



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8200009**

Nederland

⑱ NL

- ⑤4 **Verbeterde olieverplaatsingsprocessen en samenstelling.**
- ⑤1 Int.Cl³: E21B 43/22, C08L 33/00.
- ⑦1 Aanvrager: Halliburton Company te Duncan, Oklahoma, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octroobureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8200009.
 - ②2 Ingediend 5 januari 1982.
 - ③2 Voorrang vanaf 6 januari 1981.
 - ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
 - ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 222837 .
 - ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 2 augustus 1982.

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

Verbeterde olieverplaatsingsprocessen en samenstelling.

De uitvinding heeft betrekking op verbeterde winning van koolwaterstoffen door verplaatsing onder toepassing van waterige fluïda en in het bijzonder op de bereiding en het gebruik van waterige oplossingen van mengsels van synthetische polymeer viskeusmakers en polykationische organische polymeren.

Synthetische organische polymeren, in het bijzonder polyacrylamide, zijn gebruikt om de viscositeit te verhogen van water, gebruikt in secundaire en tertiaire olie-winningsbewerkingen. Onder de Amerikaanse octrooischriften, die het gebruik behandelen van polymeren in onderaardse lagen zijn onder andere 3.406.754, 3.367.418, 2.827.964 en 4.060.490. Het gebruik van gezeleerde polymeeroplossingen om de injectiviteitsprofielen en/of vertikaal gedrag in heterogene formaties te verbeteren wordt uiteengezet in de Amerikaanse octrooischriften 3.926.258, 3.334.689, 3.421.584, 4.098.337 en 3.502.149. Methodes om de mechanische achteruitgang van polyacrylamidepolymeren te reduceren of te compenseren omvatten in situ polymerisatie zoals uiteengezet in het Amerikaanse octrooischrift 3.490.533 en het gebruik van hoogmoleculaire polymeren en copolymeren zoals uiteengezet in het Amerikaanse octrooischrift 3.973.629. Het gebruik van dergelijke polymeren in een productieboorput om waterproductie te reduceren zonder aanzienlijke afname in olieproductie wordt uiteengezet in het Amerikaanse octrooischrift 3.308.885.

Het gebruik van synergistische mengsels van polymeren om toegenomen oplossingsviscositeiten te verkrijgen is reeds beschreven. Zo beschrijft het Amerikaanse octrooischrift 4.169.818 het gebruik van een synergistisch viscositeitsmengsel van hydroxypropylcellulose en poly(maleïnezuuranhydride-co-alkylvinylether). Het Amerikaanse octrooischrift 4.038.206 leert het gebruik van mengsels van xanthaangom en

locustboongom om te voorzien in verbeterde verdikkingseigen-
schappen. Het Amerikaanse octrooischrift 3.765.918 leert het
gebruik van mengsels van xanthaangom en guargom om verbeterde
verdikkingseigenschappen te verkrijgen. Het gebruik van mengsels
5 van cellulose-ethers en polyacrylamides ter verkrijging van
grondmassaverstoppende gelen van verbeterde gelsterkte wordt
uiteengezet in het Amerikaanse octrooischrift 4.043.921.

Het is bekend dat polyacrylamide-oplos-
singen zeer onderhevig zijn aan mechanische achteruitgang, waar-
10 door de oplossingsviscositeit sterk kan afnemen. Verslagen over
polyacrylamide-achteruitgang zijn opgesteld door Seright [SPE
9297, "The Effects of Mechanical Degradation and Viscoelastic
Behavior on Injectivity of Polyacrylamide Solutions", gepresen-
teerd op de 55th Annual Fall Technical Conference and Exhibition
15 of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Dallas, Texas,
21-24 september 1980) en daarin genoemde referenties 7.

De bovenstaande referenties en die welke
hieronder in een lijst zijn verwerkt kunnen worden gebruikt
door deskundigen met het oog op deze beschrijving om de uitvin-
20 ding in praktijk te brengen en de uitvoeringsvormen daarvan en
deze referenties moeten hier als ingelast worden beschouwd in
de mate als nodig daartoe.

	<u>Op naam van</u>	<u>Octrooischrift</u>	<u>Uitvinders</u>	<u>Verleend</u>
25	Union Oil of Cal.	2.827.964	Sandiford, c.s.	25-3-1958
	Pan American	2.842.338	Davis, c.s.	8-7-1958
	Halliburton Co.	3.136.360	Ramos, c.s.	9-6-1964
	Halliburton Co.	3.223.163	Koch, c.s.	14-12-1965
	Union Oil Co.	3.308.885	Sandiford, c.s.	14-3-1967
30	Halliburton Co.	3.334.689	McLaughlin, c.s.	8-8-1967
	Dow Chemical Co.	3.367.418	Routson	6-2-1968
	Halliburton Co.	3.374.834	Ramos, c.s.	26-3-1968
	Marathon Oil Co.	3.406.754	Gogarty, c.s.	22-10-1968
	Dow Chemical Co.	3.421.584	Eilers, c.s.	14-1-1969
35	Dow Chemical Co.	3.502.149	Pence, Jr.	24-3-1970
	Halliburton Co.	3.557.562	McLaughlin, Jr.	26-1-1971
	Phillips Petro.	3.610.339	Harvey, c.s.	5-10-1971
	Wyandotte Chem.	3.634.305	Johnson, c.s.	11-1-1972
	Halliburton Co.	3.649.574	Cole	14-3-1972

	<u>Op naam van</u>	<u>Octrooischrift</u>	<u>Uitvinders</u>	<u>Verleend</u>
	Phillips Petro.	3.667.546	Parker	6-6-1972
	General Mills Chem.	3.765.918	Jordan, c.s.	16-10-1973
	Nalco Chem.Co.	3.780.806	Bott	25-12-1973
5	Phillips Petro.	3.801.502	Hitzman	2-4-1974
	Halliburton Co.	3.857.443	Cole	31-12-1974
	Texaco Inc.	3.915.230	Flournoy, c.s.	28-10-1975
	Phillips Petro.	3.926.258	Hessert, c.s.	16-12-1975
	Texaco Inc.	3.939.911	Maddox,Jr, c.s.	24-2-1976
10	Shell Oil Co.	3.943.059	Ying C. Chiu	9-3-1976
	Shell Oil Co.	3.945.437	Chiu, c.s.	23-3-1976
	Texaco Inc.	3.956.145	Christopher,c.s.	11-5-1976
	No Assignee	3.973.629	Knight, c.s.	10-8-1976
	Shell Oil Co.	3.984.333	van de Kraats,c.s.	5-10-1976
15	Mobil Oil Corp.	4.018.281	Chang	19-4-1977
	Nalco Chem. Co.	4.034.809	Phillips, c.s.	12-7-1977
	General Mills Chem.	4.038.206	Kari	26-7-1977
	Phillips Petro.Co.	4.043.921	Hessert, c.s.	23-8-1977
	Phillips Petro. Co.	4.049.054	Wier	20-9-1977
20	Texaco Inc.	4.050.513	Ching H. Wu,c.s.	27-9-1977
	Union Oil Co.	4.060.490	Bernard	29-11-1977
	Shel Oil Co.	4.074.755	Hill, c.s.	21-2-1978
	Texaco Inc.	4.074.759	Bousard	21-2-1978
	Marathon Oil Co.	4.098.337	Argabright, c.s.	4-7-1978
25	Texaco Inc.	4.104.193	Carter, c.s.	1-8-1978
	Phillips Petro.	4.125.156	Glinnsman	14-11-1978
	Marathon Oil Co.	4.137.969	Phalangas, c.s.	6-2-1979
	Soc.Nat.'l.Elf Aqu.	4.155.405	Lino Vio	22-5-1979
	Texaco Inc.	4.157.306	Kalfoglou	5-6-1979
30	Celanese Corp.	4.169.818	DeMartino	2-10-1979
	Cities Serv.Co.	4.195.689	Chang	1-4-1980
	Texaco Inc.	4.207.946	Haltmar, c.s.	17-6-1980
	Phillips Petro.	4.212.747	Swanson	15-7-1980
	Texaco Devel.Corp.	4.216.098	Hunter	5-8-1980
35	Magna Corp.	4.216.828	Blair, Jr.	12-8-1980
	No Assignee	4.217.146	Avdzhiev, c.s.	12-8-1980
	Texaco Devel.Corp.	4.217.230	Hunter	12-8-1980
	Petroleum Rec.Inst.	4.217.955	Sigmund, c.s.	19-8-1980
	Texaco Canada Inc.	4.217.956	Goss	19- 8 -1980
40	Texaco Inc.	4.217.957	Schievelbein	19-8-1980
	Texaco Devel.Corp.	4.228.016	Hunter	14-10-1980
	Texaco Devel.Corp.	4.228.017	Hunter	14-10-1980
	Texaco Devel.Corp.	4.228.018	Hunter	14-10-1980
	Texaco Devel.Corp.	4.228.019	Hunter	14-10-1980
45	Texaco Inc.	4.232.737	Tyler, c.s.	11-11-1980

De uitvinding betreft een methode voor het reduceren van de viscositeit en de achteruitgang door wrijving van bepaalde in water oplosbare viskeusmakende polymeren in waterige oplossing. Deze vondst is bijzonder nuttig voor de winning van koolwaterstoffen uit poreuze doordringbare onderaardse aardformaties, waarbij viskeuze waterige fluïda worden gebruikt om de winning van de olie te verhogen door te werken als een drijvend fluïdum om de olie te verplaatsen en als een verspreidend en/of verstoppend fluïdum om fluïdumstroom te richten in de formatie.

De uitvinding voorziet in een mengsel of combinatie van twee klassen van polymeren, die gebruikt worden in een waterig fluïdum. De eerste klasse omvat in water oplosbare en door water hydrateerbare synthetische polymeren, die fungeren als viskeusmakers in waterig fluïdum om een viskeus waterig fluïdum te verkrijgen. De polymeren worden aangeduid als viskeusmakende of stroompolymeren. De tweede klasse van polymeren is die van polykationische polymeren of in water oplosbare polymeren, die talrijke kationische atomen of groepen bevatten, die in een nagenoeg lineaire polymeerketen kunnen zijn; in de rechte keten van een vertakt polymeer; of in aangehangen groepen of vertakkingsgroepen van polymeren. De kationische groep moet niet bovenmatig gehinderd zijn tegen toegankelijkheid door een hoge graad van vertakking en/of verknoping zodat de kationische groep kan associëren met anionische plaatsen in andere polymeren en/of aan formatie-oppervlakken, zoals die van klei en/of zandplaatjes of deeltjes. De kationische polymeren worden aangeduid als polykationische polymeren of nagenoeg lineaire polykationische polymeren.

De processen en polymeerrecepten volgens de uitvinding kunnen worden toegepast en/of gebruikt op elke conventionele wijze voor de gebruiksdoeleinden, die hier worden beschreven en de modificaties ervan. Bij één toepassing wordt het polymeerrecept eenvoudig gemengd hetzij in een bassin-vat of door continue injectie van één of beide polymeren in een vloeiende fluïde stroom als het fluïdum wordt gepompt of onder

druk gezet in geschikte leidingen, zoals naar omlaag gaande
buis in een boorput, in de put of de putring en in aangrenzende
formaties en/of breuken. Het fluïdum kan waterig zijn of het
kan andere componenten bevatten in kleinere of grotere hoeveel-
heden; zoals vloeibare koolwaterstoffasen, gemakkelijk vloeibaar
5 te maken gassen (zoals CO₂ of N₂), niet-ionische oppervlakactieve stoffen en vaste of halfvaste fasen. Onder "kleinere" wordt hier verstaan ongeveer 5 gew.% en onder "grotere" 30 % of meer. De polymeren kunnen worden toegevoegd in nagenoeg poedervorm, als waterige concentraten of als verdunde waterige fluïda hetzij alleen, met andere polymeren of met andere fasen, zoals hier aangeduid. Typisch zal de polymeersamenstelling worden geperst in de formatie bij minder dan de breukdruk van de formatie, zodat het polymeerfluïdum in de poriën en/of kanalen van de formatie vloeit voor maximale stroomweerstandverschil en/of maximum verbetering van de mobiliteitsverhouding, veegrendement en verplaatsing van aanwezige koolwaterstoffen. Voor een andere toepassing kan men het polymeerfluïdum toepassen volgens een van de bovengenoemde methodes, maar bij een
15 druk die hoger is dan de aangrenzende formatiebreukdruk om een grote breuk of kanaal in de formatie te creëren, waardoor de winning van koolwaterstoffen wordt verbeterd. Elk van de bovengenoemde methodes kan worden gebruikt voor het zuurmaken hetzij alleen of in combinatie met de andere behandelingen. Voor
20 volledigheid - en/of boorbewerkingen kan men de polymeerfluïda louter laten circuleren door buis en ring en/of kan men het fluïdum persen in gedeeltes van de aangrenzende formaties.

De nieuwe waterige polymeerrecepten reduceren de mechanische achteruitgang van polymeer viskeusmakers gedurende het pompen, injecteren door nauwe kanalen, zoals perforaties, en in poreuze doordringbare bedden, zoals een formatie-oppervlak, en stroming door de doordringbare formatiezone binnen het hoge fluïdumstroomsnelheidsgebied met een straal van ongeveer 3 meter rond een boorput. De polymere viskeusmaker
30 kan worden gebruikt om een waterig fluïdum te verdikken, waardoor de mobiliteitsverhouding tussen stroomwater en olie bij
35

secundaire of tertiaire oliewinning wordt verbeterd, zodat het injectieprofiel en/of het verticale gedrag bij een injectieboorput wordt verbeterd, of de waterproduktie bij een producerende boorput wordt gereduceerd. Toevoeging van een polykationisch organisch polymeer aan het synthetische polymeerfluidum of oplossing leidt tot een onverwacht aanzienlijke afname in viscositeit. De oplossing heeft dus verbeterde injectiviteit met betrekking tot een waterig fluidum, dat slechts het synthetische polymeer bevat. Het polymeermengsel gekenmerkt door een lagere oplossingsviscositeit heeft een afgenomen mechanische wrijvingsachteruitgang van de polymeren gedurende het pompen, injectie door de perforaties en het vormingsoppervlak, en gedurende beweging van de oplossing in het hoge fluidumsnelheidsgebied gedurende de injectie ongeveer 3 meter in straal rond de boorput. Het kationische polymeer wordt dan geabsorbeerd in de funderingsoppervlakken. De verwijdering ervan uit de oplossing leidt tot een toename in oplossingsviscositeit. Viskeusmakend polymeeradsorptie is gering in vergelijking met die van het polykationische organische polymeer. Adsorptie van het polykationisch polymeer leidt ook tot stabilisering van de kleisoorten van de formatie waardoor het mogelijk is de reservoirs te laten overstromen met vers water polymeeroplossingen, die anderzijds niet met succes zouden kunnen worden overstroomd. Adsorptie van het polykationische organische polymeer leidt tot een toename in de resterende polymeeroplossingsviscositeit waardoor de mobiliteitsverhouding tussen de overstromingsoplossing en de olie in de formatie wordt verbeterd. Toegenomen oplossingsviscositeit leidt ook tot een meer efficiënte polymeerprop om het injectieprofiel te verbeteren of de waterproduktie te reduceren door meer van de waterige oplossing naar minder doordringbare zones te verspreiden. Ook werd gevonden, dat de gemengde polymeeroplossingen volgens de uitvinding leiden tot hogere winning van olie uit de formatie in vergelijking met tot nog toe gebruikte polymeeroplossingen. De gemengde polymeeroplossingsviscositeit neemt dus aanzienlijk af gedurende injectiebewerkingen, wanneer een lage viscositeit is gewenst en neemt vervolgens toe binnen

de formatie wanneer een hoge oplossingsviscositeit de voorkeur verdient.

Een andere methode waarbij de samenstelling volgens de uitvinding kan worden gebruikt als een
5 grondmassaverstoppingsmiddel is de vorming van een verknoopt copolymeer of terpolymeer van de synthetische polymeer viskeusmaker en het polykationische organische polymeer via associatie van kationische en anionische plaatsen van de polymeren onder
10 vorming van een neerslag. De anionische plaatsen kunnen aanwezig zijn in de synthetische polymeerviskeusmaker zodanig dat zich zeer langzaam een vast neerslag vormt. De oplossing kan gebracht worden in het gewenste deel van de formatie voor de neerslagvorming of de anionische groepen kunnen worden opgewekt door hydrolyse van de synthetische polymeer viskeusmaker
15 nadat de polymeeroplossing in het gewenste gedeelte van de formatie is gebracht. De hydrolyse wordt zeer voordelig bevorderd door de polymeren op te lossen in een oplossing, waarvan de pH is ingesteld op 8-10.

De samenstellingen volgens de uitvinding
20 kunnen ook worden gebruikt als boorfluida. Als vaste stoffen (afsnijdsels) worden geproduceerd door de werking van de boorkop, wordt het kationische organische polymeer geadsorbeerd op het oppervlak van deze vaste stoffen. De oplossingsviscositeit van het boorfluidum neemt toe hetgeen leidt tot een betere
25 suspensie van de vaste deeltjes als het fluidum, dat de afsnijdsels bevat, wordt opgepompt door de ring van de boorput naar het oppervlak. Men laat de vaste stoffen zich dan afzetten uit de boorvloeistof in een modderpoel. Extra kationisch organisch polymeer en viskeusmakend polymeer worden toegevoegd naar
30 behoefte, zoals door injectie van het kationische polymeer in het fluidum, als dit de modderpoel verlaat voor het circuleren door pompen en terug naar de boorstreng beneden, waardoor de viscositeit afneemt en de achteruitgang door wrijving als het fluidum terug door de boorstreng omlaag wordt gepompt.

35 De samenstellingen volgens de uitvinding kunnen ook worden gebruikt voor het breken en sommige breuk-

zuurmakingstoepassingen. Zo kan men bijvoorbeeld een oplossing van kationisch organisch polymeer en viskeusmakend polymeer gebruiken om zand of enig ander opvulmiddel te suspenderen. Een derde polymeer (of meer dan twee) of een verknoopt polymeer kan
5 ook aanwezig zijn zo lang het niet stoort. Men pompt deze suspensie in een boorgat omlaag bij een druk groter dan de breukdruk van de formatie. Als het fluïdum de breuk ingaat en in de rand van de breuk, wordt het kationisch organisch polymeer ge-adsorbeerd op of door de formatie. De verkregen toename in
10 oplossingsviscositeit of afgenomen snelheid van viscositeitsafname vanwege temperatuursverduunning en andere factoren stelt het verstoppingsmiddel in staat gesuspendeerd te worden gedurende een langere tijd met als gevolg een langere breuk en bijgevolg een toegenomen koolwaterstofproductie.

15 Het verlies aan polymeermengselfluïdum in het scheuoppervlak leidt ook tot adsorptie van het kationisch stabiliseringspolymeer door het breukvlak en tot een overeenkomstige stabilisering van het breukvlak, in het bijzonder in de buurt van de boorput. Dit levert een inherent fluïdum-
20 verliesregelingsmechanisme met de hoge viscositeitspolymeeroplossing in de formatie langs het breukvlak. Daar het breukvlak dat dichterbij de boorput is blootgesteld aan de gemengde polymeeroplossing gedurende de langste tijd, zal dit gebied van de formatie langs het breukvlak een dikker gebied hebben, dat minder beweeglijke hoge viscositeitspolymeer-
25 oplossing bevat. Dit inherente fluïdumverliesmechanisme zal een meer volledige schoonmaking en/of verwijdering van het breukfluïdum uit de breuk en de aangrenzende formatie bevorderen, omdat de formatiefluïda en de druk de verwijdering van
30 het breukfluïdum zullen bevorderen uit het verste einde van de breuk, waar de hoge viscositeitspolymeeroplossing slechts begonnen is door te dringen in het doordringbare formatievlak. Dit verschijnsel zou het breukpakkingsbed reinigen en geleidelijk meer van de viskeuze polymeeroplossing uit het breuk-
35 vlak reinigen als de boorput en de formatie toestaan te doen terugstromen.

Het overstromingspolymeer kan één of meer van de lukraak repeterende eenheden van de formule 1 van het formuleblad bevatten, waarin R_1 en R_2 onafhankelijk van elkaar waterstof of alkylgroepen met 1-4 koolstofatomen, X zuurstof, zwavel of NR_4 , waarin R_4 waterstof of een alkylgroep met 1-6 koolstofatomen, R_3 waterstof, een alkylgroep met 1-6 koolstofatomen en eventueel een of meer heteroatomen onafhankelijk gekozen uit zuurstof in de vorm van hydroxylgroepen, carbonylgroepen of estergroepen; stikstof in de vorm van amine, amide, nitro of oniumgroepen en zwavel of fosfor in regulaire covalente binding, gedeeltelijk geoxydeerd, of in de oniumtoestand; chloor, broom, jodium of fluor, R_3 en R_4 samen een cycloalkylring met 4-6 koolstofatomen en met één of meer heteroatomen onafhankelijk gekozen uit zuurstof in de vorm van hydroxylgroepen, carbonylgroepen of estergroepen, stikstof in de vorm van amine, amide, nitro of oniumgroepen en zwavel of fosfor in regelmatige covalente binding, gedeeltelijk geoxydeerd, of in de oniumtoestand voorstelt.

Indien het bevloeiingspolymeer een copolymeer of terpolymeer is (dat wil zeggen meer dan één monomeereenheid bevat), kan x in het comonomeer of termonomeer ook OM zijn, waarin M waterstof is of een metaal gekozen uit de metalen van groep Ia van het Periodieke Systeem van de elementen. Dit comonomeer of termonomeer heeft 10 mol.% of minder dan de repeterende monomeereenheden. Een polymeer van deze beschrijving kan hetzij gevormd zijn als een copolymeer of terpolymeer of gevormd zijn uit een bestaand polymeer door gedeeltelijke hydrolyse. Men kan bijvoorbeeld een gedeeltelijk gehydrolyseerd polyacrylamide vormen door hydrolyse van polyacrylamide.

n is een getal voldoende om een polymeermolecuulgewicht te geven dan 500.000 tot 50.000.000.

Een voorkeursklasse van bevloeiingspolymeren zijn polyacrylamides met 0-5 mol.% carboxylaatgroepen.

Andere bevoorkeurde groepen van vloeipolymeren zijn polyacrylamide met maximaal 10 mol.% carboxylaat-

groepen, lukrake copolymeren van 90 mol.% of meer acrylamide en 10 mol.% of minder acrylzuur of acrylzuurzouten. Deze twee klassen van polymeren hebben dezelfde algemene formule, die de repeterende polymeereenheden van de formules 2 en 3 in luk-
5 rake volgorde bevat, waarin elke M onafhankelijk waterstof of elk metaal uit groep Ia van het periodieke systeem der elementen, Y gelijk aan of groter dan 90 % van het totale aantal repeterende polymeereenheden, z gelijk aan of minder dan 10 % van het totale aantal repeterende polymeereenheden voorstelt.

10 Andere voorkeurspolymeerclassen zijn homopolymeren van N-methylacrylamide of N,N-dimethylacrylamide van de algemene formules 4 en 5.

 Andere voorkeurspolymeerclassen zijn copolymeren of terpolymeren uit 0,1-99,9 mol.% acrylamide en
15 99,9-0,1 mol.% N-methylacrylamide en/of N,N-dimethylacrylamide.

 Voorkeursklassen van vloeipolymeren zijn die polymeergroepen welke hierboven zijn gedefinieerd, poly(methylmethacrylaat), poly(ethylmethacrylaat), poly(methacryl-
20 amide), poly(methylacrylaat), poly(ethylacrylaat), poly(N-methylmethacrylamide) en poly(N,N-dimethylacrylamide) en die formules hebben die aanzienlijke gedeeltes van of nagenoeg alle bestaan uit de repeterende polymeereenheden van de formules 6-12, waarin n de eerder gegeven betekenis heeft.

25 Andere voorkeursklassen van polymeren zijn copolymeren of terpolymeren uit 0,1-99,9 mol.% acrylamide en 0,1-99,9 mol.% van een of meer van de bovengenoemde monomeren.

 Het voorkeursmolecuulgewichttraject voor alle bovengenoemde klassen van vloeipolymeren is $5 \cdot 10^6$ - $50 \cdot 10^6$,
30 bij voorkeur 15 - $50 \cdot 10^6$.

 De klasse van kationische polymeren gebruikt voor de mengsels volgens de uitvinding bevat organische in water oplosbare polymeren, waarbij de kationische rest, groep of atoom een stikstof, fosfor of zwavelatoom is, gerang-
35 schikt in de polymeerketen, in een aangehangen gedeelte van de keten of een aanhangende takketen met andere resten, atomen of

groepen verbonden of geassocieerd om het atoom kationisch te maken. Het kationische polymeer heeft bij voorkeur ten minste één kationisch atoom voor elke repeterende monomere of polymere eenheid; de concentratie aan kationische atomen kan echter lager zijn. De polymeereenheden, die kationische atomen bevatten, kunnen lukraak gescheiden zijn door hetzelfde type polymeereenheden, waarin het overeenkomstige atoom niet kationisch is of door verschillende polymeereenheden. Dat wil zeggen dat het stikstof, fosfor of zwavelatoom wel niet kationisch kan zijn in bepaalde polymeereenheden en het kationische polymeer kan een copolymeer zijn met meer dan één type of talrijke types polymere eenheden hetzij in een lukraak patroon in het polymeer of in enkele ^eregulaire subgroepen. Deze copolymeren bevatten typisch ongeveer 2-6 verschillende types polymeereenheden. Zij kunnen worden geproduceerd door beginpolymerisatie van mengsels van monomeereenheden, mengsels van prepolymeermoleculen, of mengsels daarvan. Copolymeren kunnen ook worden geproduceerd door modificatie van, substitutie aan of reactie met bepaalde polymeereenheden, nadat de polymeerketen is gevormd.

Een voorkeursklasse van kationische polymeren bevat één of meer repeterende polymeereenheden, die onafhankelijk gedefinieerd zijn door en aanzienlijke hoeveelheden bevatten van de repeterende polymeereenheden van de formule 13, waarin R_1 een alifatische, cycloalifatische of aromatische rest is met 2-40 koolstofatomen, of waterstof, R_2 , R_3 en R_4 onafhankelijk van elkaar resten 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 om de lading van de kationen te balanceren; m is een getal dat, met de valentie van X, voldoende is om de kationische ladingen van de polymeereenheden te balanceren en n is een getal gelijk aan het aantal monomeer of polymeereenheden vereist om een

molecuulgewicht te geven in het traject van 800-6.000.000. Het aantal en de rangschikking van de R groepen en hetero-atomen zijn zodanig, dat de chemische structuur en de valenties een stabiel polymeer leveren. Wanneer R_1 bijvoorbeeld cycloalifatisch is, kan Z en alle of een gedeelte van de andere R radicalen al of niet in de polymeerketen zijn. Wanneer Z zwavel is, kan één van de R resten niet aanwezig zijn of twee of meer van de R resten kunnen worden beschouwd als te 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, cyaan, ether, mercapto, sulfonyl, nitro, keto en dergelijke. De R resten kunnen ook mono- of divalent zijn of verschillende bindings- of terminale valenties hebben.

Zoals aangegeven door de bovengenoemde formule zijn de bindingen, die de repeterende polymeereenheid in de keten verbinden, niet bepaald. Deze bindingen kunnen zijn verbonden via een enkelvoudige R groep of via twee verschillende R groepen of, indien de R groepen verbonden zijn in een cyclische structuur, kunnen de bindingen worden beschouwd als te verbinden via alle R groepen in de repeterende polymeereenheid.

Eén voorkeursklasse van polymeren heeft nagenoeg alle of overwegende hoeveelheden van de lukrake, regulaire of blokrepeterende polymeereenheden, die onafhankelijk gedefinieerd worden door de formule 14, waarin R_1 een tweewaardige rechte of vertakte alkylgroep is met 2-40, bij voorkeur 2-12 koolstofatomen; R_3 waterstof is of een rechte of vertakte alkylgroep met 1-6, bij voorkeur 1-3 koolstofatomen; R_4 dezelfde betekenissen heeft als R_3 of er van kan verschillen, en z, m en n de eerder gegeven betekenissen hebben.

Een andere voorkeursklasse van kationische polymeren heeft een aanzienlijk gedeelte van het polymeer aan repeterende eenheden, die onafhankelijk gedefinieerd zijn door één of meer vormen van de formule 15, waarin R_1 alkyleen,

onverzadigd alkyleen, gesubstitueerd alkyleen, of gesubstitueerd
onverzadigd alkyleen, dat een cyclische koolwaterstofstructuur
vormt met het kation Z, gedefinieerd als hierboven, en 0-3
hetero-atomen. De heterocyclische koolwaterstofring kan alifa-
5 tisch, alkenisch of aromatisch of combinaties daarvan zijn
afhankelijk van de onverzadigingsgraad en de substituenten.
De substituenten kunnen zijn alkyl, alkenyl, alkynyl of aryl
of kunnen 0-6 substituentgroepen bevatten als hiervoor gedefi-
niseerd. Onder heteroatomen vallen fosfor of zwavel in regu-
10 laire covalente, onium of geoxydeerde toestand, zoals fosfaat
of sulfon. Zij omvatten ook stikstof, zuurstof, hydroxyl,
carbonyl of covalent halogeen, maar zij zijn niet direct ge-
bonden aan Z. R_3 en R_4 worden onafhankelijk van elkaar gede-
finieerd als hierboven en bij voorkeur bevat elke R onafhan-
15 kelijk 1-6 koolstofatomen en 0-2 heterogroepen zoals zuurstof
of stikstof. Z, n en X_m worden onafhankelijk van elkaar gede-
finieerd als hierboven.

Een andere voorkeursklasse van kat-
ionisch polymeer heeft een aanzienlijk gedeelte van de polymeer-
20 repeterende eenheden onafhankelijk gedefinieerd door één of meer
vormen van de formule 16, waarin R_1 alkyleen, alkenyleen,
alkynyleen, aryleen of combinaties ervan is in nagenoeg rechte
of vertakte configuraties. R_1 kan 2-40 koolstofatomen, 0-3
hetero-atomen of groepen en 0-10 substituenten, zoals hier ge-
25 definieerd, bevatten. R_2 , R_3 en R_4 worden onafhankelijk van
elkaar gedefinieerd als waterstof of alkyl, alkenyl, aryl of
combinaties daarvan met 1-40 koolstofatomen, 0-3 hetero-atomen
of groepen en 0-10 substituenten als hier gedefinieerd, mits
zij niet in de polymeerketen zijn. De aanhangbinding van R_1 naar
30 Z kan variëren van een enkelvoudige directe binding tot een
vertakking met verscheidene atomen tussen Z en de polymeerketen-
waaronder hetero-atomen, mits een hetero-atoom of groep niet di-
rect gebonden is aan Z. Z, X, n en m zijn als hierboven gede-
finieerd.

35 Voorbeelden van de kationische polymeren
zijn onder andere de polymeren en copolymeren, die aanzienlijke

porties van de polymeereenheden, die hier zijn geïllustreerd, bevatten.

De organische polykationische polymeren volgens de uitvinding kunnen in het algemeen worden beschouwd als kwaternaire polymeren met stikstof of fosfor als het kwaternaire of kationische atoom met een alifatische, cycloalifatische of aromatische keten. Driewaardige of tertiaire zwavel kan de kwaternaire stikstof of fosfor in de polymeren vervangen. De kationische atoom-koolstofatoomverhouding is bij voorkeur ongeveer 1:1 tot 1:36 en het molecuulgewicht is boven ongeveer 1000 en bij voorkeur boven ongeveer 30.000. Het organische polykationische polymeer is polair en daarom in het algemeen oplosbaar in polaire oplosmiddelen of dragerfluïda, zoals een waterig medium.

Voorkeurs organische polykationische polymeren volgens de uitvinding kunnen worden gekenmerkt en geïllustreerd door de formule 17, waarin R_1 een organische alifatische, cycloalifatische of aromatische rest met 2-40 koolstofatomen of een waterstofatoom is en wanneer R_1 cycloalifatisch is Z , R_2 , R_3 of R_4 in de ring kunnen zijn; R_2 , R_3 en R_4 organische resten zijn onafhankelijk gedefinieerd als R_1 met 0-6 koolstofatomen en 0-2 zuurstof of stikstofatomen; en wanneer R_1 cycloalifatisch is, kan zij al of niet in de organische polykationische polymeerketen 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, boraten, oxydes, azides, cyanides, fosfaten, enz.; n is een getal gelijk aan het aantal monomeereenheden in het polymeer vereist om een molecuulgewicht te geven in het traject van 800-6.000.000 en bij voorkeur ten minste ongeveer 1000 en liefst boven ongeveer 30.000; en m is een getal gelijk aan het aantal anionen vereist om elektronische neutraliteit te handhaven.

De organische of koolwaterstofresten kunnen lineaire, vertakte of cycloalifatische resten, aromati-

sche resten, onverzadigde resten, gesubstitueerde resten of combinaties daarvan zijn. De organische resten kunnen homoalifatische of heteroalifatische zijn, dat wil zeggen kunnen al of niet andere atomen bevatten zoals zuurstof of stikstof.

5 De organische resten kunnen homocyclische of heterocyclische zijn, dat wil zeggen kunnen al of niet andere atomen bevatten zoals zuurstof of stikstof. Dus de organische resten kunnen al of niet gesubstitueerde alkyl, aryl of combinaties ervan zijn, met elke rest met 0-40 en bij voorkeur 0-6 koolstofatomen.

10 De bovengenoemde klasse van organische polykationische polymeren kan worden verdeeld in de volgende voorkeurssubklassen:

A. Alkylpolykationische polymeren
van de formule 14,

15 waarin R_1 een tweewaardige rechte of vertakte alkylgroep bezit met 2-40, bij voorkeur 2-12 koolstofatomen, R_2 deel uitmaakt van R_1 ; R_3 een rechte of vertakte alkylgroep is met 0-6, bij voorkeur 1-3 koolstofatomen of waterstof; R_4 een rest gedefinieerd als R_3 , maar kan al of niet identiek zijn aan R_3 ,
20 bijvoorbeeld $R_3 = \text{methyl}$ en $R_4 = \text{propyl}$; wanneer Z zwavel is, R_4 niet aanwezig is; Z een kation zoals die afgeleid van stikstof, fosfor of zwavel, X een anion zoals halogenide, nitraat, sulfaat, hydroxyde enz., n een getal gelijk aan het aantal monomeereenheden in het polymeer vereist om een molecuulgewicht te geven in het traject van 1500-6.000.000, en m een getal
25 gelijk aan het aantal anionen vereist om elektronische neutraliteit te handhaven.

Voor de bovengenoemde subklasse zijn voorkeursmolecuulgewichtstrajecten tot maximaal ongeveer
30 1.000.000, in het bijzonder ongeveer 40.000-80.000 voor minimale viscositeit en ongeveer 40.000-6.000.000 voor hogere viscositeits waterige oplossingen van de polymeren. Eén voorkeursgroep van deze subklasse, wanneer Z stikstof is, is die waarbij ten minste één van de groepen R_3 en R_4 geen waterstof, methyl,
35 ethyl of propyl is.

B. Heteroalifatische polykationische polymeren van de formule 13,

waarin R_1 aryl, alkyl, arylalkyl, alkylaryl, alkenyl of combinaties ervan is. Wanneer R_1 alkyl is, bevat zij of heeft er aan gehangen één of meer heteroatomen of groepen. Wanneer R_1 aryl of alkylaryl is, kan zij bevatten of kan aangehangen hebben één of meer heterocyclische atomen of groepen. R_1 kan een rechte heteroalkyl zijn of kan uitgebreid vertakt zijn via de heteroatomen of groepen. De heteroatomen of groepen kunnen ethenisch, ethynisch, aryl of stikstof, fosfor of zwavel zijn in regulaire covalente binding, gedeeltelijk geoxydeerd, bijvoorbeeld sulfon, of in de oniumtoestand, andere heteroatomen of groepen kunnen zuurstof, hydroxyl, carbonyl of covalent halogeen zijn. Met uitzondering van ethenisch of aryl is een heteroatoom of groep niet direct gebonden aan Z. R_2 is een ongesubstitueerd alkyl of kan gedefinieerd worden als R_1 , maar het is niet vereist dat zij identiek is aan R_1 . R_2 kan in R_1 zijn opgenomen. R_3 kan alkyl zijn met 1-6 koolstofatomen, waterstof of kan gedefinieerd worden als een éénwaardige vorm van R_1 , maar het is niet vereist dat zij identiek is aan R_1 . R_4 kan gedefinieerd worden als R_3 , maar het is niet vereist dat zij identiek is aan R_3 . 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, hydroxyde, enz., n is een getal gelijk aan het aantal monomeereenheden in het polymeer vereist om een molecuulgewicht te geven in het traject van ongeveer 800-6.000.000. m is een getal gelijk aan het aantal anionen vereist om elektronische neutraliteit te handhaven. Het polymeer kan vertakt zijn via R_1 , R_2 , R_3 of R_4 , zodanig dat de hoofdpolymeerketen een arbitraire keuze is en R_1 , R_2 , R_3 en R_4 zijn arbitraire keuzen rond elke bepaalde Z. Een voorkeursmolecuulgewicht is van ongeveer 15.000-800.000.

Een typisch vertakt polymeer wordt getoond in formule 18, waarbij de anionen voor de duidelijkheid zijn weggelaten.

C. Polykationische polymeren, die ringen bevatten, en die de formule 15 hebben,

waarin R_1 alkyleen, onverzadigd alkyleen, gesubstitueerd alkyleen of gesubstitueerd onverzadigd alkyleen, die een heterocyclische ring vormen, waaronder Z. De heterocyclische ring kan alifatisch, alkenisch of aromatisch zijn afhankelijk van de onverzadigingsgraad. Substituenten kunnen alkyl, alkenyl, alkynyl of aryl zijn, of vertakkingen of substituenten kunnen heteroatomen zijn of heterogroepen, die zich in de ring bevinden, aan de ring gehangen zijn of aan de takken gehangen zijn. Heteroatomen of groepen kunnen fosfor of zwavel zijn (in regulair covalent, onium of geoxydeerde toestand, bijvoorbeeld fosfaat of sulfon), stikstof, zuurstof, hydroxyl, carboxyl of covalent halogeen, waarbij een beperking is dat het heteroatoom of groep niet direct gebonden is aan Z. R_2 is in R_1 opgenomen. R_3 is een waterstof of een organische rest met 1-6 koolstofatomen en 0-2 zuurstof of stikstofatomen. In het geval van bepaalde aryl polykationische polymeren, met monomeer-eenheden verbonden via Z en elders aan het aryl, kan R_3 afwezig zijn. R_4 heeft dezelfde definitie als R_3 , maar hoeft niet noodzakelijk identiek te zijn aan 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, hydroxyde, enz. n is een getal gelijk aan het aantal monomeer-eenheden in het polymeer vereist om een molecuulgewicht te geven in het traject van ongeveer 800-6.000.000. m is een getal gelijk aan het aantal anionen vereist om elektronische neutraliteit te handhaven. Bindingen die monomeer-eenheden bevatten kunnen zijn via Z, andere hetero-atomen, R_1 (1 of 2 plaatsen) of vertakkingen aan R_1 . Een voorkeursmolecuulgewichtstraject is ongeveer 1500-800.000.

D. Aangehangen polykationische polymeren van de formule 16,

waarin R_1 alkyleen, alkenyleen, alkynyleen, aryleen en bindingen of vertakkingen ervan kunnen zijn in combinaties. R_1 kan heteroatomen bevatten of groepen in de aangehangen binding, aan vertakkingsketens, op of aan of in de polymeerbinding. Heteroatomen of groepen kunnen fosfor of zwavel zijn (in regu-

laire covalente onium, of gedeeltelijk geoxydeerde toestand, bijvoorbeeld sulfon), stikstof, zuurstof, hydroxyl, carbonyl, of covalente halogeen, met die beperking dat het heteroatoom of groep niet direct aan Z is gebonden. De aangehangen binding kan variëren van een eenvoudige binding tot een vertakking van R_1 van verscheidene atomen lang, die Z verbindt met de polymeerketen. R_2 , R_3 en R_4 kunnen onafhankelijk van elkaar alkyl, alkenyl, aryl of combinaties daarvan zijn of kunnen zijn waterstof, mits zij niet zoals R_1 in de polymeerketen zitten. Wanneer R_2 aryl is, met inbegrip van Z, in een heterocyclische ring en/of wanneer Z zwavel is, kunnen R_3 of R_4 niet aanwezig zijn. Z is een kation, zoals die afgeleid van stikstof, fosfor of zwavel. Volgens één voorkeursklasse kunnen niet meer dan twee van de drie R groepen waterstof zijn. Volgens een andere voorkeursklasse heeft de arylring, wanneer R_2 aryl is en stikstof bevat, ten minste één substituent of bevat één ander heteroatoom of groep, X is een anion, zoals halogenide, nitraat, sulfaat, hydroxyde enz., n is een getal gelijk aan het aantal monomeereenheden in het polymeer vereist om een molecuulgewicht te geven van 800-6.000.000, en m is een getal gelijk aan het aantal anionen vereist om neutraliteit te handhaven. Een voorkeursmolecuulgewichtstraject is van 1500-800.000.

Thans volgen voorbeelden van de voorkeurspolykationische polymeerclassen met repeterende polymeereenheden, zoals die welke hieronder worden geïllustreerd:

(1) Wanneer Z zwavel is, een sulfoniumpolymeer van de formule 19 en een voorbeeld hiervan is afgeleid van het monomeer $H_2C=CHCO_2CH_2CH_2S(CH_3)_2Cl$, poly(2-acryloxyethyldimethylsulfoniumchloride);

$R_1 = 2\text{-acryloxyethyl}$, $R_2 = \text{methyl}$, $R_3 = \text{methyl}$, R_4 is er niet, en X = chloride;

De bovengenoemde formule en R groepen tonen een polymeer, waarin de R groepen geen waterstof zijn.

(2) Wanneer Z fosfor is, een fosfoniumpolymeer van de formule 20 en een voorbeeld-monomeer hiervan is die van de formule 21, glycidyltributylfosfoniumchloride; $R_1 = \text{glycidyl}$,

$R_2 = \text{butyl}$, $R_3 = \text{butyl}$, $R_4 = \text{butyl}$, en $X = \text{chloride}$;
Het bovenstaande voorbeeld toont een polymeer, waarin het
kation Z is aangehangen en niet in de polymeerketen is en
ten minste drie van de R groepen dezelfde zijn.

- 5 (3) Wanneer Z stikstof is, kwaternaire ammoniumpolymeren:
(3a) Integrale alkyl kwaternaire polymeren, bijvoorbeeld die
van de formule 22,
poly(dimethylethyleenammoniumchloride),
van de formule 23, namelijk
10 1,5-dimethyl-1,5-diazaundecamethyleenpolymethobromide,
van de formule 24, het condensatieprodukt van
1,4-bis(2-diethylaminoethyl)benzeen en 1,4-dibroombutaan,
van de formule 25, het condensatieprodukt van
dimethylamine en epichloorhydrine,
15 van de formule 26, het condensatieprodukt van
1,3-bis[3-(dimethylamino)propyl]-ureum en 4,4'-bis-
(chloormethyl)bifenyl,
van de formule 27, het condensatieprodukt van
N,N,N',N'-tetramethylethyleendiamine en 1,4-dichloor-
20 butaan.

De bovengenoemde voorbeelden tonen
polymeren, waarin de R groepen geen waterstof zijn, waarin het
kation Z in de polymeerketen is en in het tweede voorbeeld ook
in één van de R groepen is, twee van de R groepen dezelfde
25 zijn en twee van de R groepen verschillend zijn, en waarin ten
minste twee van de R groepen rechte alifatische resten zijn met
niet meer dan één en/of twee verschillende resten in de poly-
meerketen.

- (3b) Integraal kwaternair in cyclische ring, bijvoorbeeld
30 polymeer van de formule 28, het condensatieprodukt van
4-chloorpyridine,
(3c) Integraal alkyl, aryl kwaternair, bijvoorbeeld polymeer
van de formule 29, het condensatieprodukt van
1-(4-pyridyl)-3-chloorpropaan,
35 en als ander voorbeeld het polymeer van de formule 30,
het condensatieprodukt van pyrazine en 1,2-ethyleendi-

chloride.

De bovengenoemde voorbeelden tonen polymeren met één of meer kationische Z groepen in de polymeerketen en in een aromatische rest, die ook in de polymeerketen zit met twee verschillende R resten, die ook in de polymeerketen zitten. De voorbeelden tonen dus heterocyclische aromatische en rechte R groepen, die in de polymeerketen zitten.

(3d) Aangehangen alkyl kwaternaire verbindingen, bijvoorbeeld polymeer van formule 31,

poly(vinyltrimethylammoniummethyلسulfaat).

Het bovengenoemde voorbeeld toont een polymeer met een aangehangen kationische Z rest en aangehangen R groepen, die dezelfde zijn maar verschillen van de R groep in de polymeerketen, dus Z en drie van de R groepen zitten niet in de polymeerketen.

(3e) Aangehangen kwaternair aan cyclische hoofdketen, bijvoorbeeld polymeer van de formule 32.

Het bovengenoemde voorbeeld toont een polymeer met aromatische en heteroresten in de polymeerketen, een aangehangen kationische Z rest en drie R groepen, die alifatisch zijn en geen waterstof of niet in de polymeerketen.

(3f) Aangehangen kwaternair aan carbocyclische ring, bijvoorbeeld polymeer van de formule 33,

poly(vinyl-4-benzyltrimethylammoniumchloride),

en polymeer van de formule 34,

poly[4-(2-diethylamino)ethyl]styreen.

(3g) Aangehangen kwaternaire stikstof aan polymethacrylaat-hoofdketen, bijvoorbeeld polymeer van de formule 35 en 36,

poly(3-methacryloxy-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchloride).

Het bovengenoemde voorbeeld toont verschillende R groepen met één ervan in de polymeerketen en drie alifatische R groepen, waarvan er één een kationische Z groep bevat en heteroatomen, die niet in de polymeerketen zitten.

Een ander voorbeeld is polymeer van de formule 37,

poly(acrylamido-3-propyltrimethylammoniumchloride).

Dit voorbeeld toont een polymeer met aangehangen R groepen en kationen die niet in de polymeerketen zitten, alifatische R groepen met één ervan in de polymeerketen, en een aangehangen groep, die heteroatomen bevat en meer dan één Z groep.

(3h) Kwaternaire stikstof in aangehangen heterocyclische ring, bijvoorbeeld polymeren van formule 38, poly(4-vinyl-N-methylpyridiniumjodide).

Deze formule toont een polymeer met een aangehangen heteroaromatische rest, wat ook een kationische rest is en zij zitten niet in de organische polykationische polymeerketen. Een ander voorbeeld van deze klasse is het condensatieprodukt van epichloorhydrine en N-methylpyridine.

(3i) Heterocyclische ring, die kwaternaire stikstof bevat, bijvoorbeeld polymeren van de formules 39 en 40, polymeren van diallyldimethylammoniumchloride. Deze formules tonen een aangehangen Z kation en aangehangen alifatische R groepen, waarbij ten minste twee van de R groepen hetzelfde aantal koolstofatomen hebben en waarbij twee R groepen hetzelfde aantal koolstofatomen hebben en rechte alifatische resten zijn in de polymeerketen. De formules tonen ook heterocyclische alifatische groepen in de polymeerketen, die aangehangen gedeeltes hebben.

De bovengenoemde klassen en subklassen van polykationische polymeren kunnen nagenoeg lineair of vertakt zijn. De voorbeelden (3a), (3b) en (3c) kunnen beschouwd worden als nagenoeg lineaire polymeren. De voorbeelden (1), (2), (3d), (3e), (3f), (3g), (3h) en (3i) kunnen als vertakt worden beschouwd. Deze voorbeelden tonen vertakkingen via tenminste één organische rest, zoals de voorbeelden (1), (2), (3d), (3e), (3f), (3g), (3h) en (3i) en via een kationische rest zoals voorbeeld (3a). Ook de voorbeelden (3d), (3e), (3f), (3g), (3h) en (3i) kunnen worden beschouwd als vertakkingen te hebben via aangehangen kationresten of heterogroepen. Andere anionen waaronder organische of anorganische anionen kunnen in de plaats worden gesteld voor die, welke worden getoond, zoals een halogenide, sulfaat, sulfonaat, alkylsulfonaat, nitraat,

hydroxyde, gesubstitueerd alkyl, enz.

Voorbeeld I

De in de tabel samengevatte proeven illustreren de niet voor de handliggendheid van de uitvinding. Het viscositeitsgedrag van een nagenoeg niet-gehydrolyseerd, dat wil zeggen niet ionisch polyacrylamide (minder dan 5 % hydrolyse) wordt vergeleken met dat van een niet-ionisch polysaccharide, hydroxyethylcellulose, terwijl als kationisch polymeer 1,5-dimethyl-1,5-diazaundecamethyleenpolymethobromide van de formule 41 wordt toegevoegd. De aanvankelijke hydroxyethylcellulose-concentratie is 4000 ppm, terwijl de aanvankelijke polyacrylamideconcentratie 5400 ppm is. Deze beginpolymeerconcentraties worden constant gehouden, terwijl men de concentratie aan kationisch polymeer liet toenemen.

15

Concentratie van kationisch polymeer (ppm)	Brookfield viscositeit van				Vers water cps
	Hydroxyethylcellulose		Polyacrylamide		
	cps	% beginviscositeit	cps	% beginviscositeit	
0	77,8	100,0	18,1	100,0	1,0
2000	-	-	9,3	51,4	1,9
4000	81,5	106,1	8,0	44,4	1,9
8000	81,2	105,7	7,6	41,8	2,1

De viscositeit van de 4000 ppm hydroxyethylcellulose-oplossing bleef nagenoeg onveranderd in de aanwezigheid van het kationisch polymeer, zelfs wanneer de kationische polymeerconcentratie tweemaal zo groot was als die van het polysaccharide. Daarentegen leidde de aanwezigheid van 2000 ppm kationisch polymeer (37 gew.% polyacrylamide) in een 5400 ppm polyacrylamide-oplossing tot een viscositeitsafname van bijna 50 %. Verdere toenames in de concentratie van het kationische polymeer leidde tot een bescheiden verdere afname in viscositeit, waaruit bleek dat een grote concentratie aan

kationisch polymeer niet vereist is om een aanzienlijke viscositeitsafname waar te nemen.

De resultaten duiden er op dat veel lagere concentraties aan kationisch polymeer een effectieve hoeveelheid zouden zijn of een aanzienlijke afname in viscositeit leveren van de viskeus makende polymeeroplossing. Voor sommige polymeren zou minimaal wel 5 % kationisch polymeer (en zeker 10 gew.% viskeusmakend polymeer) een afname leveren in viscositeit van de viskeusmakende polymeeroplossing.

Beschouwing van de laatste kolom van de bovenstaande tabel laat zien dat het kationische polymeer geen effectieve viskeusmaker is en het gedrag ervan in vers water is typisch voor vele niet-viskeusmakende in water oplosbare polymeren.

Wanneer men het kationische polymeer toevoegt aan een xanthaangom-oplossing, neemt men onmiddellijk het neerslaan van een polysaccharide-kationisch polymeercomplex waar. Xanthaangom is een anionisch polysaccharide, dat een carboxylaatgroep bevat in de polymeer repeterende eenheid.

Voorbeeld II

Dit voorbeeld illustreert dat andere kationische organische polymeren effectief zijn in het reduceren van polyacrylamide-oplossingsviscositeit. Men gebruikt een nagenoeg niet gehydrolyseerd (dat wil zeggen minder dan 5 % hydrolyse) polyacrylamide met een molecuulgewicht van ongeveer $12-15 \times 10^6$. Een 2500 ppm oplossing van dit polymeer in vers water heeft een Brookfield viscositeit van 48,8 cps (UL adapter, 6 rpm). Onder dezelfde omstandigheden is, in aanwezigheid van 2500 ppm poly(diallyldimethylammoniumchloride) met een molecuulgewicht van ongeveer $6,0 \times 10^5$, de oplossingsviscositeit 44,0 cps, een afname van 9,8 %. Een verdere toename in kationische polymeerconcentratie tot 5000 ppm leidt, terwijl men de polyacrylamideconcentratie constant houdt op 2500 ppm, tot een viscositeit van 41,6 cps, een afname van 14,8 % van de waarde bij afwezigheid van het kationisch polymeer.

De resultaten zijn enigszins verschil-

8200009

lend onder hogere schuifomstandigheden. Onder toepassing van Brookfield spindle No. 1 bij 30 omwentelingen per minuut, is de viscositeit van de 2500 ppm polyacrylamide-oplossing 73,2 cps. In aanwezigheid van 2500 ppm poly(diallyldimethylammoniumchloride) is de oplossingsviscositeit 72,8 cps, een afname van slechts 0,6 %. Een verdere toename in kationische polymeerconcentratie tot 5000 ppm leidt, terwijl men de polyacrylamide-concentratie constant houdt, tot een viscositeit van 58,8 cps, een afname van 19,7 %.

10 Voorbeeld III

De polymeeroplossing-studies van dit voorbeeld illustreren het effect van een ander kationisch polymeer, poly(dimethylamine-co-epichloorhydrine) op de oplossingsviscositeit van twee acrylamide-dimethylaminoëthylmethacrylaatzwavelzuurzout-copolymeren. Polymeer A bevat 15 95,0 mol.% acrylamide, terwijl polymeer B 79,1 mol.% acrylamide bevat. De acrylamide-copolymeerconcentratie in vers water is 1000 ppm.

20

Kationische polymeerconcentratie (ppm)	Oplossingsviscositeit van			
	Polymeer A		Polymeer B	
	cps	% van beginviscositeit	cps	% van beginviscositeit
25 0	14,9	100,0	9,0	100,0
500	5,7	38,3	7,6	84,4
1000	5,1	34,2	7,5	83,3
2500	3,8	25,5	4,5	50,0
5000	3,7	24,8	3,6	40,0

30

Men gebruikt dezelfde spindel en aantal spindel-omwentelingen per minuut bij alle metingen. Polymeer A, dat minder kationisch monomeer bevat, schijnt gevoeliger te zijn voor de toevoeging van het poly(dimethylamine-co-epichloor-35 drine). De meeste waargenomen viscositeits-afname wordt veroorzaakt door een betrekkelijk lage concentratie (500 ppm, 50 %

van die van polymeer A) aan toegevoegd kationisch polymeer. Daarentegen moet de concentratie aan toegevoegd kationisch polymeer 2,5 maal die zijn van polymeer D om een 50 %'s viscositeitsafname te bewerkstelligen. Dit ondanks het feit dat
5 polymeer B meer dan tweemaal zoveel kationisch comonomeer bevat dan polymeer A. Op basis van een eenvoudig zouteffect, zou men voorspellen dat de toevoeging van kationisch polymeer aan een oplossing van polymeer B een groter effect zou hebben dan de toevoeging van eenzelfde hoeveelheid kationisch poly-
10 meer aan een oplossing van dezelfde concentratie van polymeer A. Het effect van toegevoegd kationisch polymeer op de oplossingsviscositeit van kationisch monomeer-acrylamidecopolymeren schijnt dus meer te behelzen dan een eenvoudig zouteffect.

Voorbeeld IV

15 De resultaten samengevat in dit voorbeeld illustreren dat het effect van toegevoegde kationische organische polymeren op polyacrylamide-oplossingsviscositeit blijft zelfs in geconcentreerde pekels. De Brookfield oplossingsviscositeit van een 5000 ppm oplossing van een nagenoeg niet
20 gehydrolyseerd polyacrylamide (dat wil zeggen minder dan 5 % hydrolyse) in een olieveldpekels was 25,0 cps (spindel 2, 12 omwentelingen per minuut). Onder dezelfde omstandigheden is, in aanwezigheid van 4930 ppm poly(dimethylamine-co-epichloorhydrine) de oplossingsviscositeit 12,5 cps, een afname van
25 50 %. De pekels bevatte bijna 20 % opgeloste vaste stof en bevatte ongeveer 2 % tweewaardige metaalkationen. De pekelsanalyse is als volgt:

30

8200009

	<u>Ion</u>	<u>Concentratie (mg/l)</u>
	HCO ₃ ⁻	153
	Cl ⁻	123,000
	SO ₄ ⁻²	0
5	Ca ⁺²	17,800
	Mg ⁺²	2,493
	Fe ^{+2, +3}	166
	Na ⁺	54,693
10	Totaal opgeloste vaste stoffen	198,305

Voorbeeld V

Dit voorbeeld illustreert het effect van kationische organische polymeerstructuur op de verenigbaarheid van het toegevoegde polymeer met het loedpolymeer. De in de bovengenoemde voorbeelden gebruikte polymeren bevatten kationische stikstofatomen gehinderd door de sterische volumineusheid van naburige groepen (zie formule 41, 1,5-dimethyl-1,5-diazaundecamethyleenpolymethobromide, formule 42, poly(dimethylamine-co-epichloorhydrine), en formule 40, poly(diallyldimethylammoniumchloride).

Wanneer deze polymeren gemengd worden met de nagenoeg niet gehydrolyseerde polyacrylamide-homopolymeren en -copolymeren uit de eerdere voorbeelden, wordt geen vaste stofvorming waargenomen zelfs na 24 uur.

Wanneer men daarentegen poly(methacrylamidopropyltrimethylammoniumchloride) van de formule 43 mengt met het nagenoeg niet gehydrolyseerde (dat wil zeggen minder dan 5 % hydrolyse) polymeer, neemt men na 3 uur een fijne witte ondoorzichtige vaste stof of neerslag waar. De concentratie van elk polymeer is 4000 ppm. Dit polyacrylamide is hetzelfde polymeer gebruikt in de voorbeelden I en IV. Wanneer men formule 43 vergelijkt met de formules 41-43 kan worden opgemerkt dat het aangehangen kwaternaire stikstofatoom zich bevindt aan het einde van een lange zijketen en zich op vrij grote afstand bevindt van de volumineuze polymere hoofdketen. Daarentegen

worden de kwaternaire stikstofatomen van de formules 41-43
dicht in de buurt gehouden van en vormen een deel van de
volumineuze polymere hoofdketen. Daarom is wisselwerking van
het kationische stikstofatoom met anionische groepen van het
5 polyacrylamide veel gemakkelijker in het geval van formule 43.

Een ander kationisch organisch polymeer
illustreert dit punt verder. De structuur van dit methacryl-
amidederivaat van de formule 35 bevat ook een kwaternair
stikstofatoom gelegen aan het einde van een zeer lange zijketen.
10 Wanneer men een oplossing van dit polymeer mengt met een op-
lossing van het nagenoeg niet gehydrolyseerde (dat wil zeggen
minder dan 5 % hydrolyse) polyacrylamide gebruikt in voorbeeld
II, begint zich onmiddellijk een fijn wit neerslag te vormen.
De concentratie van elk polymeer is 4000 ppm.

15 Wanneer het neerslaan of de reactie kan
worden vertraagd gedurende twee tot verscheidene uren zoals
bij het eerste stel polymeren van dit voorbeeld, kan men de
onverenigbaarheid gebruiken als de methode om zeer doordring-
bare stroken in onderaardse formaties te verstoppen.

20 Voorbeeld VI

Dit voorbeeld illustreert dat kat-
ionische atomen, zoals stikstof, vereist zijn in het polymeer
om de afname in viscositeit te doen optreden. Hetzelfde poly-
acrylamide-polymeer gebruikt in voorbeeld I en IV wordt ge-
25 bruikt in ^{een} Concentratie van 4000 ppm. Het effect van 4000 ppm
poly(dimethylaminopropylmethacrylamide) van de formule 44,
dat een tertiair stikstofatoom bevat, wordt vergeleken met het
methylchloride-zout van dit polymeer van de formule 43, dat
een kationisch stikstofatoom bevat. De resultaten zijn hieronder
30 weergegeven:

Proef	Kolom- permea- biliteit (darcies)	Vloed- polymeer (ppm)	Kationisch polymeer (ppm)	Oplossings- viscositeit (cps) ^a	Olie- win- ning (% OOIP) ^b
5					
1	12,1	500	0	37,0	90,1
2	12,1	500	500	8,2	96,0
3	10,5	250	0	14,0	93,4
4	12,3	250	433	3,0	99,2
10					
5	13,5	125	0	8(3,3) ^c	82,4
6	12,3	125	433	2,6 ^c	97,8

a. Brookfield viscositeit bepaald bij omgevingstemperatuur onder toepassing van spindel No. 1 bij 30 omwentelingen per minuut, tenzij anders aangegeven.

b. Percentage olie, dat oorspronkelijk op zijn plaats is.

c. Brookfield viscositeit onder toepassing van de UL adapter spindel bij 30 omwentelingen per minuut.

De eerste proef samengevat in de tabel geeft de resultaten weer waargenomen bij toepassing van een 500 ppm oplossing van vloedpolymeer in vers water. De polymeeroplossing is veel viskeuzer dan de olie (37 cps tegenover 13,5 cps). De oliewinning was 90,1 %. Wanneer de vloedpolymeeroplossing ook 500 ppm kationisch organisch polymeer (zie proef 2) bevat, is de oliewinning aanzienlijk groter, 96,0 %, zelfs hoewel de aanvankelijke oplossingsviscositeit minder was dan de olieviscositeit. Men meent dat dit toe te schrijven is aan de afgenomen schuifbeschadiging en afgenomen vloedpolymeeradsorptie vanwege de adsorptie van het kationisch organisch polymeer. Dergelijke resultaten werden waargenomen bij de proeven 3 en 4 bij polymeerconcentraties van 250 ppm. De polymeer-

oplossingsviscositeit bij afwezigheid van kationisch organisch polymeer was ongeveer dezelfde als de olieviscositeit (14,0 cps tegen 13,5 cps).

5 In de proeven 5 en 6 zijn de polymeer-
concentraties 125 ppm. Bij afwezigheid van kationisch orga-
nisch polymeer was de vloedpolymeeroplossingsviscositeit
8 cps, minder dan de 13,5 cps olieviscositeit. Dit was mis-
schien de oorzaak van de betrekkelijk lage oliewinning van 82,4
10 %. De waarschijnlijke verklaring van de hogere oliewinning ver-
kregen in aanwezigheid van kationische organische polymeer is,
dat het kationisch polymeer bij voorkeur en snel wordt gead-
sorbeerd op het siliciumoxyde, waarbij het werkt als een op-
offerings- of blokkeringsmiddel, dat de vloedpolymeeradsorptie
reduceert.

15 Voorbeeld VIII

Dit voorbeeld geeft de resultaten waar-
genomen in vers water polymeer bevloeiingen van Berea-kernen.
Men gebruikt dezelfde polymeren en olie als in voorbeeld VII.
De proefdetails worden gegeven in voetnoot a van de tabel.
20 De temperatuur van deze proeven was 115^oF.

Een 1000 ppm vloedpolymeerconcentra-
tie leverde een oliewinning van 70 %. Het vloedpolymeer was
veel viskeuzer dan de olie (71 cps tegen 13,5 cps). Wanneer de
vloedpolymeeroplossing 990 ppm kationisch organisch polymeer
25 bevat, is de vloedpolymeeroplossingsviscositeit 9,0 cps, minder
dan die van de olie.

Proef ^a	Kern- permea- biliteit (md)	Poly- meer A (ppm)	Kationisch polymeer (ppm)	Oplossings- viscositeit (cps)	Olie- winning (% OOIP)	
5	7	6,1	1000	0	71	70,0
	8	1,9	1000	990	9	76,2
	9	31,2	500	0	35	89,9
	10	55,7	500	500	8,3	100,0
	11	40	125	0	8,0	75,3
10	12	57,2	125	490	8,0	83,9

a. Polymeeroplossing behandelingsvolume is 10,0 cm³. Het polymeeroplosmiddel was gedeïoniseerd water. De toegepaste druk is 100 psig en de temperatuur 115°F. De kernen werden gehydrateerd in 5 % natriumchloride-oplossingen. De kolommen werden gevloeid totdat geen olie werd geproduceerd in drie achtereenvolgende porties van 10 cm³. De Brookfield viscositeit wordt bepaald met spindel No. 1 bij 30 omwentelingen per minuut.

Ondanks de afname van 87,3 % in vloedoplossingsviscositeit, was de oliewinning niet verminderd. Dergelijke resultaten werden waargenomen bij polymeerconcentraties van 500 ppm. Het verschil in oliewinning bij de proeven 9 en 10 is aanzienlijk. Men verkrijgt aldus toegenomen oliewinning onder toepassing van het polymeermengsel volgens de uitvinding. Men meent dat dit toe te schrijven is aan afgenomen schuifachteruitgang als de polymeeroplossing de kern binnentreedt en afgenomen vloedpolymeeradsorptie vanwege de adsorptie van het kationische organische polymeer.

Bij de proeven 11 en 12 blijkt, dat een lagere kationische organisch polymeerconcentratie niet voldoende de viscositeit van deze verdunde (125 ppm) vloedpolymeer-

oplossing doet afnemen. De toename in oliewinning in aanwezigheid van het kationisch organisch polymeer is aanzienlijk en men meent dat dit toe te schrijven is aan afgenomen vloedpolymeeradsorptie vanwege kationische organische polymeeradsorptie.

Voorbeeld IX

Dit voorbeeld illustreert dat het kationische organische polymeer preferentieel wordt geadsorbeerd op smectiet-klei-oppervlakken in aanwezigheid van een polyacrylamide, dat minder dan 5 % gehydrolyseerde amidegroepen bevat. Het oplosmiddel was de pekkel, gebruikt in voorbeeld IV. De resultaten van polymeeradsorptieproeven zijn samengevat in de volgende tabel.

<u>Polymeeroplossing</u>	<u>Concentratie</u>	<u>Smectiet-klei-basale</u>
<u>Polymeer</u>	<u>(ppm)</u>	<u>afstand in 10^{-10} m</u>
Polyacrylamide	5000	15,0
Kationisch polymeer		14,2 \pm 0,2
Polyacrylamide +	5000	14,1
Kationisch polymeer	5002	

De totale hoeveelheid gebruikt polymeer bij elke proef is 150 % van de theoretische hoeveelheid, die twee lagen levert van geadsorbeerd organisch polymeer tussen smectiet-klei-kristallen.

De polyacrylamide-oplossing levert een smectietklei-vlok, waarin de vaste stoffen de neiging hebben samen te kleven. Het röntgenadsorptiespectrum vertoont een piek die een basale afstand van de smectietklei aangeeft van $15,0 \cdot 10^{-10}$ m. De piek is goed gedefinieerd en geeft tamelijk goed de georiënteerde adsorptie aan van een enkele laag polyacrylamide.

Het gebruikte kationische organische polymeer was het poly(dimethylamine-co-epichloorhydrine) gebruikt in voorbeeld III. Met een grote verscheidenheid van waterige oplossingen over een concentratietraject van 1000-10.000 ppm leverde adsorptie van dit polymeer aan smectietklei

een scherpe röntgenadsorptiepiek, die duidde op een smectiet-
klei tussenlaag basale afstand van $14,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-10}$ meter. Het
kationische organische polymeer werd geadsorbeerd in een enkel-
voudige goed georiënteerde laag. De vaste stoffen of klei-
5 vlokdeeltjes gevormd door kationische polymeeradsorptie had-
den niet de neiging samen te kleven.

Wanneer men een gemengde oplossing van
beide polymeren gebruikt, duidt röntgenanalyse op een goed
gedefinieerde adsorptiepiek bij een basale afstand van $14,1 \cdot 10^{-10}$ m,
10 waaruit blijkt dat het kationische polymeer selectief is gead-
sorbeerd. Er bleek ook uit dat een zeer kleine hoeveelheid
polyacrylamide was geadsorbeerd op de smectietklei. De vaste
stoffen in de kleivlok gevormd door behandeling van de smectiet-
klei met de oplossing van beide polymeren had de neiging samen
15 te kleven.

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze ter behandeling van een poreuze doordringbare formatie omde fluïdum stroomeigenschappen ervan te modificeren, met het kenmerk, dat men genoemde formatie in contact brengt met een mengsel van een waterig fluïdum van ten minste twee types van in water oplosbare polymeren, waarvan het eerste polymeer een nagenoeg niet-ionische waterige fluïdum viskeusmaker is met een molecuulgewicht van ongeveer $0,5-30 \cdot 10^6$ en het tweede polymeer een nagenoeg lineair kationisch polymeer is met een molecuulgewicht van ongeveer 800-3.000.000.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het kationische polymeer bestaat uit ongeveer 2-95 gew.% van genoemd mengsel van polymeren.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het viskeusmakende polymeer een aanzienlijke hoeveelheid repeterende polymeereenheden bevat afgeleid van acrylzuur, acrylamide of combinaties daarvan.

4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het kationische polymeer kationische atomen bevat van stikstof, zwavel, fosfor of combinaties daarvan.

5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat bijna alle kationische atomen stikstof zijn.

6. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat nagenoeg alle kationische atomen zwavel, fosfor of zwavel en fosfor zijn.

7. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat men de formatie in contact brengt met genoemd mengsel van polymeren door te maken dat het waterige fluïdum in de genoemde formatie stroomt en dat het kationisch polymeer geadsorbeerd wordt door de formatie onder achterlating van een viskeus waterig fluïdum, dat genoemd eerst viskeusmakend polymeer bevat en het resterende waterige fluïdum

een hogere viscositeit heeft dan het waterige fluïdum, dat beide polymeren bevat.

8. Werkwijze voor het doen afnemen van de viscositeit in water en van de schuifverslechtering van een in water oplosbaar viskeusmakend polymeer, met een molecuulgewicht van $0,5-30 \cdot 10^{-6}$, met het kenmerk, dat men met genoemd viskeusmakend polymeer ten minste 5 gew.% van genoemd viskeusmakend polymeer aan een tweede in water oplosbaar polymeer mengt, dat nagenoeg een lineair kationisch polymeer is.

9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat het viskeusmakend polymeer een synthetisch polymeer is, waarin het grootste gedeelte van de polymeereenheden afgeleid zijn van acrylzuur, acrylamide of combinaties daarvan.

10. Werkwijze voor het winnen van een koolwaterstof, waarbij men op een poreuze doordringbare formatie een waterig fluïdum aanbrengt, dat een viskeusmakend polymeer bevat, met het kenmerk, dat er een effectieve hoeveelheid aanwezig is van een tweede polymeer in genoemd fluïdum, wat een kationisch organisch polymeer is, dat de viscositeit van het waterige fluïdum, dat het viskeusmakende polymeer bevat, doet afnemen.

11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het kationisch organisch polymeer geadsorbeerd wordt door genoemde formatie.

12. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat het viskeusmakende polymeer een synthetisch polymeer is, waarin het grootste gedeelte van de polymeereenheden is afgeleid van acrylzuur, acrylamide of combinaties daarvan en het kationisch organisch polymeer een nagenoeg recht polymeer is met een molecuulgewicht van ongeveer 800-3.000.000.

13. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat men het waterige polymeermengsel laat circuleren in een boorput om deeltjesvormig materiaal te voeren en een minimum hydraulische druk in genoemde boorput te handhaven.

14. Werkwijze volgens conclusie 12,
met het kenmerk, dat men genoemd waterig polymeermengsel in
een boorput houdt om een minimale hydraulische druk te hand-
haven in genoemde boorput en deeltjesvormig materiaal te
5 suspenderen.

15. Werkwijze volgens conclusie 12,
met het kenmerk, dat men de hydraulische druk van genoemd wa-
terig polymeermengsel laat toenemen tot een waarde groter dan
de breukdruk van de formatie.

10 16. Werkwijze volgens conclusie 12,
met het kenmerk, dat de hydraulische druk van genoemd wate-
rig polymeermengsel op een punt in genoemde boorput groter is
dan de breukdruk van een formatie, die de boorput kruist, op
dat punt.

15 17. Werkwijze voor het vervangen van
een viskeus fluïdum uit een poreuze doordringbare formatie,
waarbij men een waterig fluïdum gebruikt, dat een synthetisch
polymeer bevat, om de viscositeit van het waterig fluïdum te
doen toenemen, met het kenmerk, dat men een effectieve hoeveel-
20 heid van een kationisch organisch polymeer mengt met genoemd
waterig polymeermiddel om de viscositeit van genoemd mengsel
te doen afnemen en de schuifachteruitgang van genoemd waterig
polymeermiddel, wanneer het mengsel in genoemde formatie
vloeit.

25 18. Werkwijze volgens conclusie 17,
met het kenmerk, dat het kationisch organisch polymeer geadsor-
beerd wordt door de formatie, waardoor de viscositeit van
waterig polymeerfluïdum in de formatie toeneemt.

30 19. Werkwijze volgens conclusie 17,
met het kenmerk, dat het kationisch organisch polymeer wordt
geadsorbeerd door de formatie en fungeert als een middel voor
het stabiliseren van klei in genoemde formatie tegen zwellings-
veroorzaakt door waterige fluïda.

35 20. Werkwijze volgens conclusie 18,
met het kenmerk, dat het grootste gedeelte van de polymeer-
eenheden van genoemd kationisch organisch polymeer gedefini-

eerd worden door tenminste één van de formules 45, waarin Z een heteroatoom is, bestaande uit zwavel, stikstof of fosfor, R_5 een organisch alifatisch, cycloalifatisch of aromatische rest met 2-40 koolstofatomen of een waterstofrest, wanneer R_5 cycloalifatisch is, Z en R_6 , R_7 en R_8 in de ring kunnen zijn, wanneer R_5 cycloalifatisch is, het al of niet in de organische polykationische polymeerketen kan zijn, R_6 , R_7 of R_8 organische resten zijn onafhankelijk gedefinieerd als R_5 en 0-6 koolstofatomen kunnen bevatten en ook 0-2 heteroatomen, wanneer Z zwavel is slechts drie van de koolwaterstofresten R_5 , R_6 , R_7 en R_8 aanwezig zijn, Y een anion is, geassocieerd met het kationische heteroatoom Z, m een getal is dat een molecuulgewicht van ongeveer 800-6.000.000 geeft met de resten, ionen en atomen gerangschikt om de chemische valentie en de structuurvereisten te compenseren en n een getal is met een waarde, die de ionladingen van de kationische heteroatomen en anionen balanceert.

21. Werkwijze volgens conclusie 20, met het kenmerk, dat het grootste gedeelte van de polymeereenheden van het synthetische middel gedefinieerd worden door ten minste één van de formules 1, waarin R_1 en R_2 onafhankelijk van elkaar waterstof, of een alkylgroep met 1-4 koolstofatomen; X zuurstof, zwavel of NR_4 , R_3 waterstof, een alkylgroep met 1-6 koolstofatomen en 0-3 heteroatomen onafhankelijk van elkaar gedefinieerd als zuurstof in de vorm van hydroxyl, carbonyl of ester; stikstof in de vorm van amine, amide, nitro of onium; zwavel of fosfor in regulaire covalente binding, gedeeltelijk geoxydeerd of in de oniumtoestand; chbride, bromide, jodide of fluoride, of R_3 en R_4 samen een cyclische alifatische rest, een aromatische rest of een combinatie daarvan vormen met elke koolwaterstofrest, die 4-6 koolstofatomen en 0-3 heteroatomen bevat als hier gedefinieerd, en n een getal is dat een molecuulgewicht geeft van ongeveer 500.000-30.000.000; wanneer er een aanzienlijk gedeelte van meer dan één type aan repeterende polymere eenheid aanwezig is, X kan zijn OM, waarin M waterstof is of een metaal van groep ja van het periodieke systeem, en de

al of niet in de aromatische polykationische polymeerketen kan
zijn, R_6 , R_7 of R_8 organische resten zijn onafhankelijk ge-
definieerd als R_5 en 0-6 koolstofatomen kunnen bevatten en ook
0-2 heteroatomen; wanneer Z zwavel is, slechts drie van de
5 koolwaterstofresten R_5 , R_6 , R_7 en R_8 aanwezig zijn, Y een anion
is geassocieerd met het kationische heteroatoom Z, m een getal
is dat een molecuulgewicht heeft van ongeveer 800-6.000.000 met
de resten, ionen en atomen gerangschikt om te voldoen aan de
chemische valentie en de structuurvereisten, en n een getal is
10 met een waarde, die in evenwicht is met de ionladingen van de
kationische heteroatomen en anionen.

23. Een koolwaterstofvervangingsamen-
stelling bestaande uit een waterig mengsel van ten minste twee
in water oplosbare polymeren, met het kenmerk, dat de eerste van
15 genoemde polymeren bestaat uit een in water oplosbaar synthe-
tisch polymeer, waarin het grootste gedeelte van de repeterende
lukrake polymeereenheden gedefinieerd worden door de formule 1,
waarin R_1 en R_2 onafhankelijk van elkaar waterstof of een alkyl-
groep met 1-4 koolstofatomen, X zuurstof, zwavel of NR_4 , R_3 wa-
20 terstof, een alkylgroep met 1-6 koolstofatomen en 0-3 hetero-
atomen onafhankelijk gedefinieerd als zuurstof in de vorm van
hydroxyl, carbonyl of ester, stikstof in de vorm van amine,
amide, nitro of onium, zwavel of fosfor in regulaire covalente
binding, gedeeltelijk geoxydeerd of in de oniumtoestand, chloor,
25 broom, jodium of fluor, of R_3 en R_4 samen een cyclische alifa-
tische rest, een aromatische rest of een combinatie ervan kun-
nen zijn met elke koolwaterstofrest, die 4-6 koolstofatomen be-
vat en 0-3 heteroatomen, en n een getal is dat een molecuulge-
wicht heeft van ongeveer 500.000-30.000.000, wanneer er een
30 aanzienlijke hoeveelheid van meer dan één type repeterende poly-
meereenheid aanwezig is, X kan zijn OM, waarin M waterstof is
of een metaal van groep Ia van het periodieke systeem, en de
tweede van genoemde in water oplosbare polymeren een kationisch
polymeer is met een grootste gedeelte aan repeterende lukrake
35 polymeereenheden gedefinieerd door ten minste één van de formules
48, waarin Z een heteroatoom is bestaande uit zwavel, stikstof

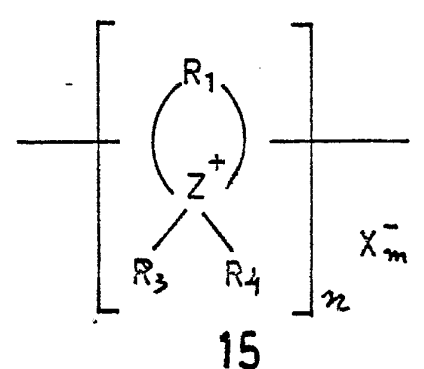
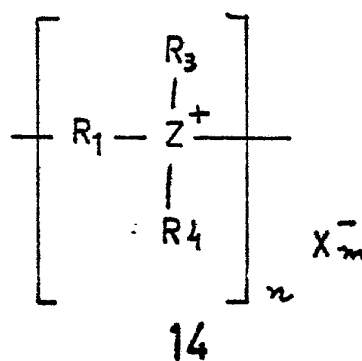
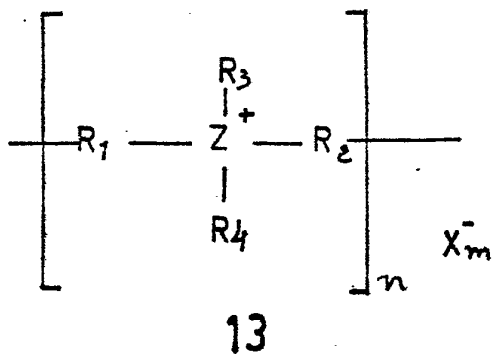
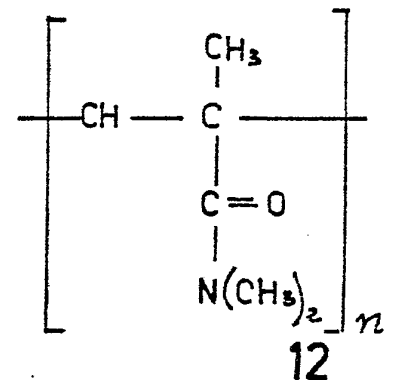
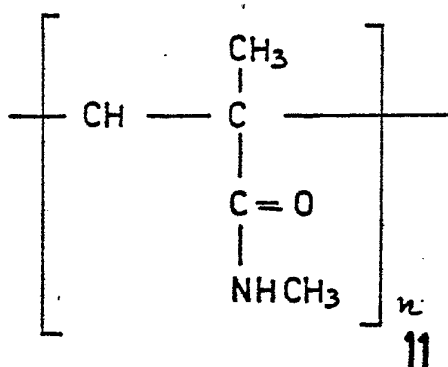
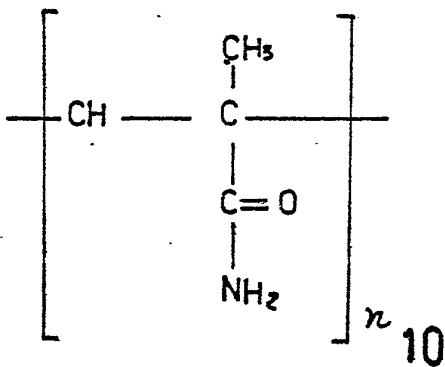
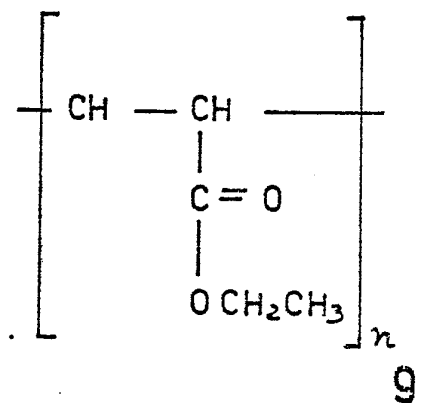
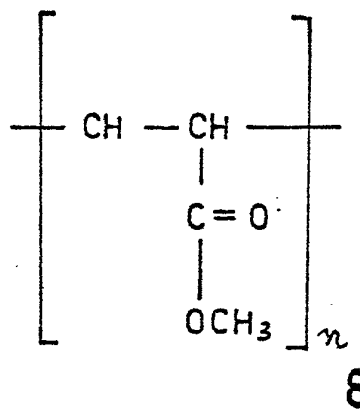
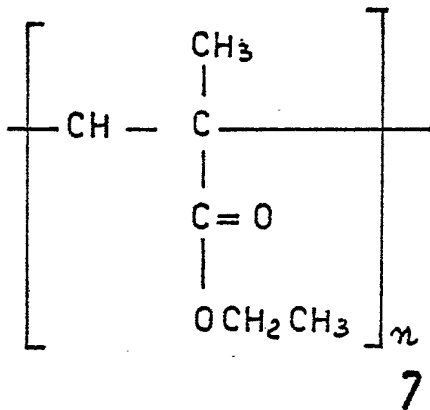
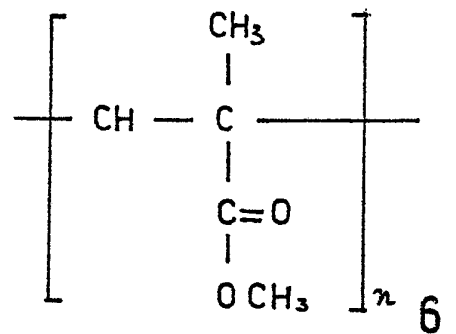
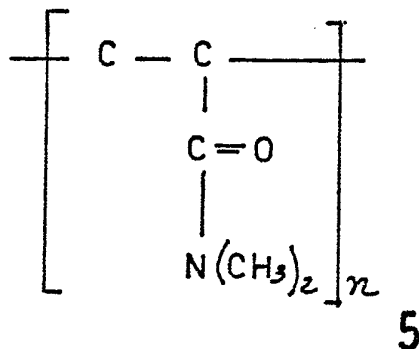
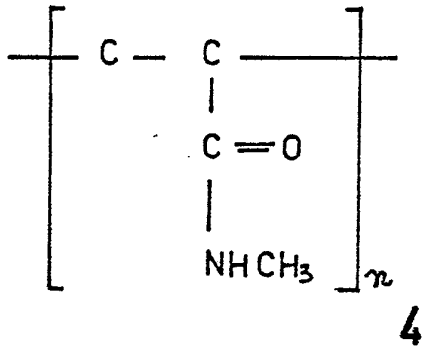
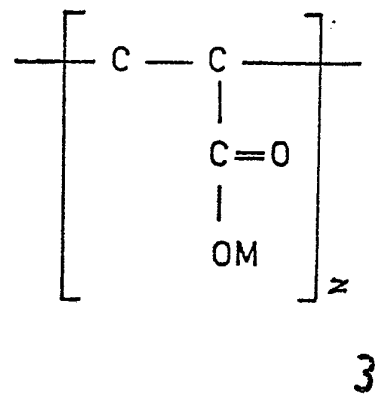
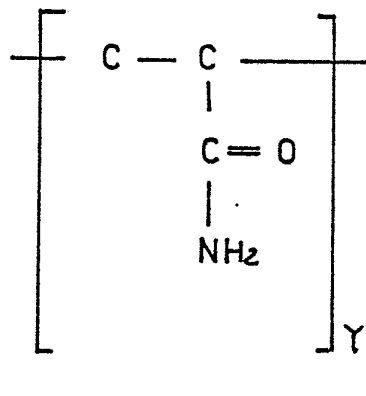
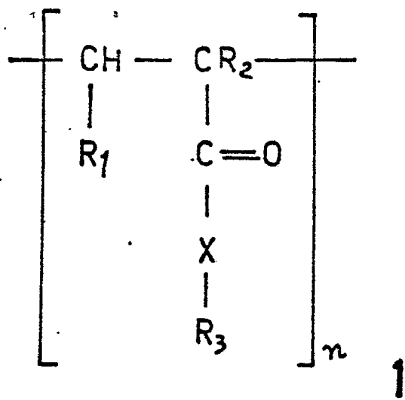
of fosfor, R_5 een organische alifatische, cycloalifatische of aromatische rest met 2-40 koolstofatomen of waterstof, wanneer R_5 cycloalifatisch is, Z en R_6 , R_7 of R_8 in de ring kunnen zijn, wanneer R_5 cycloalifatisch is, deze al of niet kan zijn
5 in de organische polykationische polymeerketen, R_6 , R_7 of R_8 organische resten zijn onafhankelijk gedefinieerd als R_5 en 0-6 koolstofatomen en ook 0-2 heteroatomen kunnen bevatten, wanneer Z zwavel is slechts drie van de koolwaterstofresten R_5 , R_6 , R_7 en R_8 aanwezig zijn, Y een anion is geassocieerd met
10 het kationische heteroatoom Z, m een getal is dat een molecuulgewicht heeft van ongeveer 800-6.000.000 met de resten, ionen en atomen gerangschikt om te voldoen aan de chemische valentie en structuurvereisten, en n een getal is met een waarde, die evenwicht brengt met de ionladingen van de kationische hetero-
15 atomen en anionen.

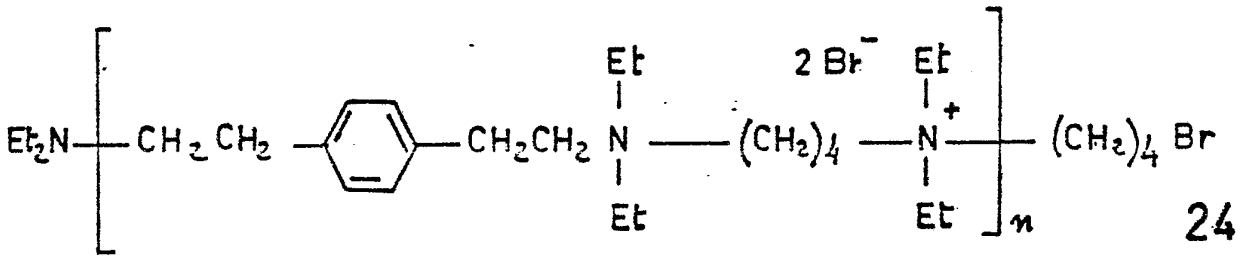
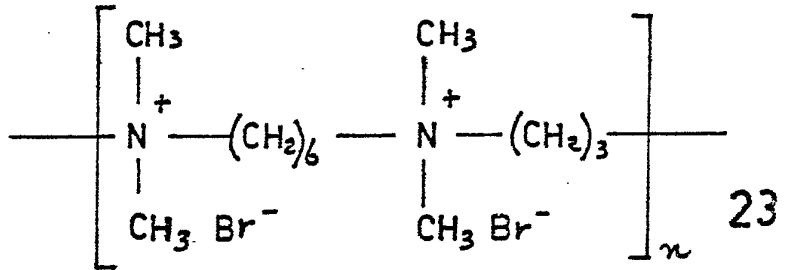
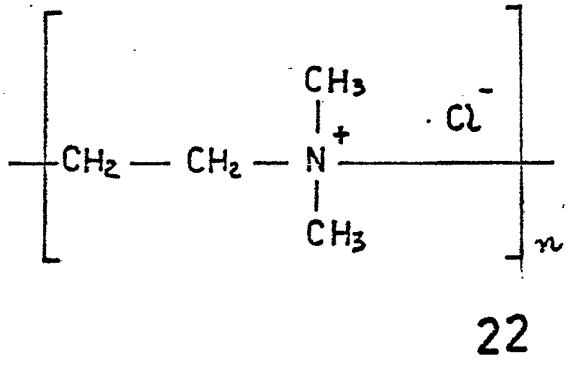
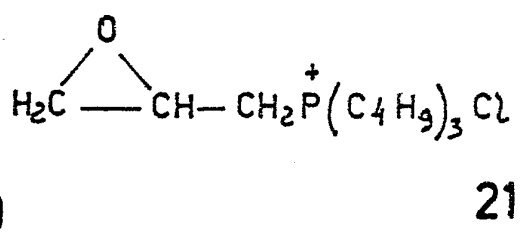
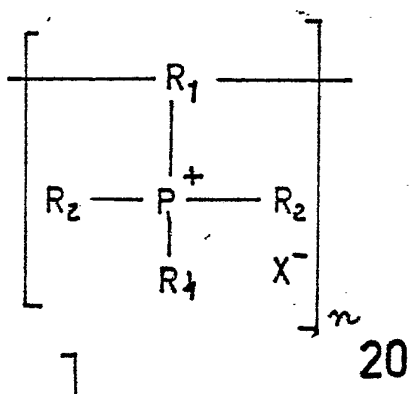
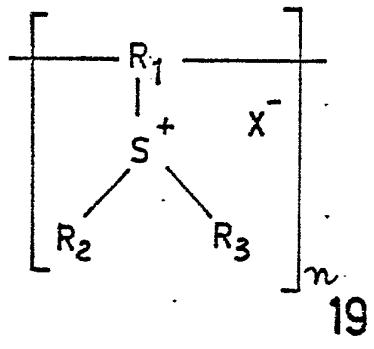
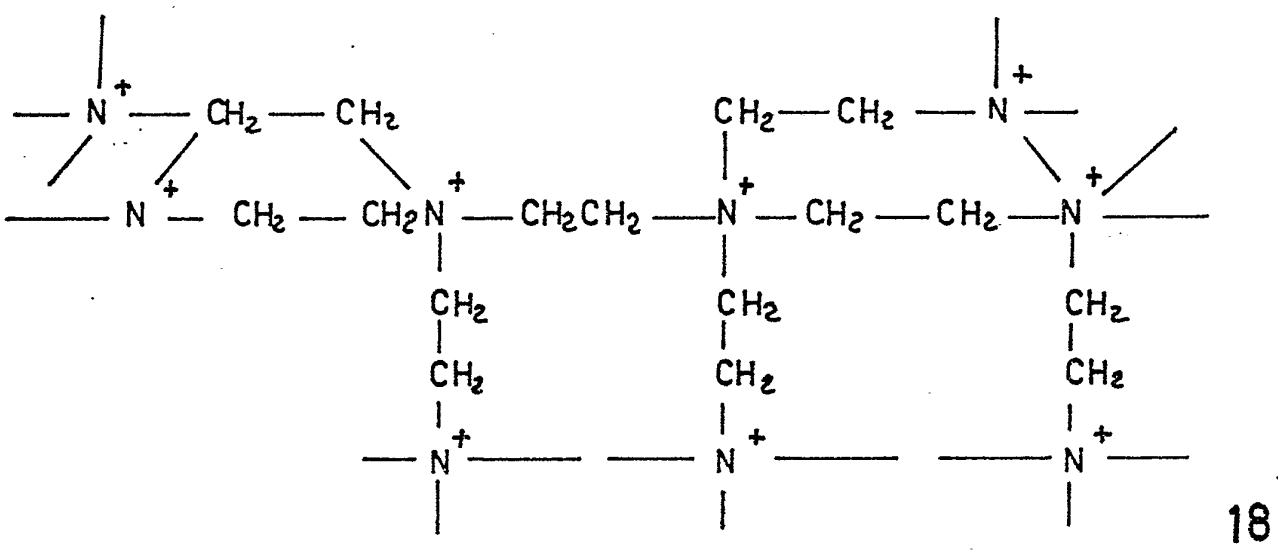
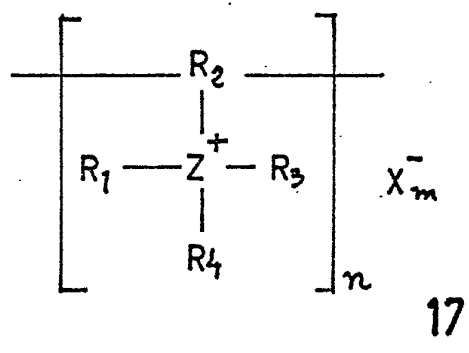
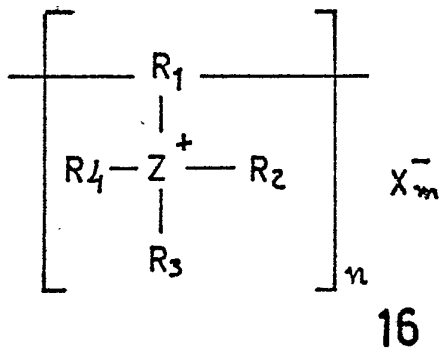
24. Koolwaterstofverplaatsingssamenstelling volgens conclusie 23, met het kenmerk, dat het viskeusmaken-
de polymeer een aanzienlijk gedeelte bevat aan repeterende poly-
meereenheden afgeleid van acrylzuur, acrylamide of combinaties
20 daarvan.

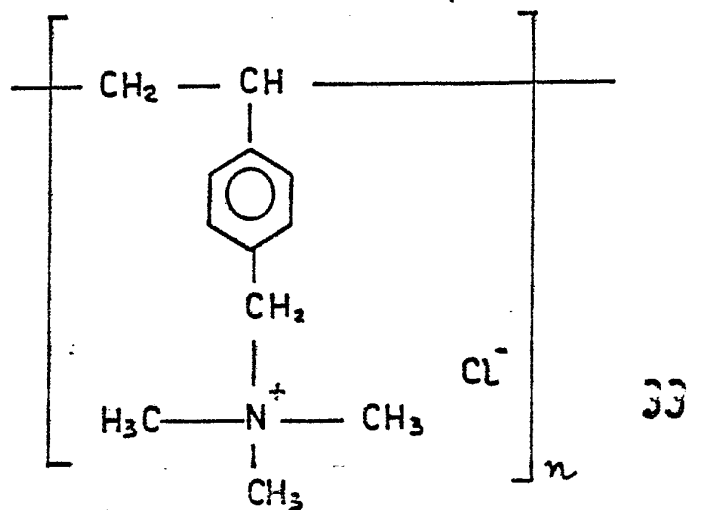
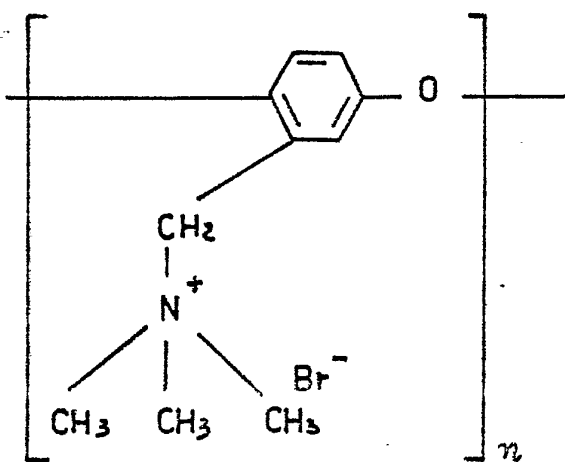
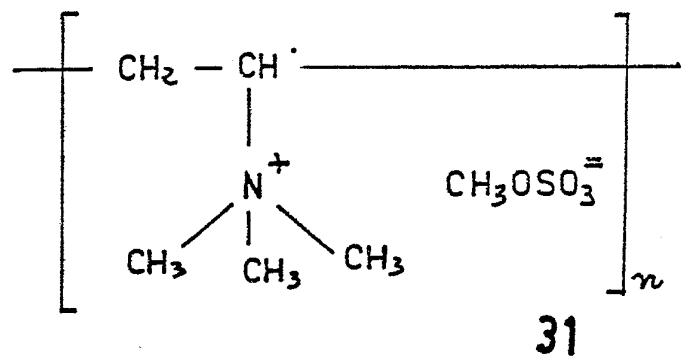
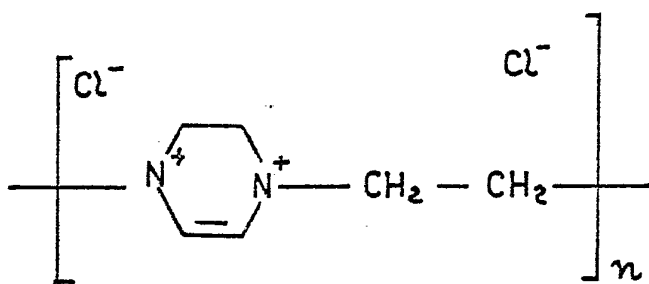
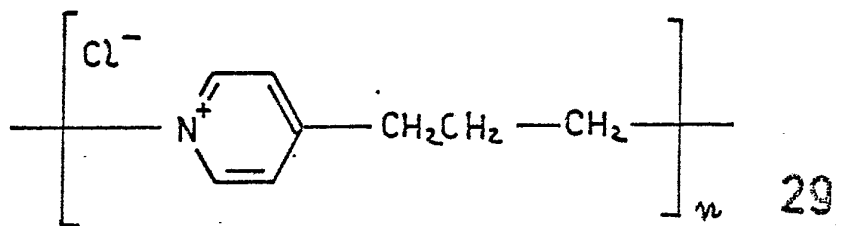
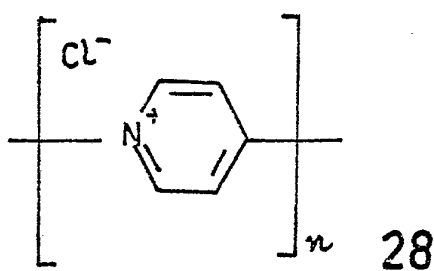
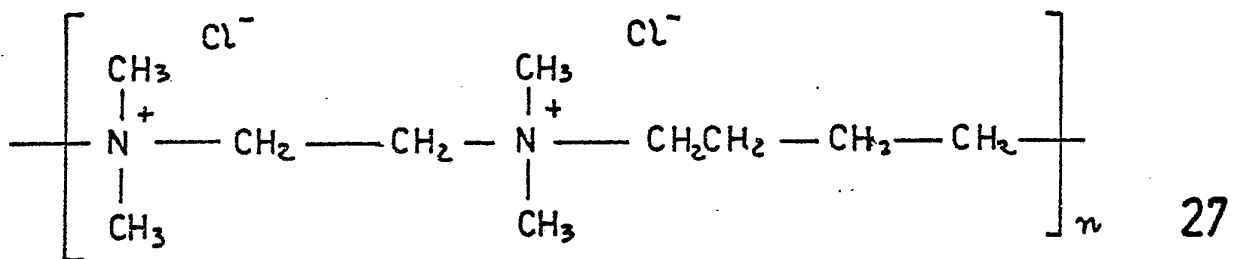
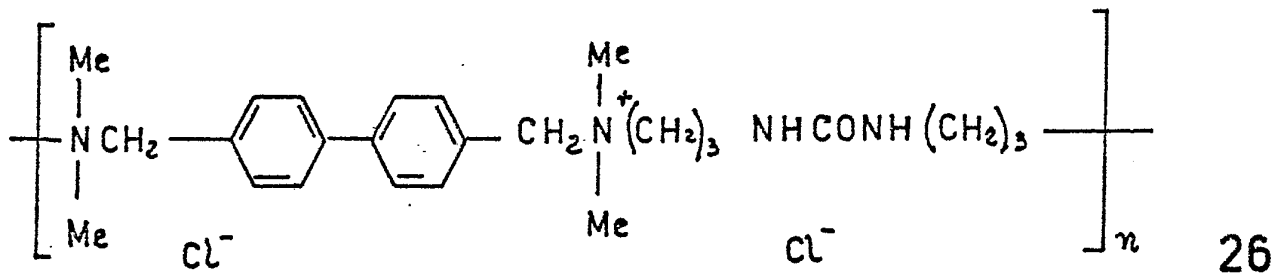
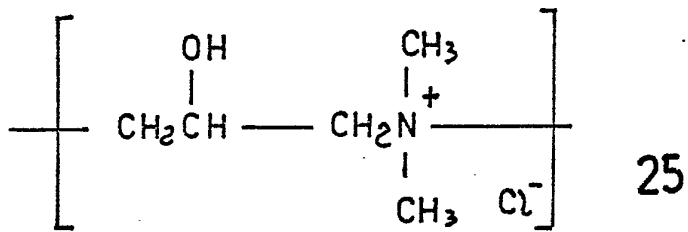
25. Koolwaterstofvervangingsamenstellings volgens conclusie 24, met het kenmerk, dat nagenoeg alle kationische atomen stikstof zijn.

26. Koolwaterstofvervangingsamenstelling volgens conclusie 23, met het kenmerk, dat nagenoeg alle kationische atomen zwavel, fosfor of zwavel en fosfor zijn.

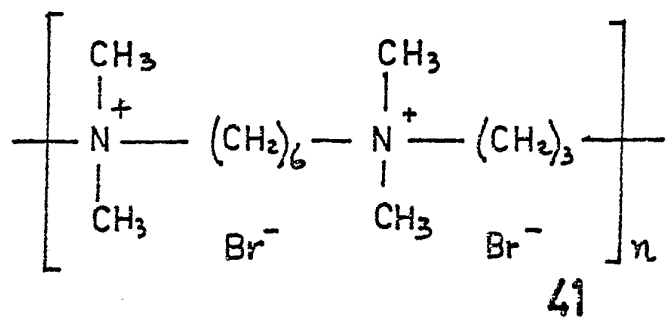
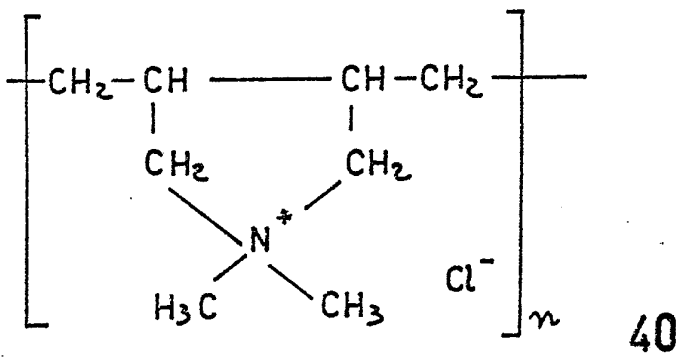
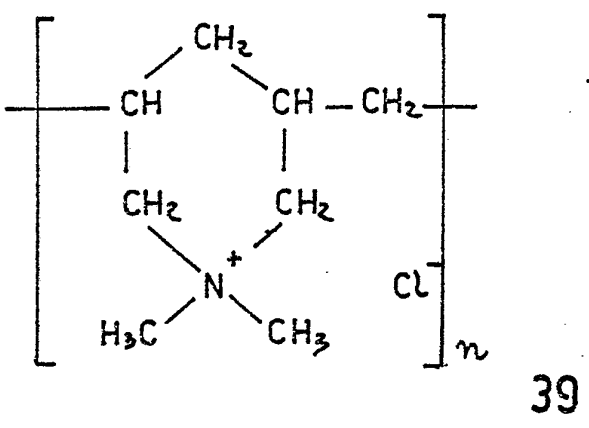
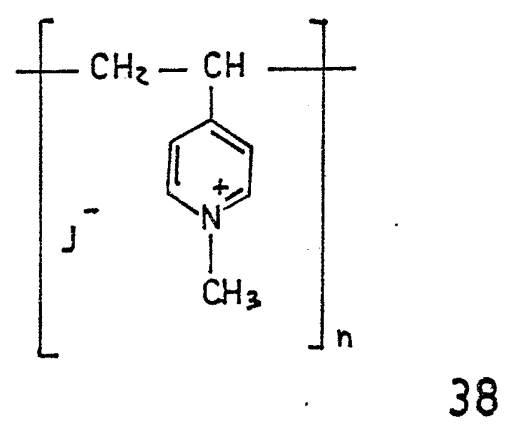
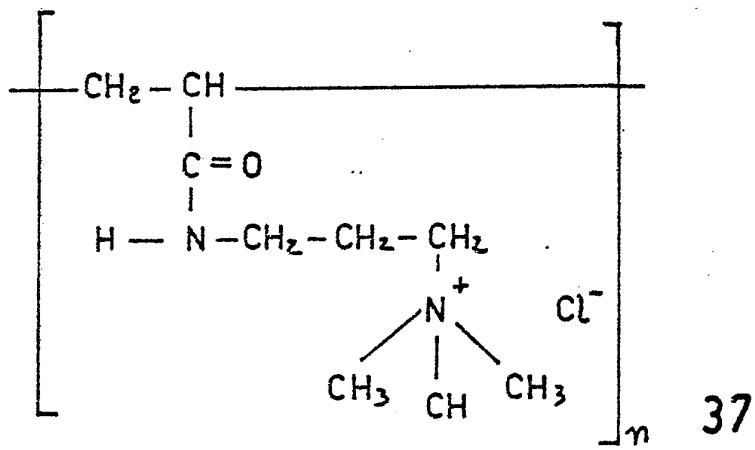
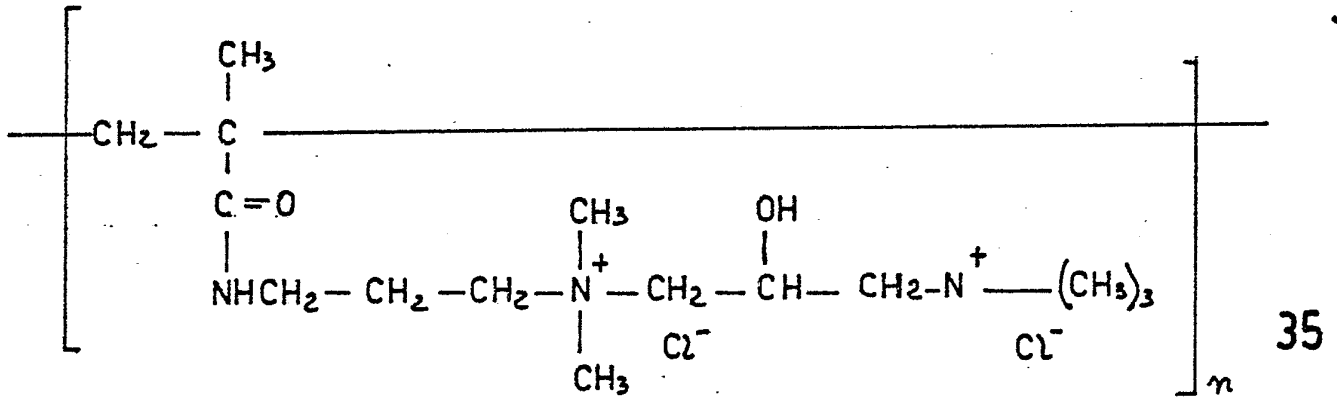
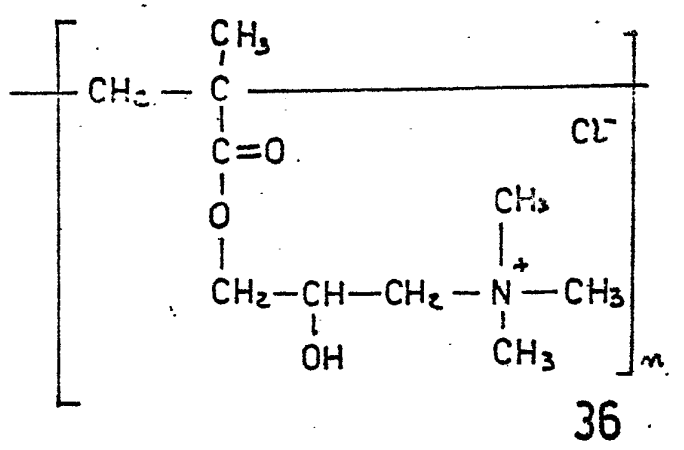
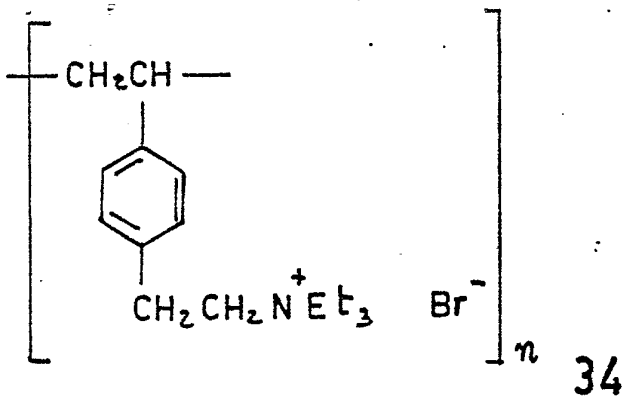
27. Koolwaterstofvervangingsamenstelling volgens conclusie 23, met het kenmerk, dat genoemd eerste in water oplosbare polymeer een molecuulgewicht heeft van onge-
30 veer 0,5-30 miljoen en waarin de genoemde samenstelling ten minste 5 gew.% bevat van het tweede in water oplosbare polymeer, wat een nagenoeg recht kationisch polymeer is.



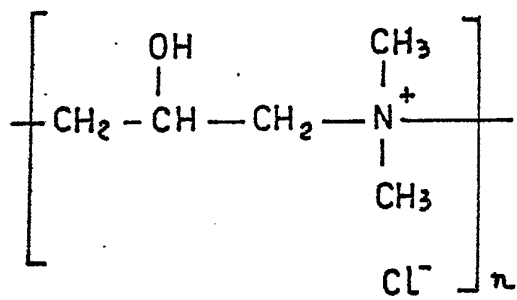




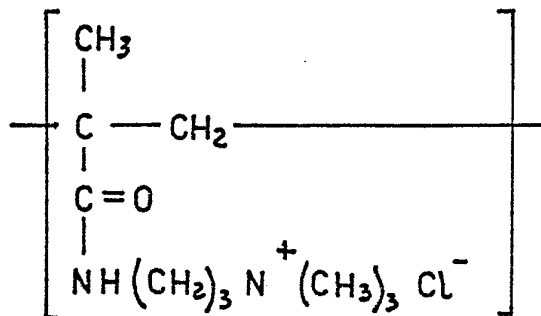
8200009



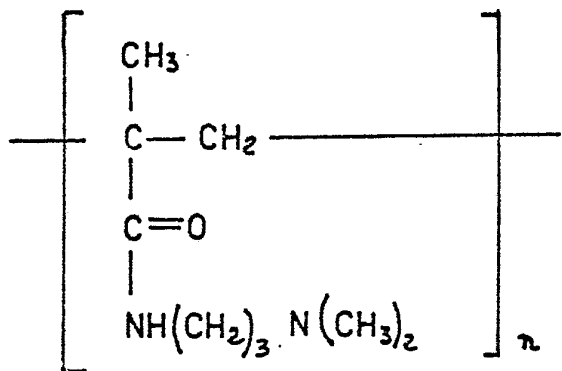
8200009



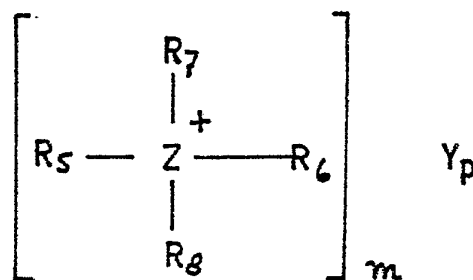
42



43



44



45