester oder einem Terpolymer oder Tetrapolymer des vorgenannten polaren Monomers und Ester mit AMPS® und/oder N-Vinylpyrrolidon, und einem chelatbildenden organischen Gelliermittel.

[0014] Es ist deshalb ein allgemeines Ziel der vorliegenden Erfindung, verbesserte Methoden und polymerische Zusammensetzungen für das Reduzieren der Durchlässigkeit von Untergrundzonen zu bieten.

[0015] Andere und weitere Ziele, Eigenschaften, und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden dem Fachmann auf diesem Gebiet mit Hilfe der Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen sofort deutlich werden.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0016] Fig. 1 zeigt eine graphische Darstellung, welche die Vernetzungszeiten im Vergleich mit der Temperatur der wässrigen Polymerzusammensetzungen illustriert, welche über verschiedene, nicht chelatbildende Polyethylenimin-Gelliermittelkonzentrationen verfügen.

[0017] Fig. 2 zeigt eine graphische Darstellung, welche die Viskosität im Vergleich mit der Gellierzeit für eine wässrige Polymerzusammensetzung illustriert, welche ein nicht chelatbildendes Polyethylenimin-Gelliermittel beinhaltet, und für eine ähnliche wässrige Polymerzusammensetzung, welche ein mit einem Metallion chelatbildendes Polyethylenimin-Gelliermittel beinhaltet.

[0018] Fig. 3 zeigt eine graphische Darstellung, welche die Viskosität im Vergleich mit der Gellierzeit für eine wässrige Copolymerzusammensetzung illustriert, welche ein nicht chelatbildendes Polyethylenimin-Gelliermittel beinhaltet, für eine wässrige Terpolymerzusammensetzung, welche ein nicht chelatbildendes Polyethylenimin-Gelliermittel beinhaltet, und für eine wässrige Terpolymerzusammensetzung, welche ein chelatbildendes Polyethylenimin-Gelliermittel beinhaltet.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0019] Wie schon erwähnt bestehen die polymerischen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung für das Reduzieren der Durchlässigkeit einer Untergrundzone grundsätzlich aus Wasser, einem Copolymer eines ethylenisch ungesättigten polaren Monomers, und einem ethylenisch ungesättigten Ester oder einem Terpolymer oder Tetrapolymer eines ethylenisch ungesättigten polaren Monomers, einem ethylenisch ungesättigten Ester, AMPS® und/oder N-Vinylpyrrolidon und einem chelatbildenden organischen Gelliermittel.

[0020] Das für das Formen der Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung angewendete Wasser kann Wasser aus einer beliebigen Quelle sein, solange wie es nicht negativ mit anderen Komponenten der Zusammensetzung reagiert. Im allgemeinen kann das Wasser aus frischem Wasser, aus Wasser mit verschiedenen Mengen von einem oder mehreren Salzen, oder aus einer in einer Untergrundformation produzierten Sole oder Meerwasser bestehen.

[0021] Die Copolymer, welche sich für die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung als nützlich erwiesen haben, werden aus wenigstens einem ethylenisch ungesättigten polaren Monomer und wenigstens einem ethylenisch ungesättigten Ester geformt. Das ethylenisch ungesättigte polare Monomer kann aus einer ungesättigten Karbonsäure bezogen werden, wobei die ungesättigte Gruppe aus Vinyl oder Alphamethylvinyl besteht. Das polare Monomer, welches aus der Säure geformt wird, ist nicht sauer und besteht vorzugsweise aus einem primären, sekundären oder tertiären Amid der ungesättigten Karbonsäure. Das Amid kann aus Ammoniak oder einem primären oder sekundären Alkylamid bezogen werden, d. h. einem Alkylamid mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, welches auch durch wenigstens eine Hydroxylgruppe ersetzt werden kann. Dies bedeutet, dass das Amid der Säure aus einem Alkylolamid wie zum Beispiel Ethanolamid bestehen kann. Beispiele ge-

eigneter ethylenisch ungesättigter polarer Monomer sind Acrylamid, Methanacrylamid, und Acrylethanolamid. Das ethylenisch ungesättigte polare Monomer kann ausserdem aus einer vinylheterozyklischen Verbindung mit wenigstens einem Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom in einem Ring mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen bestehen, wie zum Beispiel einem solchen mit wenigstens einer Carbonylgruppe innerhalb des Rings, d. h. N-Nicylpyrrolidon, Caprolactam, oder einem Vinylpyridin.

[0022] Die ethylenisch ungesättigten Ester, welche mit dem weiter oben beschriebenen ethylenisch ungesättigten polaren Monomer angewendet werden können, um ein Copolymer zu formen, werden aus einer Hydroxylverbindung und einer ethylenisch ungesättigten polaren Karbonsäure geformt. Die ethylenisch ungesättigte Gruppe befindet sich vorzugsweise in der Alpha-bis-Beta oder der Beta-bis-Gamma Position relativ zu der Carbongruppe. Bevorzugte Säuren umfassen Kohlenstoffatome innerhalb eines Bereichs von 3 bis 20. Beispiele dieser Säuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, und Cinnamylsäure. Die Hydroxylverbindung besteht vorzugsweise aus einem Alkohol mit der Formel ROH, wobei R eine Hydrocarbylgruppe repräsentiert. Bevorzugte Hydrocarbylgruppen sind Alkylgruppen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylgruppen mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen wie zum Beispiel aromatische Hydrocarbylgruppen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, und Arylalkylgruppen mit 7 bis 24 Kohlenstoffatomen. Spezifische Beispiele von R-Gruppen sind Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Amyl, Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, und Decyl (einschliesslich aller Stereoisomer), Alkyl, Cyclohexyl, Palmityl, Stearyl, Phenyl, und Benzyl. Die R-Gruppe kann ausserdem aus einer Hydrocarbylgruppe bestehen, welche durch wenigstens einen, d. h. 1 bis 3 Ersatzgruppen wie zum Beispiel Hydroxyl-, Ether-, und Thioethergruppen ersetzt wird. Elektronspendende Ersatzgruppen werden dabei bevorzugt. Etherersatzgruppen werden auch bevorzugt, besonders Alkoxy, Aryloxy, und Arylalkoxy, bei welchen die Alkyl-, Aryl-, und Arylalkylgruppen wie oben beschrieben sein können. Vorzugsweise befindet sich die Ersatzgruppe an dem gleichen Kohlenstoffatom der R-Gruppe wie dasjenige, welches mit der Hydroxylgruppe in der Hydroxylverbindung verbunden ist, wobei Alkoxymethyl- und Arylalkyloxymethylgruppen bevorzugt werden. Die Hydroxylverbindung kann aus einer primären, sekundären Iso- oder tertiären Verbindung bestehen, vorzugsweise mit einem tertiären Kohlenstoffatom, welches mit der Hydroxylgruppe verbunden ist, d. h. Tert-Butyl und Trityl. Die R-Gruppe kann auch eine heterozyklische Gruppe umfassen, entweder für das direkte Verbinden mit der Hydroxylgruppe der Formel ROH, oder durch eine Alkylen-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel Methylen, von demselben getrennt. Auf diese Weise kann die R-Gruppe aus einer gesättigten oder ungesättigten heterozyklischen oder heterozyklischen Alkylen-Gruppe bestehen, d. h. mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen und wenigstens einen oder zwei Ringheteroatomen, welche aus Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel ausgewählt werden. Beispiele solcher Gruppen sind Furyl, Tetrahydrofuryl, Furfuryl, und Tetrahydrofurfuryl, Pyranil, und Tetrahydropyranil. Bevorzugte R-Gruppen sind Tert-Butyl, Trityl, Methoxymethyl, Benzyloxymethyl, und Tetrahydropyranil. Andere, weniger bevorzugte R-Gruppen schliessen Stearyl, Isopropyl, Ethyl, und Methyl ein. Der am meisten bevorzugte Ester ist T-Butyl-Ester.

[0023] Das Copolymer kann zwischen ungefähr 0.01 und ungefähr 50 Molprozent des polaren Monomers, und zwischen ungefähr 50 bis ungefähr 99.99 Molprozent des Estermonomers beinhalten. Insbesondere wird eine Menge des polaren Monomers in dem Copolymer von ungefähr 85 bis ungefähr 95 Molprozent bevorzugt, wobei das Estermonomer in einer Menge von ungefähr 5 bis ungefähr 15 Molprozent vorhanden ist. Das Copolymer kann aus einem Block- oder einem Nicht-Block-Monomer, einem regulären oder einem wählbaren Copolymer, oder aus einem Propfpolymer bestehen, wobei die Estereinheiten auf ein polymerisiertes polares Polymer gepropft werden, d. h. der Ester wird auf ein Polyacrylamid aufgepropft.

[0024] Das Copolymer ist vorzugsweise so weit in Wasser löslich, dass wenigstens 10 Gramm pro Liter in destilliertem Wasser bei 15°C, und 10 Gramm pro Liter in einer wässrigen Natriumchloridlösung mit 32 Gramm Natriumchlorid bei 25°C vorhanden sind. Wenn erwünscht kann das Copolymer mit einem oberflächenaktiven Mittel gemischt werden, um auf diese Weise dessen Auflösungsfähigkeit in der angewendeten Wasser- oder Salzlösung zu fördern. Das Copolymer kann über ein durchschnittliches Molekulargewicht innerhalb eines Bereiches von ungefähr 50.000 bis 20.000.000, und vorzugsweise von ungefähr 100.000 bis ungefähr 500.000 verfügen. Ein Copolymer mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von ungefähr 50.000 verfügt nach der Auflösung desselben in destilliertem Wasser in einer Menge von ungefähr 3.6% Massenanteil der Lösung bei 19°C über eine Viskosität 10 bis ungefähr 200 Centipoise. Das Copolymer ist vorzugsweise abscherverdünntbar, wobei die Viskosität sich bei einer 10%igen Steigerung der Abscherrate um mindestens 10% reduziert. Das Copolymer kann mit Hilfe von herkömmlichen Methoden für das Copolymerisieren von ethylenisch ungesättigten Monomeren in einer Lösung, Emulsion, oder Suspension produziert werden.

[0025] Um die Vernetzung der Polymerzusammensetzung zu verlangsamen und die Gelstärke derselben nach der Vernetzung zu steigern, kann ein Terpolymer oder ein Tetrapolymer des weiter oben beschriebenen

polaren Monomers, des oben beschriebenen Esters, des AMPS[®] und/oder des N-Vinylpyrrolidons das oben beschriebene Copolymer ersetzen. Das Terpolymer kann ungefähr 50 bis ungefähr 98.9 Molprozent des polaren Monomers beinhalten, ungefähr 0.01 bis ungefähr 50 Molprozent des Esters, und ungefähr 1 bis ungefähr 40 Molprozent des AMPS[®] oder des N-Vinylpyrrolidonmonomers. Das Tetrapolymer kann ungefähr 50 bis ungefähr 97.9 Molprozent des polaren Monomers beinhalten, ungefähr 0.01 bis ungefähr 50 Molprozent des Esters, ungefähr 1 bis ungefähr 20 Molprozent des AMPS[®], und ungefähr 1 bis ungefähr 20 Molprozent des N-Vinylpyrrolidons. Das Terpolymer oder Tetrapolymer kann aus einem Block- oder Nicht-Block-Polymer, einem regulären oder einem wählbaren Polymer, oder aus einem Propfpolymer bestehen. Die Auflösungsfähigkeit, das Molekulargewicht, die Viskosität, die Produktion und andere Eigenschaften des Terpolymers oder Tetrapolymeres sollten ausserdem im allgemeinen den oben beschriebenen für das Copolymer entsprechen.

[0026] Geeignete organische Gelliermittel für die Anwendung gemäß der vorliegenden Erfindung sind mit Metallionen chelatbildende, wasserlösliche Polymer, welche das oben beschriebene Copolymer vernetzen können. Besonders geeignete dieser wasserlöslichen polymerischen Gelliermittel sind chelatbildende Polyethylenimine und Polypropylenimine. Von diesen wird ein chelatbildendes Polyethylenamin am häufigsten bevorzugt. Wie schon erwähnt wird das Gelliermittel durch das Chelatbilden des Polymers mit einem Metallion daran gehindert, das Copolymer bei hohen Temperaturen vorzeitig zu vernetzen. Dies bedeutet, dass das angewendete Polyalkylenimin mit einem Metallion chelatbildend ist, welches aus einer der Gruppen ausgewählt wird, welche aus Zirkonion, Kobaltion, Nickelion, Eisenion, Titan-IV-Ion, und Kupferion bestehen. Von diesen wird Zirkonion am häufigsten bevorzugt.

[0027] Bevorzugte Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung bestehen aus Wasser, einem Copolymer eines ethylenisch ungesättigten polaren Monomers, und einem ethylenisch ungesättigten Ester oder einem Terpolymer oder Tetrapolymer des polaren Monomers, des Esters, des AMPS[®] und/oder des N-Vinylpyrrolidons, welches in einer Menge innerhalb eines Bereichs von ungefähr 1% bis ungefähr 20% Massenanteil des darin enthaltenen Wassers in der Zusammensetzung vorhanden ist, und einem chelatbildenden organischen Gelliermittel, welches in einer Menge innerhalb eines Bereichs von ungefähr 0.1% bis ungefähr 4% Massenanteil des darin enthaltenen Wasser vorhanden ist. Das ethylenisch ungesättigte polare Monomer in dem Copolymer, Terpolymer, oder Tetrapolymer ist vorzugsweise ein Amid einer ethylenisch ungesättigten Karbonsäure, und vorzugsweise von Acrylamid. Der ethylenisch ungesättigte Ester in dem Copolymer, Terpolymer, oder Tetrapolymer wird vorzugsweise aus einer Hydroxylverbindung und einer ethylenisch ungesättigten Karbonsäure geformt, welche aus der Gruppe von Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, und Cinnamylsäure ausgewählt wird. Die Hydroxylverbindung besteht vorzugsweise aus einem Alkohol mit der Formel ROH, wobei R eine Gruppe repräsentiert, welche aus Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Arylalkyl, oder einer aromatischen oder heterozyklischen Gruppe ausgewählt wird, welche durch eine oder mehrere Gruppen ersetzt wird, welche aus den Hydroxyl-, Ether-, und Thioethergruppen ausgewählt wird. Am bevorzugtesten besteht das ethylenisch ungesättigte Estermonomer aus T-Butylacrylat. Wie schon erwähnt beinhaltet das Terpolymer oder das Tetrapolymer auch ein AMPS[®]-Monomer und/oder ein N-Vinylpyrrolidonmonomer. Das chelatbildende organische Gelliermittel besteht vorzugsweise aus einem wasserlöslichen Polyalkylenimin, welches mit einem Metallion chelatbildend ist, wobei dasselbe aus der Gruppe von Zirkonion, Kobaltion, Nickelion, Eisenion, Titan-IV-Ion, und Kupferion ausgewählt wird. Am bevorzugtesten besteht das Gelliermittel aus Polyethylenimin, welches mit einem Zirkonion chelatbildend ist. Im allgemeinen besteht das chelatbildende Gelliermittel zu einem Verhältnis innerhalb eines Bereichs von ungefähr 2 : 1 bis ungefähr 1 : 10 Massenanteilen, und vorzugsweise ungefähr 1 : 5 Massenanteilen aus Metallion und Polyalkylenimin.

[0028] Die am häufigsten bevorzugten Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung für das Reduzieren der Durchlässigkeit einer Untergrundzone bestehen aus Wasser, einem Copolymer von Acrylamid, und T-Butylacrylat oder einem Terpolymer von Acrylamid, T-Butylacrylat und N-Vinylpyrrolidon, welches in einer Menge von ungefähr 5% Massenanteil des darin enthaltenen Wassers vorhanden ist, und einem Gelliermittel, welches mit Zirkonium chelatbildend ist und aus Polyethylenimin in einem Gewichtsverhältnis von ungefähr 1 Teil Zirkonium zu ungefähr 5 Teilen Polyethylenimin Massenanteil der Zusammensetzung, und in einer Menge von ungefähr 1% Massenanteil des darin enthaltenen Wassers in derselben vorhanden ist.

[0029] Es hat sich erwiesen, dass die Vernetzungsreaktion zwischen einem Copolymer, Terpolymer, oder Tetrapolymer der vorliegenden Erfindung mit einem nicht-chelatbildenden Polyalkylenimin-Gelliermittel bei Temperaturen von unter und über 110°C zwei verschiedene Mechanismen beinhaltet. Wenn die Vernetzung bei Temperaturen unter 110°C stattfindet, formen die vernetzenden Polymer ein kovalentes, temperaturstabiles Gel für Temperaturen von bis zu mindestens ungefähr 160°C. Wenn die Vernetzungsreaktion jedoch bei einer Temperatur von mehr als 110°C stattfindet, kann das entstehende Gel innerhalb von wenigen Stunden einer Synärese unterliegen. Wenn jedoch das chelatbildende Polyalkylenimin-Gelliermittel der vorliegenden Erfin-

ung angewendet wird, können die Polymer auch über 110°C vernetzt werden und bleiben dennoch stabil, d. h. es tritt keine Synärese auf. Dies beruht auf der Tatsache, dass das Metallion die Stellen vernetzt, die von dem Gelliermittelpolymer nicht vernetzt werden.

[0030] Die Methoden der vorliegenden Erfindung für das Reduzieren der Durchlässigkeit einer Untergrundzone bestehen aus den Stufen des Einführens einer wässrigen Zusammensetzung, welche aus Wasser, einem chelatbildenden organischen Gelliermittel, und einem Copolymer eines ethylenisch ungesättigten polaren Monomers sowohl wie einem ethylenisch ungesättigten Ester oder einem Terpolymer oder Tetrapolymer des polaren Monomers, des Esters, oder eines AMPS® und/oder eines N-Vinylpyrrolidonmonomers in die Zone besteht, und dem darauffolgenden Formen eines vernetzten Gels durch die wässrige Zusammensetzung in der Zone. Das Formen des vernetzten Gels in der Zone reduziert oder vollständig blockiert die Durchlässigkeit derselben Zone, wobei der Flüssigkeitsfluß durch die Zone reduziert oder abgebrochen wird.

[0031] Zur weiteren Veranschaulichung der Methoden und Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung beziehen wir uns nun auf die folgenden Beispiele.

Beispiel 1

[0032] Acht wässrige, aus Wasser, einem Copolymer von Acrylamid und T-Butylacrylat und einem nicht chelatbildenden Polyethylenimin bestehende Polymerzusammensetzungen wurden vorbereitet, wobei dieselben verschieden grosse Mengen von Copolymer- und Polyethylenimin enthielten, d. h. Mengen von Polyethylenimin zwischen ungefähr 0.17% und ungefähr 2% Massenanteil von Wasser in der Zusammensetzung, und Mengen von Copolymer von ungefähr 3% bis ungefähr 10% Massenanteil des Wassers in der Zusammensetzung. Proben einer jeden Zusammensetzung wurden dann bei Temperaturen von 50°C bis 115°C vernetzt, und die Vernetzungszeit für jede der Zusammensetzungen wurde für jede Temperatur bestimmt. Diese Datenpunkte wurden dann zur Erstellung einer graphischen Darstellung der Vernetzungszeit (Stunden) im Verhältnis zur Temperatur (°C) verwendet, welche in **Fig. 1** dargestellt ist.

[0033] Wie bei der Ansicht von **Fig. 1** deutlich erkennbar ist laufen die Vernetzungszeiten für die Zusammensetzungen aufeinander zu, wenn die Temperatur steigt, und deuten damit an, dass die Vernetzung der Polymerzusammensetzung bei hohen Temperaturen unabhängig von der Menge des Gelliermittels in der Zusammensetzung sehr rapide stattfindet.

Beispiel 2

[0034] Eine wässrige Polymerzusammensetzung, bestehend aus Wasser, einem Copolymer aus Acrylamid und T-Butylacrylat, welches von ungefähr 10% Massenanteil des darin vorhandenen Wassers in der Zusammensetzung vorhanden ist, und einem nicht chelatbildenden Polyethylenimin-Gelliermittel, welches in einer Menge von ungefähr 1% Massenanteil des darin enthaltenen Wassers in der Zusammensetzung vorhanden ist, wurde zunächst vorbereitet. Der pH-Wert der Zusammensetzung wurde dann mit HCl auf 9.6 eingestellt. Die für das Vernetzen der Polymerzusammensetzung erforderliche Zeit bei 100°C wurde dann bestimmt.

[0035] Es wurde dann eine zweite wässrige Polymerzusammensetzung mit einem pH-Wert von 9.6 vorbereitet, die mit einer Ausnahme mit der oben beschriebenen Zusammensetzung identisch war, d. h. das hier angewendete Polyethylenimin-Gelliermittel wurde mit Zirkonion chelatgebildet. Die für das Vernetzen der zweiten wässrigen Polymerzusammensetzung erforderliche Zeit bei 100°C wurde auch bestimmt. Die Resultate dieser Tests sind in der graphischen Darstellung der Viskosität (cp) im Verhältnis zu der Gellierzeit (Stunden) in **Fig. 2** aufgeführt.

[0036] Aus **Fig. 2** ist ausserdem ersichtlich, dass die wässrige Polymerzusammensetzung mit einem chelatbildenden Polyethylenimin-Gelliermittel für die Vernetzung ungefähr zweimal so lange brauchte wie die Zusammensetzung mit einem nicht chelatbildenden Polyethylenimin-Gelliermittel.

Beispiel 3

[0037] Eine Reihe von wässrigen Polymerzusammensetzungen wurde dann mit verschiedenen Salzwasserlösungen, einem Copolymer aus Acrylamid und 7-Butylacrylat, welches in einer Menge von ungefähr 5% Massenanteil des darin enthaltenen Wassers in der wässrigen Polymerzusammensetzung vorhanden ist, und verschiedenen Polyethylenimin-(PEI-)Gelliermitteln vorbereitet, welche nicht gelatbildende Gelliermittel und mit Zirkonium (Zr) chelatgebildete Gelliermittel einschliessen. Die Zusammensetzungen wurden dann bei 122°C

vernetzt und wurden bei dieser Temperatur über verschieden lange Zeitperioden ausgehärtet, wonach die vernetzten und ausgehärteten Polymer auf eine mögliche Synärese überprüft wurden. Die Resultate dieser Tests sind weiter unten in Tabelle I aufgeführt.

TABELLE I
Synäresetests

Zusammensetzung Nr.	Menge von nicht chelatbildendem PEI, % Massenanteil Wasser	Menge von chelatbildendem PEI, % Massenanteil Wasser	Gewichtsverhältnis von Zr zu PEI	Angewendete Salzlösung	Aushärtungszeit bei 122°C	Anmerkungen bez. einer Synärese
1	-	1	1:5	2% Mass. KCl	8 Tage	Keine Synärese
2	-	1	1:10	2% Mass. KCl	8 Tage	24% Synärese
3	-	1	1:5	Meerwasser	8 Tage	15% Synärese
4	-	1	1:10	Meerwasser	8 Tage	32% Synärese
5	-	0.5	1:5	2% Mass. KCl	8 Tage	Keine Synärese
6	-	0.5	1:5	6% Mass. KCl	8 Tage	Keine Synärese
7	-	0.5	1:5	6% Mass. NaCl	8 Tage	Keine Synärese
8	-	1	1:5	6% Mass. KCl	8 Tage	15% Synärese
9	1	-	-	2% Mass. KCl	16 Stunden	27% Synärese
10	0.5	-	-	2% Mass. KCl	16 Stunden	25% Synärese

[0038] Aus Tabelle I ist deutlich ersichtlich, dass die wässrigen Polymerzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung, welche mit Salzlösungen mit einer niedrigen Konzentration und/oder Zr-zu-PEI-Verhältnissen von 1 : 5 geformt wurden, stabil sind und keine Synärese aufweisen.

Beispiel 4

[0039] Drei wässrige Polymerzusammensetzungen wurden mit Hilfe von 2% Massenanteil einer wässrigen KCl-Lösung vorbereitet. Die erste beinhaltete ein Copolymer aus Acrylamid und T-Butylacrylat (AA-tBA) in einer Menge von ungefähr 7% Massenanteil des darin enthaltenen Wassers und ein nicht chelatbildendes Polyethylenimin-(PEI-)Gelliermittel in einer Menge von ungefähr 0.5% Massenanteil des Wassers. Die zweite beinhaltete ein Terpolymer aus Acrylamid, T-Butylacrylat, und N-Vinylpyrrolidon (AA-tBA-NVP) in einer Menge von ungefähr 7% Massenanteil des Wassers und einem nicht chelatbildenden Polyethylenimin-(PEI-)Gelliermittel in einer Menge von ungefähr 0.5% Massenanteil des Wassers. Die dritte beinhaltete ein Terpolymer aus Acrylamid, T-Butylacrylat, und N-Vinylpyrrolidon (AA-tBA-NVP) in einer Menge von ungefähr 7% Massenanteil des Wassers und einem Gelliermittel aus Polyethylenimin, welches mit Zirconium (Zr PEI) chelatbildend ist, in einer Menge von ungefähr 0.5% Massenanteil des Wassers.

[0040] Die für das Vernetzen der drei Zusammensetzungen bei einer Temperatur innerhalb eines Bereichs von ungefähr 114°C bis ungefähr 118°C erforderlichen Zeiten wurden bestimmt, und sind in der graphischen Darstellung der Viskosität (cp) im Vergleich zur Gellierzeit (Stunden) in **Fig. 3** dargestellt.

[0041] Aus **Fig. 3** ist weiter deutlich ersichtlich, dass die erste Polymerzusammensetzung, welche das Copolymer AA-tBA und das nicht chelatbildende PEI beinhaltete, zuerst gellierte (ungefähr 4 Stunden Gellierzeit), gefolgt von der zweiten Polymerzusammensetzung, welche das Terpolymer AA-tBA-NVP und das nicht chelatbildende PEI beinhaltete (ungefähr 8 Stunden Gellierzeit), wobei die dritte Zusammensetzung, welche das Terpolymer AA-tBA-NVP und das chelatbildende PEI Gelliermittel beinhaltete, den letzten Platz belegte (ungefähr 9.5 Stunden Gellierzeit).

Beispiel 5

[0042] Verschiedene wässrige Polymerzusammensetzungen wurden mit Hilfe von 2% Massenanteil einer wässrigen KCl-Lösung, verschiedenen Copolymeren und Terpolymeren, und chelatbildenden und nicht chelatbildenden Polyethylenimin-Gelliermitteln vorbereitet.

[0043] Die Polymerzusammensetzungen konnten dann gellieren, und wurden daraufhin auf ihre Gelstärke untersucht, wonach sie vier Tage lang auf eine Temperatur von 182°C aufgeheizt wurden. Die gellierten Zusammensetzungen wurden dann mit Bezug auf ihre Gelstärke (diese wird einem Prozentwert der Gelstärke vor dem Aufheizen ausgedrückt) und auf eine mögliche Synärese getestet. Die Komponenten der getesteten Zusammensetzungen, deren Mengen, und die Resultate der Tests werden weiter unten in Tabelle II aufgeführt.

TABELLE II
Gelstärke- und Synäresetests

Zusammensetzung Nr.	Angewendetes Copolymer oder Terpolymer	Menge von Copolymer oder Terpolymer, % Massenanteil der Zusammensetzung	Menge von angewendetem chelatbildenden PEI ¹ , % Massenanteil der Zusammensetzung	Menge von angewendetem nicht chelatbildenden PEI, % Massenanteil der Zusammensetzung	Gelstärke, %	Synärese, %
1	AA-tBA	0.7	-	0.5	Gel gebrochen	-
2	AA-tBA-AMPS	0.7	-	0.5	30	50
3	AA-tBA-NVP	0.7	-	0.5	100	20
4	AA-tBA	0.7	0.5	-	90	0
5	AA-tBA-NVP	0.7	0.5	-	100	0

¹ Zr-zu-PEI Gewichtsverhältnis betrug 1 : 5.

[0044] Aus Tabelle II ist deutlich ersichtlich, dass das chelatbildende PEI die grösste Copolymergelstärke produzierte, und dass das chelatbildende PEI in Kombination mit einem AA-tBA-NVP Terpolymer ohne Auftreten einer Synärese die beste Gelstärke produzierte (100%).

[0045] Die vorliegende Erfindung ist daher sehr gut dafür adaptiert, die Ziele derselben zu erreichen und die weiter oben aufgeführten Absichten und Vorteile sowohl wie solche zu erzielen, die darin inhärent sind.

[0046] Obwohl ein Fachmann auf diesem Gebiet zahlreiche Änderungen durchführen könnte liegen solche Änderungen sehr wohl innerhalb des Geistes der vorliegenden Erfindung, welche in den beiliegenden Ansprüchen definiert ist.

Patentansprüche

1. Eine Methode für das Reduzieren der Durchlässigkeit einer Untergrundzone, welche die folgenden Stufen umfasst:

(a) das Einführen einer wässrigen Zusammensetzung, welche aus Wasser, einem organischen Gelliermittel auf der Basis von Polyalkylenimin, und einem wasserlöslichen Polymer besteht, welches dazu fähig ist, von dem vorgenannten Gelliermittel innerhalb der vorgenannten Zone vernetzt zu werden; und dann

(b) das Formen eines vernetzten Gels durch die wässrige Zusammensetzung innerhalb der vorgenannten Zone, **dadurch gekennzeichnet**, dass das organische Gelliermittel aus einem metallionischen, chelatbildenden, wasserlöslichen Polyalkylenimin besteht.

2. Eine Zusammensetzung für das Reduzieren der Durchlässigkeit einer Untergrundzone, wobei dieselbe Zusammensetzung das Folgende umfasst: Wasser; ein Polymer, welches aus einem Copolymer eines ethylenisch ungesättigten polaren Monomers und einem ethylenisch ungesättigten Ester besteht; oder einem Terpolymer eines ethylenisch ungesättigten polaren Monomers, einem ethylenisch ungesättigten Ester, und einem dritten Monomer, welches aus AMPS[®] und N-Vinylpyrrolidon ausgewählt wird; oder einem Tetrapolymer eines ethylenisch ungesättigten polaren Monomers, einem ethylenisch ungesättigten Ester, AMPS[®] und N-Vinylpyr-

rolidon; dadurch gekennzeichnet, dass dieselbe weiter ein organisches Gelliermittel umfasst, welches aus einem metallionischen, chelatbildenden, wasserlöslichen Polyalkylenimin besteht.

3. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 2, bei welcher das vorgenannte ethylenisch ungesättigte polare Monomer in dem vorgenannten Copolymer, dem vorgenannten Terpolymer, oder dem vorgenannten Tetrapolymer aus einem Amid einer ungesättigten Karbonsäure, und vorzugsweise aus Acrylamid besteht.

4. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 2 oder 3, bei welcher der vorgenannte ethylenisch ungesättigte Ester in dem vorgenannten Copolymer, dem vorgenannten Terpolymer, oder dem vorgenannten Tetrapolymer aus einer hydroxylen Zusammensetzung und einer ethylenisch ungesättigten Karbonsäure geformt ist, welche aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, und Cinnamylsäure besteht.

5. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 4, bei welcher die vorgenannte hydroxyle Zusammensetzung aus einem Alkohol mit der Formel ROH besteht, wobei R ein Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, oder Arylalkyl repräsentiert, und wobei eine aromatische oder heterocyclische Gruppe durch eine oder mehrere Gruppen ersetzt wird, welche aus Hydroxyl, Ether und Thioether gewählt werden.

6. Eine Zusammensetzung nach einem der obigen Ansprüche 2 bis 5, bei welcher der vorgenannte ethylenisch ungesättigte Ester in dem vorgenannten Copolymer, dem vorgenannten Terpolymer, oder dem vorgenannten Tetrapolymer aus einem T-Butylacrylat besteht.

7. Eine Zusammensetzung nach einem der obigen Ansprüche, bei welcher das vorgenannte Polyalkylenimin aus einem Polyethylenimin oder einem Polypropylenimin, vorzugsweise einem Polyethylenimin besteht.

8. Eine Zusammensetzung nach einem der obigen Ansprüche, bei welcher das vorgenannte Metallion aus einem Zirconiumion, einem Kobaltion, einem Nickelion, einem Eisenion, einem Titan-IV-Ion, oder einem Kupferion, und vorzugsweise aus Zirconiumion besteht.

9. Eine Zusammensetzung nach einem der obigen Ansprüche 2 bis 8, bei welcher das vorgenannte dritte Monomer aus N-Vinylpyrrolidon besteht.

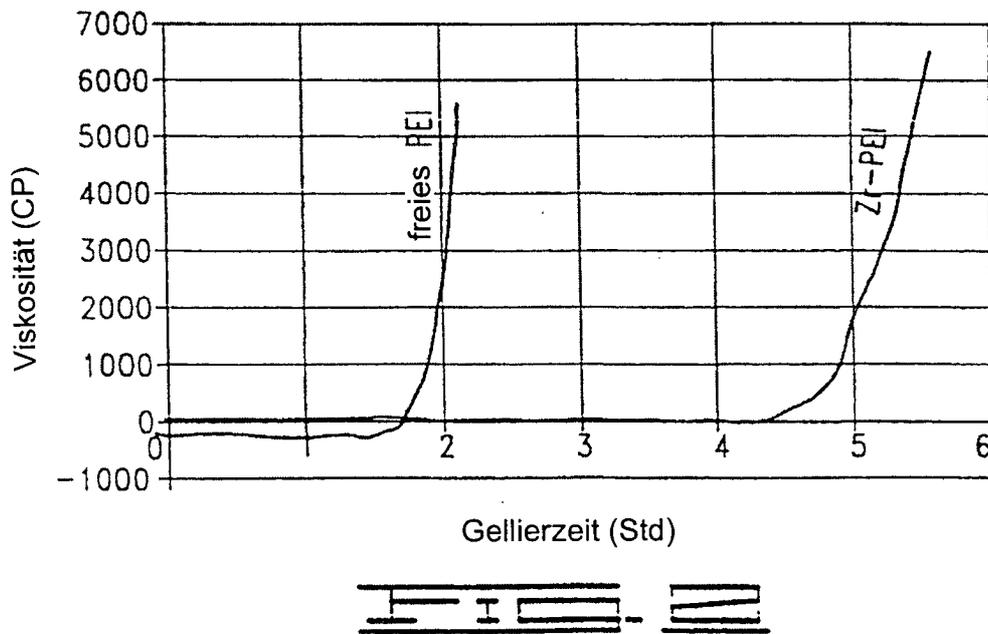
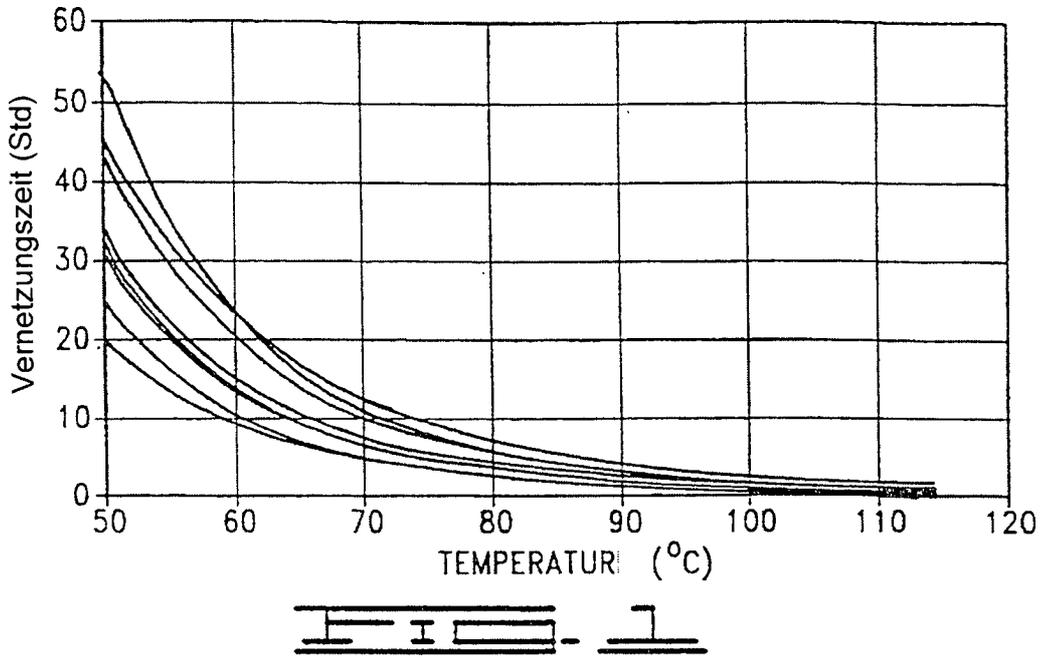
10. Eine Zusammensetzung nach einem der obigen Ansprüche 2 bis 9, bei welcher das vorgenannte Copolymer, Terpolymer, oder Tetrapolymer in einer Menge innerhalb eines Bereichs von ungefähr 1% bis ungefähr 20% Massenanteil des darin enthaltenen Wassers in der vorgenannten Zusammensetzung vorhanden ist.

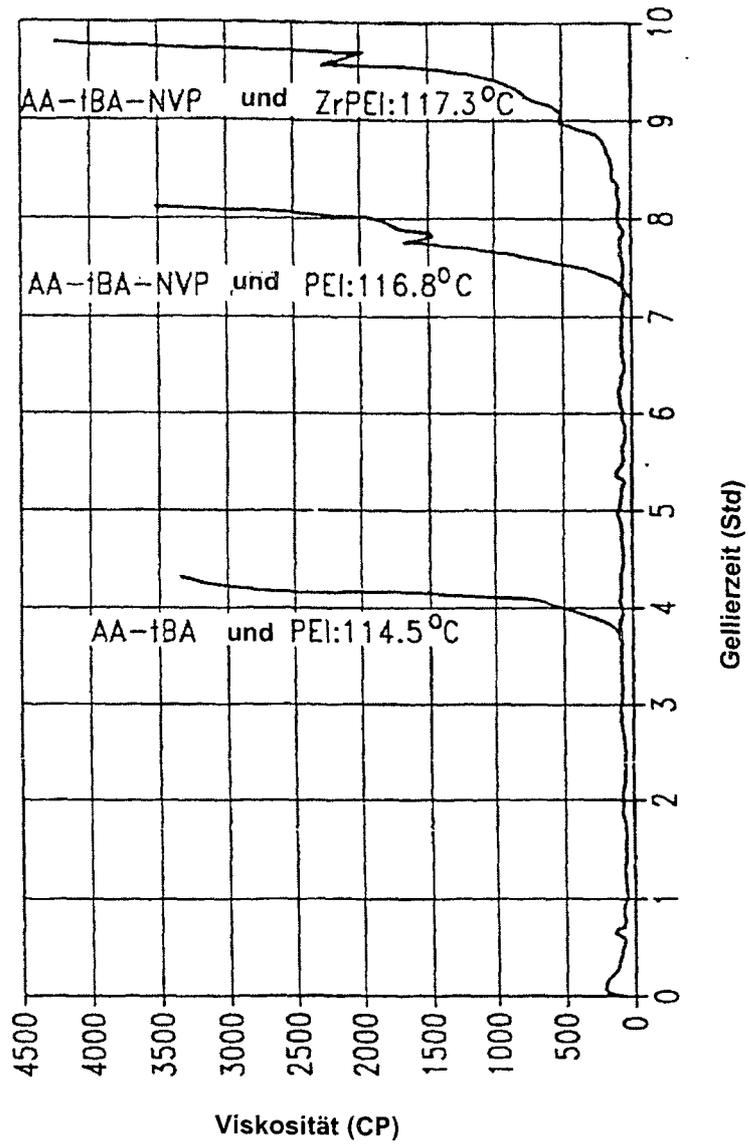
11. Eine Zusammensetzung nach einem der obigen Ansprüche 2 bis 10, bei welcher das vorgenannte metallionische, chelatbildende, wasserlösliche Polyalkyleniminingelliermittel in einer Menge innerhalb eines Bereichs von ungefähr 0.1% bis ungefähr 4% Massenanteil des darin enthaltenen Wassers in der vorgenannten Zusammensetzung vorhanden ist.

12. Eine Methode nach Anspruch 1, bei welcher die vorgenannte wässrige Zusammensetzung in Stufe (1) einem der obigen Ansprüche 2 bis 11 entspricht.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen





FIIS