



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101688044 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 30

(21) 申请号 200880022692. 2

(22) 申请日 2008. 04. 25

(30) 优先权数据

102007037466. 8 2007. 08. 08 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 12. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2008/055089 2008. 04. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/019050 DE 2009. 02. 12

(73) 专利权人 巴斯夫聚合建材有限公司

地址 德国特洛斯特贝格

(72) 发明人 A·阿斯曼 R·赖歇贝奇-克林科

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 钟守期 唐铁军

(51) Int. Cl.

C08L 51/00(2006. 01)

C08L 97/00(2006. 01)

C08L 89/00(2006. 01)

C08L 99/00(2006. 01)

C08L 87/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5147964 A, 1992. 09. 15, 摘要以及第5栏第22-57行.

GB 2210888 A, 1989. 06. 21, 摘要以及第5页第26-29行.

EP 1418189 A2, 2004. 05. 12, 摘要以及第44段.

WO 2008019987 A1, 2008. 02. 21, 权利要求1-3.

审查员 沙柯

权利要求书3页 说明书9页

(54) 发明名称

接枝聚合物混合物

(57) 摘要

本发明提出了一种具有基于褐煤和 / 或多酚的接枝基础的接枝聚合物混合物, 其包含一种由一种或多种不同的烯键式不饱和单体和一种或多种不同的聚酰胺组成的共聚物作为接枝组分。典型的接枝基础有土状褐煤、褐煤焦、暗色褐煤和褐煤衍生物, 以及鞣酸。适用的接枝组分包括特别是含乙烯基的化合物和苯乙烯, 其也可以以磺化形式存在。天然聚酰胺, 例如酪蛋白、明胶和骨胶原, 是合适的聚酰胺组分。具有优选的摩尔质量 $\overline{M}_n > 5000\text{g/mol}$ 的接枝聚合物作为混合物是合适的, 特别是对于建筑化学应用, 及地下矿物油和天然气矿床的开发、开采和完井, 以及深井而言, 因为它们具有显著的盐和热稳定性, 并且同时是水溶性的和 / 或可生物降解的。

1. 基于相互不同的接枝基础的接枝聚合物混合物,其特征在于所述接枝聚合物包含以下的单体组分:a) 褐煤和 / 或多酚衍生物 ;和 b) 被双键官能化的聚酰胺 ;以及 c) O、S、P 和 N 形式的含乙烯基化合物,所述含乙烯基化合物选自乙烯基醚、丙烯酸、甲基丙烯酸、2- 乙基丙烯酸、2- 丙基丙烯酸、N, N- 二甲基甲基丙烯酰胺、乙烯基乙酸、乙烯膦酸、巴豆酸和异巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、及其酯和酰胺、以及苯乙烯。

2. 权利要求 1 的接枝聚合物混合物,其特征在于所述接枝聚合物包含单体组分 a) 和 b) 作为接枝基础和 / 或接枝组分 ;以及单体组分 c) 作为接枝组分。

3. 权利要求 1 和 2 之一的接枝聚合物混合物,其特征在于所述接枝聚合物 :I) 由单体组分 a) 作为接枝基础以及单体组分 b) 和 c) 中的至少一种作为接枝组分组成 ;II) 由单体组分 b) 作为接枝基础以及单体组分 a) 和 c) 中的至少一种作为接枝组分组成 ;III) 由单体组分 a) 作为接枝基础组成,所述单体组分 a) 上接枝一种由组分 b) 作为基础和 c) 作为接枝组分组成的接枝产物 ;以及 IV) 由单体组分 b) 作为接枝基础组成,所述单体组分 b) 上接枝一种由组分 a) 作为基础和 c) 作为接枝组分组成的接枝产物。

4. 权利要求 1 的接枝聚合物混合物,其特征在于所述单体组分 a) 为至少一种选自土状褐煤、褐煤焦、暗色褐煤和褐煤衍生物以及鞣酸的组分。

5. 权利要求 4 的接枝聚合物混合物,其特征在于所述褐煤衍生物选自磺化木质素和腐殖酸。

6. 权利要求 1 的接枝聚合物混合物,其特征在于所述单体组分 b) 为至少一种选自以下的组分 :天然聚酰胺,及其通过氧化、水解或解聚形成的降解产物 ;合成聚酰胺,及其通过氧化、水解或解聚形成的降解产物 ;及其混合物。

7. 权利要求 6 的接枝聚合物混合物,其特征在于所述天然聚酰胺选自酪蛋白、明胶、骨胶原、骨胶、血白朊和大豆蛋白。

8. 基于相互不同的接枝基础的接枝聚合物混合物,其特征在于所述接枝聚合物包含以下的单体组分 :a) 褐煤和 / 或多酚衍生物 ;和 b) 被双键官能化的聚酰胺 ;以及 c) O、S、P 和 N 形式的含乙烯基化合物,所述含乙烯基化合物以磺化形式存在。

9. 基于相互不同的接枝基础的接枝聚合物混合物,其特征在于所述接枝聚合物包含以下的单体组分 :a) 褐煤和 / 或多酚衍生物 ;和 b) 被双键官能化的聚酰胺 ;以及 c) O、S、P 和 N 形式的含乙烯基化合物,所述含乙烯基化合物选自以下的含乙烯基磺酸 :2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸 AMPS、乙烯基磺酸、甲基烯丙基磺酸、及其至少单价的盐、以及其任意所需混合物。

10. 权利要求 1 的接枝聚合物混合物,其特征在于所述接枝共聚物包含比例为 10 至 95 重量 % 的聚酰胺组分 b), 以及比例为 10 至 95 重量 % 的烯键式不饱和单体组分 c)。

11. 权利要求 10 的接枝聚合物混合物,其特征在于所述接枝共聚物包含比例为 50 至 80 重量 % 的聚酰胺组分 b)。

12. 权利要求 10 的接枝聚合物混合物,其特征在于所述接枝共聚物包含比例为 50 至 80 重量 % 的烯键式不饱和单体组分 c)。

13. 权利要求 1 的接枝聚合物混合物,其特征在于所述接枝聚合物包含比例为 0.1 至 60 重量 % 的接枝基础。

14. 权利要求 13 的接枝聚合物混合物,其特征在于所述接枝聚合物包含比例为 0.5 至

50 重量 % 的接枝基础。

15. 权利要求 1 的接枝聚合物混合物,其特征就在于所述混合物是水溶性的和 / 或可生物降解的。

16. 权利要求 1 的接枝聚合物混合物,其特征就在于所述混合物中存在的接枝聚合物是水溶性的和 / 或可生物降解的。

17. 制备权利要求 1 至 16 之一的接枝聚合物混合物的方法,其特征就在于 A) 在第一个步骤中,在 -10°C 至 250°C 的温度下,将单体组分 c) 接枝至单体组分 b) 上,然后在第二个步骤中,将由此获得的接枝产物接枝至接枝基础 a) 上。

18. 权利要求 17 的方法,其特征就在于在 0°C 至 100°C 的温度下,将单体组分 c) 接枝至单体组分 b) 上。

19. 权利要求 17 的方法,其特征就在于在溶剂的存在下,将单体组分 c) 接枝至单体组分 b) 上。

20. 权利要求 19 的方法,其特征就在于所述溶剂是极性溶剂。

21. 权利要求 20 的方法,其特征就在于所述极性溶剂选自水和二甲亚砷。

22. 权利要求 17 的方法,其特征还在于 B) 在所述操作条件下,将接枝组分 c) 接枝至接枝基础 a) 上;以及最后任选地, C) 将由步骤 A) 和 B) 获得的接枝聚合物混合。

23. 制备权利要求 1 至 16 之一的接枝聚合物混合物的方法,其特征就在于 B) 在 -10°C 至 250°C 的温度下,将接枝组分 c) 接枝至接枝基础 a) 上。

24. 权利要求 23 的方法,其特征就在于在 0°C 至 100°C 的温度下,将单体组分 c) 接枝至单体组分 a) 上。

25. 权利要求 23 的方法,其特征就在于在溶剂的存在下,将单体组分 c) 接枝至单体组分 a) 上。

26. 权利要求 25 的方法,其特征就在于所述溶剂是极性溶剂。

27. 权利要求 26 的方法,其特征就在于所述极性溶剂选自水和二甲亚砷。

28. 制备权利要求 1 至 16 之一的接枝聚合物混合物的方法,其特征就在于在步骤 A) 中,使所述单体组分 b) 被双键官能化,然后在作为接枝基础的单体组分 a) 的存在下与单体组分 c) 聚合。

29. 权利要求 28 的方法,其特征就在于所述单体组分 b) 的官能化通过与不超过 10 重量 % 的马来酸酐型或甲基丙烯酸酐型酸酐化合物或者甲基丙烯酸缩水甘油酯型环氧化物反应而实现。

30. 制备权利要求 1 至 16 之一的接枝聚合物混合物的方法,其特征就在于在 -10°C 至 250°C 的温度下,使所述单体组分 a)、b) 和 c) 反应。

31. 权利要求 30 的方法,其特征就在于在 0°C 至 100°C 的温度下,使所述单体组分 a)、b) 和 c) 反应。

32. 权利要求 30 的方法,其特征就在于在溶剂的存在下,使所述单体组分 a)、b) 和 c) 反应。

33. 权利要求 32 的方法,其特征就在于所述溶剂是极性溶剂。

34. 权利要求 33 的方法,其特征就在于所述极性溶剂选自水和二甲亚砷。

35. 权利要求 17 至 34 之一的方法,其特征就在于得到一种接枝聚合物混合物,所述接枝

聚合物混合物包含：I) 一种双重接枝聚合物，其由作为接枝基础的单体组分 a) 以及一种接枝于其上的接枝产物组成，所述接枝产物由作为基础的单体组分 b) 和作为接枝组分的单体组分 c) 组成；II) 一种双重接枝聚合物，其由作为接枝基础的单体组分 b) 以及一种接枝于其上的接枝产物组成，所述接枝组分由作为基础的单体组分 a) 和作为接枝组分的单体组分 c) 组成；III) 一种由作为基础的单体组分 a) 和作为接枝组分的单体组分 c) 组成的接枝产物；IV) 一种由作为基础的单体组分 a) 和作为接枝组分的单体组分 b) 组成的接枝产物；V) 一种由作为基础的单体组分 a) 和作为接枝组分的单体组分 c) 组成的接枝产物；VI) 一种由作为基础的单体组分 a) 和作为接枝组分的单体组分 b) 组成的接枝产物；及其任意所需混合物。

36. 权利要求 17 至 29 之一的方法，其特征在于还另外对所得的接枝共聚物进行交联。

37. 权利要求 36 的方法，其特征在于所得的接枝共聚物借助多官能的烯键式不饱和化合物进行交联。

38. 权利要求 36 的方法，其特征在于对所得的接枝共聚物进行后交联。

39. 权利要求 38 的方法，其特征在于所得的接枝共聚物借助多官能的烯键式不饱和化合物进行后交联。

40. 权利要求 39 的方法，其特征在于所述多官能的烯键式不饱和化合物选自二甲基丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯。

41. 权利要求 17 至 30 之一的方法，其特征在于得到摩尔质量 $\overline{M}_n > 5000 \text{ g/mol}$ 的接枝聚合物。

42. 权利要求 41 的方法，其特征在于得到摩尔质量 $\overline{M}_n > 10\ 000 \text{ g/mol}$ 的接枝聚合物。

43. 权利要求 41 的方法，其特征在于得到摩尔质量 $\overline{M}_n > 50\ 000 \text{ g/mol}$ 的接枝聚合物。

44. 权利要求 1 至 16 之一的接枝聚合物混合物在建筑化学应用，及地下矿物油和天然气矿床的开发、开采和完井，以及深井中的用途。

45. 由权利要求 36 至 40 之一的方法获得的产品的用途，作为含水硬性粘结剂组合物的添加剂。

46. 权利要求 45 的用途，作为降滤失剂和 / 或流动性改进剂。

47. 由权利要求 36 至 43 之一的方法获得的产品的用途，用于油井或气井的固井中。

48. 权利要求 47 的用途，用于近海区中。

接枝聚合物混合物

[0001] 本发明涉及一种基于相互不同的接枝基础的接枝聚合物混合物。

[0002] 由烯键式不饱和单体聚合制备的水溶性聚合物作为添加剂在建筑化学应用以及地下矿物油和天然气矿床的开发、开采和完井中具有广泛的用途。

[0003] US 4, 053, 323 和 US 3, 936, 408 公开了聚酰胺磺酸酯作为流动性改进剂用于水硬性粘结剂、特别是在固井中的应用。WO 03/085013 A1 中论述了基于烯属磺酸的水溶性共聚物、及其作为降滤失剂在含有矿物粘结剂的水性建筑材料体系中的应用。DE 102 29 837 A1 描述了用于钻井液和水泥浆的基于含乙烯基磺酸的聚合降滤失剂。根据美国专利 4, 654, 085, 聚丙烯酰胺与纤维素醚和淀粉醚一起用作改善水泥配料的耐熔垂性的添加剂。此外, 基于丙烯酰胺亚烷基磺酸、N- 乙烯基酰胺、丙烯酰胺和乙烯膦酸的水溶性共聚物被用于降低油或气抽提过程中的涌水量 (参见 WO 03/033860 A2)。EP 0427107 A2 公开了由烯键式不饱和磺酸和丙烯酰胺组成的水溶性共聚物作为流变添加剂在钻井液中的应用。借助烯键式不饱和单体的聚合制备的水溶性聚合物的另一个应用领域是从含矿物油的砂石或岩块中脱除油, 如 EP 095730 A2 中所述。基于水解的丙烯酰胺和磺酸衍生物的共聚物作为降滤失剂在水泥浆中的应用描述于美国专利 4, 015, 991 中。

[0004] 降滤失剂用于降低或完全防止水从无机或有机粘结剂或颜料的浆料中漏失。失水的原因通常是来自多孔底层的毛细力。降滤失剂可由于其化学结构而自身结合水, 或可促进底层上致密滤饼的形成。为上述目的而使用的降滤失剂不仅可用于例如底泥 (render)、花砖胶粘剂、薄浆、填充材料和自流平材料中, 而且还可用于深井水泥浆中。此外, 它们还可用于特别是可充当例如钻井液的水性粘土浆中。许多具有所述性能的化合物为现有技术所知。例如, EP-A 1 090 889 描述了作为降滤失剂的粘土和瓜尔胶的混合物。DE-A 195 43 304 和 US 5, 372, 642 公开了作为降滤失剂的纤维素衍生物, 并且 EP-A 116 671、EP-A 483 638 和 EP-A 653 547 描述了含有丙烯酰胺取代的磺酸作为共聚单体的合成 聚合物。

[0005] 现有技术中已知的且通过烯键式不饱和单体聚合制备的所有这些水溶性聚合物通常是不可生物降解的。因此, 这些化合物可能会在环境中累积, 并造成土壤或水体污染。如果水泥浆与例如饮用水或农用区域接触, 则尤为关键。在这点上, 水溶性聚合物在海上、即在所谓近海区域的矿物油或天然气的勘探和生产过程中的应用也必须特别予以考虑此处, 这些聚合物作为例如钻探平台建筑和固井的水泥体系中的降滤失剂使用。对于钻探平台建筑的水泥体系而言, 所用的聚合物可能被海水冲蚀, 而对于固井的水泥体系而言, 所用聚合物可经过水泥浆进入含水形成层 (water-carrying formation strata) 中。因此, 根据“保护东北大西洋海洋环境公约 (Convention for the protection of the marine environment in the north-east Atlantic)” (OSPAR 公约), 海洋环境中优选使用可生物降解产品。

[0006] 现有技术个别案件中提及了用于水泥浆的可生物降解的聚合添加剂。在这点上, US 6, 019, 835 公开了作为可生物降解的流动性改进剂的改性磺化木质素。在先公布的美国申请 2002/0005287 描述了作为可生物降解的高性能流动性改进剂的聚天冬氨酸。水溶性、可生物降解的基于聚酰胺的共聚物及其应用公开于 DE 103 14 354 A1 中。其中描述

的共聚物具有至少一个接枝侧链,其由醛和含硫酸和任选的至少一种选自酮、芳香醇、脲衍生物和氨基-s-三嗪的化合物组成。可提及的优选的聚酰胺组分为天然聚酰胺,如酪蛋白、明胶和骨胶原。此处描述的共聚物特别是作为流动性改进剂或降滤失剂而在无机粘结剂和颜料中使用。所述保水性主要由于所述共聚物与改性多糖的协同作用引起。这些水溶性聚合物确实可生物降解;然而,它们通常具有较大的缺点,即为它们不能允许与由烯键式不饱和单体组成的聚合物同样大的化学组成可变性,并因此也极大地限制了它们的应用范围,即例如对于温度或压力的变化而言,或对于水性介质在盐浓度上的变化而言。因为多种不同的烯键式不饱和单体均可使用,而其各自又具有不同的官能团,故通常可通过改变所述单体而“量身定制”合适的聚合物以满足多种需求。

[0007] 明胶接枝聚合物主要公开于欧洲专利申请 EP 0 015 880 中。在该公开文本中,所述聚合物用于接收组分中并且特别是作为照相材料的媒染剂使用。所述接枝聚合物至少由三种组分组成,即水溶性类蛋白质聚合物、一种能均聚得到非水溶性聚合物的单体、以及最后,一种含有磺酸酯基并能均聚得到水溶性聚合物的单体。所述水溶性类蛋白质聚合物的代表性组分选定为明胶,且所述能得到非水溶性聚合物的单体的代表性组分选定为丙烯酸单体。

[0008] 非在先公开的德国文献 DE 10 2006 038 809.7 公开了一种水溶性可生物降解的基于聚酰胺的共聚物及其应用。此处描述的共聚物包含至少一种由烯键式不饱和化合物组成的接枝侧链。用于含水硬性粘结剂的组合物的添加剂和特别是降滤失剂作为优选的用途被提及。所述聚酰胺组分优选选自天然聚酰胺、通过氧化、水解或解聚形成的其降解产物、以及同样合适的合成聚酰胺和相应的降解产物。代表性的烯键式不饱和组分是含乙烯基化合物。这些可生物降解的水溶性共聚物也适用于极端条件,如特别是在地下矿物油和天然气矿床的开发、开采和完井中出现的极端条件,以及对于深井而言。根据接枝侧链的组成,所述共聚物也可用作流动性改进剂,加入了所述共聚物的泥浆的流动性表现出明显改善。

[0009] 如已述的,本身表现出特别高温和高盐含量的极端条件常见于特别是涉及固井中。在这方面,以褐煤或鞣酸衍生物为接枝基础的烯属单体接枝聚合物可由下列现有技术获知:

[0010] US 4,579,927 描述了由黄烷类鞣酸和丙烯酸单体组成的共聚物。所述聚合物为水溶性,并表现出显著的热稳定性。此外,这些共聚物还可用作水性钻井液的添加剂。代表性的共聚物由鞣酸和烯键式不饱和单体、例如乙烯基磺酸组成。此外,还可存在取代酰胺。降低可具有高盐浓度的水泥组合物中的所谓流体滤失的方法公开于 US 4,703,801 中。所述添加剂为一种接枝聚合物,其接枝基础可为木质素、褐煤或衍生的纤维素。2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS)、丙烯腈、N,N-二甲基丙烯酰胺、丙烯酸和 N,N-二烷基氨基乙基酯甲基丙烯酸、及其盐的均聚物、共聚物和三聚物均适用作接枝基团。最后,US 4,938,803 描述了可用作降滤失剂的接枝的乙烯基褐煤。所述褐煤被接枝有至少一种乙烯基单体,该单体也可以与至少一种共聚单体如 AMPS 以混合物的形式存在。最后,可提及美国文献 5,147,964,根据该文献,乙烯基接枝的鞣酸可用于降低油田区使用的水泥浆的流体滤失。在此情况下,除丙烯酰胺外,AMPS 也是一种乙烯基单体的代表性组分。

[0011] 最后提及的美国文献中所述的所有这些聚合物的主要缺点是其缺乏可生物降解

性,因此,考虑到所述的应用技术要求,它们不能应用于近海区。

[0012] 因此本发明的目的是提供水溶性的并可生物降解的新的接枝聚合物及其混合物,并希望使其依赖能经济有利地获得的、且无需复杂的合成步骤的接枝基础而得到。

[0013] 所述目的借助一种基于相互不同的接枝基础的接枝聚合物混合物而实现,主要对于本发明而言,其特征在于,所述接枝聚合物包含以下的单体组分:a) 褐煤和/或多酚衍生物;和/或 b) 聚酰胺;以及 c) 相互不同的烯键式不饱和单体。

[0014] 整体出乎意料的是,现已发现,本发明的以其任意所需混合物形式存在的新的接枝聚合物不仅可用作建筑化学应用中极其普遍的流动性改进剂,而且它们还表现出特别是作为降滤失剂、尤其是在高性能领域中的显著效果。事实上,除了水溶性和可生物降解性的所需性能外,它们通常还具有特别显著的盐稳定性及显著的温度稳定性。此外,出乎意料地发现这些以其任意所需混合物形式存在的接枝聚合物具有所谓的“破胶效果”。基于该效果,可防止水泥浆过早的和不想要的硬化。还无法预料的是,另外表现出显著分散效果的整体水溶性和可生物降解的接枝聚合物可借助一种本身不可生物降解的接枝基础、如褐煤和多酚化合物而获得。

[0015] 在本发明的一个优选变化方案中,所要求保护的混合物的接枝聚合物包含单体组分 a) 和 b) 作为接枝基础和/或接枝组分,以及单体组分 c) 作为接枝组分。此外,所述接枝聚合物由以下不同变化方案组成时也被认为是有益的:根据替代方案 I),单体组分 a) 作为接枝基础,且单体组分 b) 和 c) 中的至少一种作为接枝组分;根据替代方案 II) 认为单体组分 b) 作为接枝基础,且单体组分 a) 和 c) 中的至少一种作为接枝组分;根据变化方案 III),所述接枝聚合物由单体组分 a) 作为接枝基础组成,所述单体组分 a) 上又接枝一种由作为基础的组分 b) 和作为接枝组分的单体组分 c) 组成的接枝产物;一种类似的双重接枝的接枝聚合物包括替代方案 IV),一种具有作为基础的组分 a) 和作为接枝组分的单体组分 c) 的接枝产物接枝至作为接枝基础的单体组分 b) 上。

[0016] 作为优选的单体组分 a),本发明涉及至少一种选自土状褐煤(browncoal)、褐煤焦、暗色褐煤(lignite)和褐煤衍生物(例如磺化木质素和腐殖酸)以及鞣酸的组分。

[0017] 关于单体组分 b),天然聚酰胺在本发明中特别优选为酪蛋白、明胶、骨胶原、骨胶、血白朊、大豆蛋白、及其通过氧化、水解或解聚形成的降解产物,并且合成聚酰胺及其另外通过氧化、水解或解聚形成的降解产物也是合适的。当然,其所有可能的混合物也是合适的。

[0018] 单体组分 c) 优选包含 O、S、P 和 N 形式的含乙烯基化合物,所述化合物选自乙烯基醚、丙烯酸、甲基丙烯酸、2-乙基丙烯酸、2-丙基丙烯酸、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、乙烯基乙酸、乙烯膦酸、巴豆酸和异巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、及其酯和酰胺、以及苯乙烯。它们的磺化形式被认为是特别优选的,如选自 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、乙烯基磺酸、甲基烯丙基磺酸的含乙烯基磺酸、及其至少一价的盐、以及其任意所需混合物。

[0019] 在另一种优选的变化方案中,接枝共聚物可包含比例为 10 至 95 重量%、优选 50 至 80 重量%的聚酰胺组分 b)。烯键式不饱和单体组分 c) 应以 10 至 95 重量%、且优选 50 至 80 重量%的比例存在。至于接枝基础,本发明认为,它们可以以 0.1 至 60 重量%、优选 0.5 至 50 重量%的优选比例存在于接枝聚合物中,而与其化学结构无关。

[0020] 整体上,本发明还涉及所谓的“双重(double)”接枝聚合物,在所述特定情况下,例如,接枝至褐煤或鞣酸衍生物、即在更广义上接枝至多酚基础上的丙烯酸酯聚合物还接枝于明胶上。这样,原本不可生物降解的聚合物即变得可生物降解,并且还可溶于水。但是,也可使多酚化合物接枝至聚酰胺、例如明胶上(而所述多酚又可被另外接枝),从而同样形成可生物降解并可溶于水的接枝聚合物。

[0021] 这也是为什么水溶性的和/或可生物降解的、并因而赋予所得混合物相同性能的接枝聚合物被认为是优选的原因。

[0022] 除所述接枝聚合物混合物之外,本发明还包括一种制备其中存在的接枝聚合物的方法。优选地,在第一个步骤A)中,在 -10°C 至 250°C 、特别是 0°C 至 100°C 的温度下将单体组分c)接枝至单体组分b)、即通常为酪蛋白、明胶或骨胶原上。所述步骤各自优选在溶剂的存在下、特别是极性溶剂如水或二甲亚砜的存在下实现。在第二个步骤中,将由此获得的接枝产物接枝至作为接枝基础的单体组分a)上,生成“双重接枝”的产物。替代地或并行地,B)可在上述操作条件下将单体组分c)接枝至单体组分a)上。最后,可认为本发明可任选地将由步骤A)和B)获得的接枝产物混合。所有可想到的其他的本发明接枝聚合物也可在所述条件下制备。

[0023] 在步骤A)中,还可使单体组分b)被双键官能化,然后在单体组分a)的存在下与单体组分c)聚合。

[0024] 对于所述官能化,本发明认为其可通过使单体组分b)与不超过10重量%的马来酸酐型或甲基丙烯酸酐型酸酐化合物或者甲基丙烯酸缩水甘油酯型环氧化物反应而实现。

[0025] 本发明认为,作为刚刚所述的、且包括其分步骤A)、B)和C)的方法的另一种替代方案,也可使单体组分a)、b)和c)在 -10°C 至 250°C 、特别是 0°C 至 100°C 的温度下反应,所述反应各自又应当优选在溶剂的存在下、特别是在极性溶剂如水或二甲亚砜的存在下实现。

[0026] 通过所述方法变化方案以及上述方法变化方案,可获得接枝聚合物混合物,所述接枝聚合物混合物包含:I)一种双重接枝聚合物,其由作为接枝基础的单体组分a)以及一种接枝于其上的由作为基础的单体组分b)和作为接枝组分的单体组分c)组成的接枝产物组成;II)一种双重接枝聚合物,其由作为接枝基础的单体组分b)以及一种接枝于其上的由作为基础的单体组分a)和作为接枝组分的单体组分c)组成的接枝产物组成;III)一种由作为基础的单体组分a)和作为接枝组分的单体组分b)组成的接枝产物;IV)一种由作为基础的单体组分a)和作为接枝组分的单体组分c)组成的接枝产物;V)一种由作为基础的单体组分b)和作为接枝组分的单体组分a)组成的接枝产物;及其任意所需混合物。

[0027] 由于单体组分a)和b)各自既可作为接枝基础,又可作为接枝组分,故显而易见的是,在所述操作条件下,可获得含有不同的单体结合物、并可以以双重接枝状态存在的接枝聚合物。仅有单体组分c)(即相互不同的烯键式不饱和单体)只起接枝组分的作用,而不可作为接枝基础使用。

[0028] 另外,可认为对所获得的接枝共聚物进行另外的交联和/或后交联,这可借助于特别是多官能的烯键式不饱和化合物、例如二甲基丙烯酸酯或三甲基丙烯酸酯而实现。

[0029] 通过所述方式或类似方式,可获得优选摩尔质量 $\overline{M}_n > 5000 \text{ g/mol}$,特别是 $> 10000 \text{ g/mol}$ 的接枝聚合物,在本发明的混合物中, $\overline{M}_n > 50\,000 \text{ g/mol}$ 的接枝聚合物被

认为是特别优选的。

[0030] 本发明整体涉及建筑化学应用,且地下矿物油和特别是天然气矿床的开发、开采和完井以及此外的深井作为所述接枝聚合物混合物的优选应用,但广泛的潜在应用实际上不受限制。所述的接枝聚合物混合物特别适用作含水硬性粘结剂的组合物的添加剂,特别是作为降滤失剂和/或流动性改进剂。然而,它们也可用于油井和气井的固井中,优选在近海区,这也同样包括于本发明中。

[0031] 总之,可说明的是,所述目的、即新的水溶性和/或可生物降解的接枝共聚物的提供不仅可通过所提出的混合物而实现,而且还可获得超越,因为所述聚合物化合物的混合物具有高温和盐稳定性;其还可使原本不可生物降解的基于褐煤和/或多酚的化合物变得可生物降解,并因而使得它们可用于新的应用领域。起始材料是可得的,而基本不受限制,并且新的接枝聚合物通常可以以经济的方式制备,而基本无需技术攻坚。

[0032] 下列实施例示例说明了本发明的接枝聚合物的优点。

[0033] 实施例

[0034] 下列制备实施例 1 和 2 示例说明了单体组分 b) 的官能化:

[0035] 1. 制备实施例:

[0036] 实施例 1.1

[0037] 将 540g 工业级明胶(布鲁姆(bloom)数为 0)溶于 1260g 水中,并加热至 70°C。用浓度为 20%的 NaOH 溶液将 pH 调节至 8.5。然后经过 60 分钟分批加入 25.5g 马来酸酐。在此过程中,同时计量加入 NaOH 以将 pH 维持在 8.5。马来酸酐加入完成后,在 70°C 下再搅拌 60 分钟。

[0038] 得到了高度官能化的高分子量聚酰胺。

[0039] 实施例 1.2:

[0040] 将 175g 工业级明胶(布鲁姆数为 330)溶于 1260g 水,并加热至 70°C。用浓度为 20%的 NaOH 溶液将 pH 调节至 8.5。然后经过 60 分钟分批加入 34g 马来酸酐。在此过程中,同时计量加入 NaOH 以将 pH 维持在 8.5。马来酸酐加入完成后,在 70°C 下再搅拌 60 分钟。得到了高度官能化的高分子量聚酰胺。

[0041] 实施例 1.3(基于腐殖酸的接枝聚合物):

[0042] 将 57g 浓度 50%的氢氧化钠溶液加入 245g 水中,并将 59g 丙烯酰胺丙磺酸(单体组分 c))分批溶解于其中。温度不可超过 35°C。此后,将 pH 调节至 11.5 至 12.5,并加入 175g 浓度为 15%的腐殖酸。加入 250g 由制备实施例 1.1 获得的官能化聚酰胺(单体组分 b)),并将 pH 调整至 9.5。加热至 61°C 的起始温度,其间向反应混合物中通入氮气。加入 26g 二甲氨基甲基丙烯酸酯(交联剂),然后通过 13.5g 浓度为 33%的过氧二硫酸钠溶液和 1.5g 四乙基五胺开始聚合。反应混合物在 80 至 85°C 下搅拌 2 小时,然后将 pH 调节至 8。

[0043] 实施例 4(基于褐煤的接枝聚合物):

[0044] 使用 Ultra-Turrax 将 800g 水、100g 浓度为 50%的氢氧化钠溶液和 65g 褐煤混合 5 分钟,而后将其最初引入一个 2L 的玻璃烧瓶中。然后将 200g 丙烯酰胺丙磺酸(单体组分 c))分批溶解于其中。温度不可超过 35°C。使用 6g 丙烯酸和 60g 甲基丙烯酸二甲酯作为另外的共聚单体 c)。加热至 70°C 的起始温度,其间向反应混合物中通入氮气。同样将 500g 由制备实施例 1.2 获得的官能化聚酰胺(单体组分 b))预热至 70°C,然后加入至所述反应

混合物。pH 为 10 至 11。用总共 45g 浓度为 30% 的过氧二硫酸钠溶液引发聚合 3 次。反应混合物在 70°C 下搅拌 2 小时,然后将 pH 调节至 11。

[0045] 实施例 5(基于鞣酸的接枝聚合物):

[0046] 将 1200g 水和 84g 苏打颗粒初始引入至 2L 的玻璃烧瓶中。然后将 416g 丙烯酰胺丙磺酸(单体组分 c)分批溶解于其中。温度不可超过 35°C。使用 0.5g 亚甲基双丙烯酰胺和 18g 甲基丙烯酰胺作为另外的共聚单体 c)。加热至 65°C 的起始温度,其间向反应混合物中通入氮气。同样将 550g 由制备实施例 1.2 获得的官能化聚酰胺(单体组分 b)预热至 65°C,然后加入至所述反应混合物中。pH 为 9 至 10。经过 35 分钟连续计量加入浓度为 33% 的过硫酸铵溶液作为引发剂。此后,加入浓度为 33% 的亚硫酸氢钠溶液。然后将反应混合物在 70°C 下再搅拌 2 小时,然后将 pH 调节至 11。

[0047] 2. 用途实施例

[0048] 2.1) 作为降滤失剂

[0049] 由制备实施例 3 至 5 获得的可生物降解接枝聚合物适用作多种条件下的降滤失剂,所述多种条件例如不同浓度的单价盐或多价盐、以及不同的温度范围。根据单体组成,可获得或确立高或低的水泥浆流变能力。

[0050] 所述实施例列于表 1 和 2 中:

[0051]

表 1: 水泥浆的组成

测试浆料	获自以下实施例的聚合物	剂量 [%水泥重量]	T [°C]	w/c	水泥	盐含量	聚集物 [%水泥重量]
1	1.3	0.2	82	0.38	G 级	淡水	--
2	1.3	0.2	82	0.44	G 级	淡水	--
3	1.3	0.2	82	0.38	H 级	海水	--
4	4	0.2	52	0.44	G 级	海水	--
5	4	0.5	102	0.44	H 级	饱和 NaCl	15%水泥重量 的 Fe ₂ O ₃ 44%水泥重量 的砂石
6	5	0.06	RT	0.38	H 级	淡水	--

表 2: Fann 35 流变能力和流体滤失值:

测试浆料	Fann 35 流变能力 [300-200-100-6-3-600]	T [°C]	FL [ml]	剂量 [%水泥重量]
1	193-135-72-4-2>300	82	24	0.2
2	103-71-38-2-1-187	82	22	0.2
3	220-160-92-11-7>300	82	26	0.2
4	200-149-90-15-14>300	52	42	0.1

[0052]

5	230-162-87-6-3>300	102	26	0.5
6	81-54-28-2-1-155	RT	26	0.06

[0053] 2.2) 作为破胶剂：

[0054] 对于一些水泥或水泥浆配料而言，可观察到所谓的过早硬化，其中水泥浆起初变稠，然后再次变得流动，最后凝固。

[0055] 这可使用 HTHP 稠度计记录。

[0056] 水泥浆的组成：

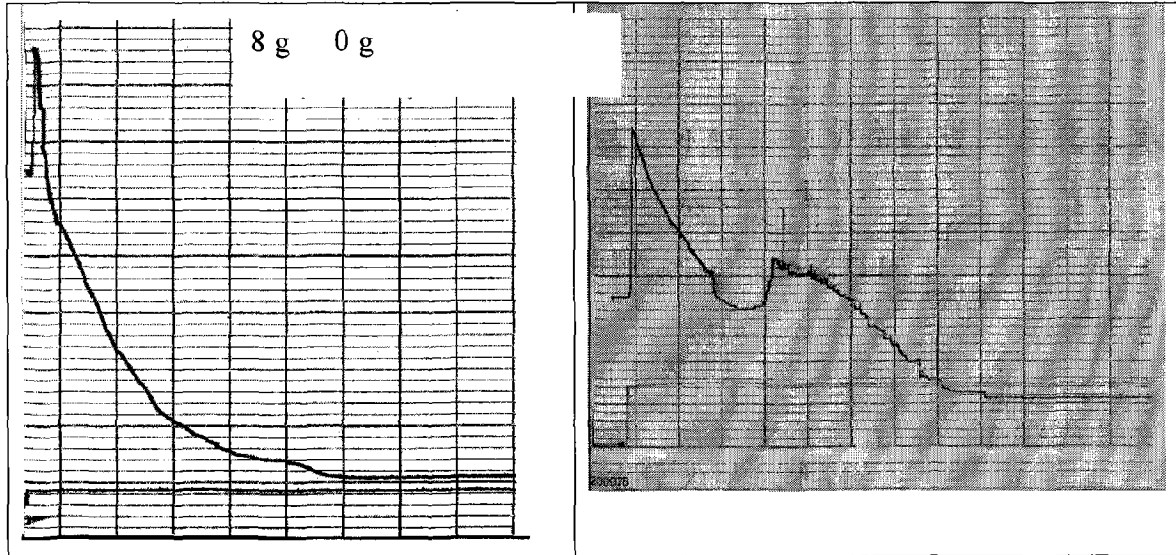
[0057] 800g Dyckerhoff G 级水泥

[0058] 8g 降滤失聚合物

[0059] X g 制备实施例 1.3 的聚合物（作为破胶剂）

[0060] 369g 北海 (North Sea) 水

[0061]



[0062] 本发明实施例

比较例