

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年12月14日(14.12.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/238674 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/12 (2006.01) C09K 8/44 (2006.01)
C08F 218/04 (2006.01) C04B 24/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/019390
- (22) 国際出願日: 2023年5月24日(24.05.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-093127 2022年6月8日(08.06.2022) JP
- (71) 出願人: デンカ株式会社 (DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山下 明宏 (YAMASHITA, Akihiro); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: アクシス国際弁理士法人 (AXIS PATENT INTERNATIONAL); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目6番2号 新橋アイマークビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYVINYL ALCOHOL-BASED POLYMER

(54) 発明の名称: ポリビニルアルコール系重合体

(57) Abstract: This polyvinyl alcohol-based polymer is obtained through saponification of a copolymer of a vinyl ester monomer and a trifunctional monomer, and is characterized in that the average degree of polymerization of the polyvinyl alcohol-based polymer as measured using a method described in JIS K 6726:1994 is 3000-6000, and the average reactive number of unsaturated sites of the trifunctional monomer is 1.7-2.3.

(57) 要約: ビニルエステル単量体と三官能性単量体との共重合体の鹸化によって得られるポリビニルアルコール系重合体であって、ポリビニルアルコール系重合体の、JIS K 6726:1994に記載の方法で測定した平均重合度が3000~6000であり、三官能性単量体の不飽和性部位の平均反応数が1.7~2.3であることを特徴とするポリビニルアルコール系重合体。



WO 2023/238674 A1

明 細 書

発明の名称：ポリビニルアルコール系重合体

技術分野

[0001] 本発明は、ポリビニルアルコール系重合体、並びにその用途及び製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリビニルアルコール（PVA）骨格を有する重合体（以下、本明細書ではこれらをまとめて「ポリビニルアルコール系重合体」、「ビニルアルコール系重合体」、又は単に「PVA」とも称する）は、親水性を有する合成樹脂として知られており、その特性を生かしたさまざまな用途が開発され続けている。

[0003] そうした用途のひとつとして、油井、ガス井、地熱発電用の蒸気井などのセメンチングの際に使用される油井セメントへの添加剤が挙げられる。油井セメントは、水やその他の添加剤と混合されたスラリー状の形態として、鋼管（ケーシング）を固定し保護するために鋼管と坑井の隙間へ充填される。そのため、セメントスラリーは充填しやすいように流動性が高いことが好ましい。ここで注入時の高圧及び地中の熱によって、セメントスラリーから含有水分が失われてしまう現象を一般的に「フルイド・ロス」Fluid lossと呼ぶ。フルイド・ロスによってセメントスラリーの流動性が低下し、セメンチング不良及びセメントの硬化後の硬化不良が生じる。そのため、油井セメントのスラリーには通常フルイド・ロス低減剤が添加されている。

[0004] こうしたフルイド・ロス低減剤としては、ポリビニルアルコール系重合体を主成分として使うことが提案されており、例えば特許文献1及び2には、フルイド・ロス低減剤に用いられるPVAが記載されている。

[0005] しかし近年、特にシェールガス坑井は、より深く採掘されるようになってきていることから、圧力及び温度の条件がより厳しくなっている。上述したような従来のPVA含有フルイド・ロス低減剤では、そうした高温高圧

の厳しい条件下で注入するセメントスラリーに求められるフルイド・ロス低減性能を実現するまでには至っていない。具体的には、PVA系のフルイド・ロス低減剤は高温では溶解し、さらに高圧条件下だと坑井へと溶出してしまい、結果としてフルイド・ロス低減効果が低下する。そのためPVA系のフルイド・ロス低減剤には高温での耐溶解性が求められている。さらに従来のフルイド・ロス低減剤の添加量を増加しようとしても、増量することでセメントスラリーが増粘してしまうことによる流動性低下及びコストアップをもたらすという問題もまた解決できない。

[0006] 上記課題に対して特許文献3では、ビニルエステル系単量体と多官能性単量体との共重合体のケン化物であり、ケン化度が70~95モル%、かつ、粘度平均重合度が1000~10000であるビニルアルコール系重合体を含有する、油井セメント用添加剤が開示されている。

[0007] また特許文献4では、ビニルエステル単量体からなる単独重合体、ビニルエステル単量体とビニルエステル以外の単官能性単量体との共重合体、ビニルエステル単量体と多官能性単量体との共重合体、又はビニルエステル単量体とビニルエステル以外の単官能性単量体と多官能性単量体との共重合体の、鹼化によって得られるポリビニルアルコール系重合体であって、ポリビニルアルコール系重合体の0.4質量%水溶液の、温度25℃での動的光散乱測定による粒度分布の累積頻度50%の粒子径が、50nm以上であることを特徴とするものが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：国際公開第2007/146348号
特許文献2：特開2015-196733号公報
特許文献3：国際公開第2019/163490号
特許文献4：国際公開第2022/024792号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] しかし、従来の多官能性単量体とビニルエステル単量体の重合反応では、重合中に架橋物が生成して、溶剤に対して不溶である付着物が系内に発生してしまう課題が新たに知られるようになった。

課題を解決するための手段

- [0010] 上記課題を解決するために、本発明では下記を提供できる。
- [0011] ビニルエステル単量体と三官能性単量体との共重合体の鹼化によって得られるポリビニルアルコール系重合体であって、
ポリビニルアルコール系重合体の、JIS K 6726:1994に記載の方法で測定した平均重合度が3000~6000であり、
三官能性単量体の不飽和性部位の平均反応数が1.7~2.3であることを特徴とするポリビニルアルコール系重合体。
- [0012] また或る態様では、前記ポリビニルアルコール系重合体のビニルアルコール単位と酢酸ビニル単位の合計に対する重合性不飽和性部位の量が、0.05~0.30mol%であってよい。また或る態様では、前記ポリビニルアルコール系重合体のビニルアルコール単位と酢酸ビニル単位の合計に対する三官能性単量体の単位の量が、0.05~0.30mol%であってよい。
- [0013] また或る態様では、前記ポリビニルアルコール系重合体の4%水溶液の粘度が40~200mPa.sであってよく、鹼化度が75~99mol%であってよい。
- [0014] また或る態様では、前記ポリビニルアルコール系重合体の1.0質量%水溶液の目開き45 μ mのフィルター通過率が、固形分換算で95質量%以上であり、前記ポリビニルアルコール系重合体の1.0質量%水溶液の孔径0.45 μ mのメンブレンフィルター通過率が、固形分換算で5質量%以下であってよい。また或る態様では、前記ポリビニルアルコール系重合体の粒度は、75 μ m以下が20質量%以下、500 μ m以上が10質量%以下であってよい。
- [0015] また或る態様では、上記ポリビニルアルコール系重合体を含んだ油井セメント用添加剤も提供できる。また或る態様では、上記ポリビニルアルコール系重合体の製造方法も提供できる。これらの態様は矛盾しない限りにおいて

任意に複数種を組み合わせよう。

発明の効果

[0016] 本発明に係るポリビニルアルコール系重合体は、製造過程において溶剤に不溶な付着物の生成を抑制でき、かつ厳しい高温又は高圧の環境下においても、優れたフルイド・ロス低減効果を呈する。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明を実施するための形態について説明する。なお、以下に説明する実施形態は、本発明の実施形態の一例を示したものであり、これにより本発明の範囲が狭く解釈されることはない。本明細書における数値範囲は、別段の断わりがないかぎりはその上限値及び下限値を含むものとする。本明細書における重合体（ポリマー）とは、国際純正応用化学連合（IUPAC）高分子命名法委員会によるポリマーの定義、すなわち「ポリマー分子とは、相対分子質量の大きい分子で、相対分子質量の小さい分子から実質的または概念的に得られる単位の多数回の繰返しで構成された構造をもつものをいう。」に従うものとする。

[0018] <ポリビニルアルコール系重合体の化学構造>

本発明に係るポリビニルアルコール系重合体は、ビニルエステル単量体と三官能性単量体との共重合体、又はビニルエステル単量体とビニルエステル以外の単官能性単量体と三官能性単量体との共重合体を、鹼化することによって得られる重合体（ポリマー）である。本発明に係るポリビニルアルコール系重合体は、従来のPVAとは異なる高次な高分子構造を有することで、高温で膨潤状態を維持できる。そうした高分子構造を有することは、後述するようにJIS K 6726:1994に記載の方法で測定した平均重合度が3000~6000であり、かつ三官能性単量体の不飽和性部位の平均反応数が1.7~2.3であることから確認できる。

[0019] <ポリビニルアルコール系重合体の原料成分>

上述したビニルエステル単量体としては例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸

ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル等であってよく、これらの混合物を使用しても良い。重合のしやすさの観点からは、酢酸ビニルが好ましい。

[0020] ビニルエステル単量体と共重合可能な三官能性単量体としては、分子内に重合性の不飽和結合を三つ持つ化合物が使用可能である。そうした化合物としては例えば以下が挙げられる。グリセリントリアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルなどのトリアリルエーテル化合物。トリアリルアミンなどの三つのアリルアミノ基を含有する化合物。トリアリルイソシアヌレート、リン酸トリアリルなどの三つのアリル基を含有する化合物。グリセリントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレートなどの三つの（メタ）アクリル酸を有する化合物。トリビニルベンゼンなどの三官能性芳香族単量体。

[0021] またビニルエステル単量体と共重合可能な単官能性単量体（すなわち、ビニルエステル以外の単官能性単量体）としては例えば以下の化合物が挙げられる。エチレン、プロピレンなどの α -オレフィン単量体。（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体。（メタ）アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどの不飽和アミド単量体。（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸単量体。不飽和カルボン酸のアルキル（メチル、エチル、プロピルなど）エステル単量体。無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸の無水物。不飽和カルボン酸のナトリウム、カリウム、アンモニウムなどの塩。2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などのスルホン酸基含有単量体又はその塩。アルキルビニルエーテル単量体。

[0022] ビニルエステル単量体との反応性、及び鹼化反応での分解されにくさの観

点からは、ビニルエステル単量体と共重合可能な単量体としては、分子内にカルボニル基又はアミド基を有する化合物が好ましく、さらにアルカリで分解されにくい化合物がより好ましい。好ましい実施形態では、PVAをビニルエステル単量体と三官能性単量体との共重合体を鹼化して得ることで、その三つの官能基から架橋構造が形成されるため、高温での耐溶解性を得られる効果がある。そうした三官能性単量体としては、環構造を有する化合物が好ましく、ヘテロ環構造を有する化合物がより好ましく、トリアリルイソシアヌレート (TAIC) が特に好ましい。

[0023] <平均重合度>

本ポリビニルアルコール系重合体は、JIS K 6726:1994「3.7 平均重合度」に記載の方法で測定した平均重合度が3000~6000であり、好ましくは3000~5500、より好ましくは3000~5000であってよい。

[0024] <平均反応数の算出方法>

本ポリビニルアルコール系重合体中の、三官能性単量体の不飽和性部位の平均反応数は1.7~2.3の範囲であり、好ましくは1.7~2.2、より好ましくは1.7~2.1の範囲であってよい。当該平均反応数は、重水または重ジメチルスルホキシド溶媒中での¹H-NMRや¹³C-NMRを使用して算出できる。例えばNMRを用いる場合は、次の手順でモノマー変性量及び残不飽和量を算出し、そこから当該平均反応数を導出できる。

[0025] <共重合量>

ビニルエステル単量体とそれ以外の単量体とを共重合させる場合の共重合量は、ビニルアルコール系重合体中のビニルアルコールユニットに由来する構造単位100mol%に対し、ビニルエステル以外の単量体に由来する構造単位が0.001~1.0mol%となることが好ましく、0.005~0.5mol%であることがより好ましく、0.01~0.2mol%であることがさらに好ましい。共重合量をこうした範囲に調整することで、高温での耐溶解性が向上し、かつビニルアルコール系重合体が過度に架橋しないため、製造の観点からも好ましい。

[0026] また、本ポリビニルアルコール系重合体のビニルアルコール単位と酢酸ビ

ニル単位の合計に対する重合性不飽和性部位の量は、0.05~0.30mol%であるのが好ましく、0.10~0.30mol%であるのがより好ましい。また本ポリビニルアルコール系重合体のビニルアルコール単位と酢酸ビニル単位の合計に対する三官能性単量体の単位の量は、0.05~0.30mol%であるのが好ましく、0.10~0.30mol%であるのがより好ましい。

[0027] <モノマー変性量>

PVA中の三官能性単量体の共重合量（モノマー変性量）は、重水または重ジメチルスルホキシド溶媒中での¹H-NMRや¹³C-NMR、微量全窒素分析装置を使用して算出できる。例えば、微量全窒素分析装置「TN-2100H」（日東精工アナリテック社製）を用いる場合は、次の手順で算出できる。

[0028] ビニルアルコール系重合体の試料を石英ボードに採取し、これをオートポートコントローラー「ABC-210」（日東精工アナリテック社製）にセットして自動的に電炉中に挿入し、アルゴン/酸素気流中で燃焼させる。このときに発生したNOガスを化学発光検出器で測定する。予め、標準液（N-ピリジン/トルエン）で検量線を作成し、その検量線から窒素濃度を計算する。

[0029] 測定条件の例

反応管：ABC用二重管

電気炉温度

Inlet Temp：800℃、Outlet Temp：900℃

ガス流量：Ar：300 mL/min、O₂：300 mL/min、Ozone：300 mL/min

試料量：約9~15mg

[0030] <残不飽和量の計算>

ポリビニルアルコール系重合体を重水に溶解し、NMR（日本電子社製「ECX-400」）を用いて、測定温度80℃、積算回数1024の条件にて、¹H-NMRスペクトルを得て、構造を同定する。

[0031] ポリビニルアルコール系重合体中の不飽和量（モル%）は、ポリビニルアルコール系重合体のビニルアルコール単位由来の主鎖のメチレン基と酢酸ビニル単位由来の主鎖のメチレン基（1.8~2.5ppm）のピークの積分値を基準と

して、不飽和に由来するピークの積分値から算出できる。具体的には、¹H-NMR スペクトルにおいて、ビニルアルコール単位由来の主鎖のメチレン基と酢酸ビニル単位由来の主鎖のメチレン基の積分値をbとし、不飽和結合を三つ含む三官能性単量体由来の不飽和結合に由来する積分値をaとすると（例えば、トリアリルイソシアヌレートの場合は、アリル基の-CH=に由来する6.3ppm付近のピーク）、炭素上のプロトン数を考慮し（メチレン基は2、アリル基由来は1）、残不飽和量X（モル%）は

$$X = \{a/(b/2+a)\} * 100$$

と計算できる。

[0032] <三官能性単量体の不飽和性部位の平均反応数の計算>

三官能性単量体の不飽和性部位の平均反応数は、ビニルアルコール系重合体のモノマーの変性量及び、残不飽和量から算出できる。具体的には、不飽和性部位の平均反応数Zは

$$Z = -\{2/(\text{モノマー変性量} * 2)\} * (\text{残不飽和量}) + 3$$

と算出できる。

[0033] <鹼化度>

本明細書においてPVAの鹼化度は、日本工業規格JIS K6726:1994「3.5けん化度」に記載の方法により測定できる。本ポリビニルアルコール系重合体の鹼化度は、75~99mol%であるのが好ましく、77~97mol%がより好ましく、79~95mol%がさらに好ましい。

[0034] <粒度分布>

本PVA粒子の粒度分布は、PVAの0.4質量%水溶液（希薄水溶液）を、温度25℃で動的光散乱測定を行うことで定量できる。PVA粒子の粒度分布の累積頻度50%の粒子径は、50nm以上であるのが好ましく、70~1000nmの範囲であることがより好ましい。なお累積頻度は、動的光散乱測定によって得られる散乱強度分布頻度から求められる。

[0035] 希薄水溶液中のPVAの平均粒子径は用途に応じて設定でき、例えば60~200nmであるのが好ましく、70~1500nmがより好ましい。なお本明細書におけ

る希薄水溶液中のPVAの平均粒子径は、PVAの0.4質量%水溶液を、温度25°Cで動的光散乱測定を行うことで得られる粒子径分布を、キュムラント解析することによって求められる。

- [0036] 油井セメント用添加剤として使用する場合、希薄水溶液中のPVA平均粒子径が60nm以上であれば、セメントスラリー中のPVAが流出しにくくなり、フルイド・ロス低減性能が向上するため好ましい。希薄水溶液中のPVA平均粒子径が2000nm以下であると、生産性の観点から好ましい。
- [0037] PVA粒子は、過大なゲル粒子を含まないことが硬化後のセメントの強度やPVAの製造の観点からは好ましい。より具体的には、PVAの1.0質量%水溶液の300mesh（目開き0.045mm）のフィルター通過率が、固形分換算で95質量%以上であることが好ましく、97~100質量%の範囲であることがより好ましい。
- [0038] ここで、300meshのフィルター通過率は、次の手順で算出することができる。乾燥させたPVAを25°Cの水に溶解させ、濃度1.0質量%の水溶液を得る。得られたPVAの水溶液100mLを、300mesh（目開き0.045mm）のフィルターでろ過し、フィルター上に残ったPVAの質量を測定する。測定されたPVA残渣の質量から、フィルターを透過したPVAの割合を算出する。
- [0039] またPVA粒子は、孔径0.45 μ mのメンブレンフィルターを通過しにくい粒度分布であることが、耐溶解性の観点から好ましい。より具体的には、PVAの1.0質量%水溶液の孔径0.45 μ mのメンブレンフィルター通過率が、固形分換算で10質量%以下であることが好ましく、0~5質量%の範囲であることがより好ましい。
- [0040] ここで、0.45 μ mのメンブレンフィルターの通過率は、次の手順で算出することができる。濃度1.0質量%に調整したPVA水溶液を0.45 μ mフィルター（ADVANTEC社製、Material: Mixed Cellulose ester、孔径: 0.45 μ m、直径47mm）を用いて、減圧下（10mmHg）で10分間ろ過する。ろ液中の固形分量から、通過率を算出する。
- [0041] 本ポリビニルアルコール系重合体の粒度は、75 μ m以下（75 μ m篩下）が20

質量%以下であることが好ましく、18質量%以下であるのがより好ましい。また500 μ m以上（500 μ m篩上）が10質量%以下であるのが好ましく、5質量%以下であるのがより好ましい。より好ましい実施形態では、当該粒度は75 μ m以下が20質量%以下かつ500 μ m以上が10質量%以下であってよい。

[0042] <粘度>

本明細書においてポリビニルアルコール系重合体の粘度は、JIS K 6726:1994「4.2 粘度の測定」に記載の方法により測定できる。当該粘度は、生産性向上の観点から40~200mPa.sの範囲であるのが好ましく、50~160mPa.sの範囲であるのがより好ましい。

[0043] <製造方法>

本発明に係る実施形態においては、ビニルエステル単量体又はその共重合体の重合にあたっては、下記のように二段階に分けて重合する手法を用いることができる。このように二段階に分けて重合することで、系内に不溶の付着物が残余しにくくなる効果が得られる。すなわち、まずビニルエステル単量体と三官能性単量体との混合物に開始剤を添加し、有機溶媒中にて第一の重合率となるまで第一の重合反応を行う。第一の重合率は例えば、5~60%の範囲であってよく、10~55%の範囲であるのが好ましい。

[0044] 第一の重合反応を完了した後、先ほどとは別に有機溶媒を添加して（同じ有機溶媒でもよいし、別の有機溶媒でもよい）、さらに第二の重合率となるまで第二の重合反応を行う。第二の重合率は第一の重合率よりも高い値であって、例えば10~65%の範囲であってよく、15~60%の範囲であるのが好ましい。当該有機溶媒としては好ましくはアルコールを使用できる。アルコールとしては例えば、メタノール、エタノール、ブタノールなどを使用でき、好ましくはメタノールを使用できる。有機溶媒の溶液中の重合体の濃度は任意に設定でき、例えば10質量%以上80質量%以下であってよい。

[0045] 第二の重合反応を完了した後、未反応のビニルエステル単量体を重合系外へ排出し、得られた重合体（ポリビニルエステルなど）の溶液を、任意の方法により鹼化することでPVAを調製できる。鹼化方法の例としては、重合

体のアルコール溶液にアルカリ触媒を添加する手法が挙げられる。以下、鹼化手順の一例を説明する。

[0046] 重合体に対する溶媒となるアルコールとしては例えば、メタノール、エタノール、ブタノールなどを使用でき、好ましくはメタノールを使用できる。アルコール溶液中の重合体の濃度は任意に設定でき、例えば10質量%以上80質量%以下であってよい。

[0047] 次に、上記溶液にアルカリ触媒を添加し、鹼化反応を行う。アルカリ触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラートなどのアルカリ金属の水酸化物、アルコラートなどが挙げられる。これらの中でも、水酸化ナトリウムを用いることが好ましい。アルカリ触媒の添加量は、特に限定されないが、重合体に対して1.0~100.0ミリモル当量とすることが好ましく、5.0~30.0ミリモル当量がより好ましい。鹼化時の反応温度は特に限定されないが、10~70℃が好ましく、30~55℃がより好ましい。反応時間も特に限定されず、例えば20分以上~2時間であってよい。

[0048] 鹼化度は、PVAの用途に応じて適切に調整でき、例えば72~99mol%、好ましくは75~99mol%としてよい。なお鹼化反応後に必要に応じて、酢酸ナトリウムなどの不純物を除去するための洗浄工程、及び乾燥工程を行ってもよい。

[0049] <油井セメント用添加剤>

或る実施形態では、上述したPVAを含む油井セメント用添加剤を提供でき、油井、ガス井、地熱発電用の蒸気井などのセメンチングの際に好適に使用できる。

[0050] 坑井掘削時に行うセメンチングは、掘削した坑井とこれに挿入された鋼管との隙間へセメントを注入する作業である。セメンチングの方法として、セメントとフルイド・ロス添加剤などの各種添加剤とを乾燥状態で混合した後、高圧水によりスラリー化しながら、ポンプ注入する方法が広く採用されている。

- [0051] フルイド・ロス低減剤としてPVAを用いると、セメンチングの間にセメントスラリー中から含有水分が失われることを低減し（すなわち、フルイド・ロスを低減し）、セメントスラリーの流動性を維持することが可能となる。フルイド・ロスが大きい場合、セメントスラリーの流動性が失われ、十分なセメンチングを行なうことが困難となる。
- [0052] フルイド・ロスの評価は、American Petroleum Institute (API) によって定義された油井セメントの評価項目の1つである。Recommended Practice for Testing Well Cements, API Recommended Practice 10B-2, April 2013にフルイド・ロスの試験方法が記載されている。
- [0053] <油井用セメント組成物>
- 或る実施形態では、油井セメントと、上記油井セメント用添加剤とを含有する油井用セメント組成物を提供できる。上記油井セメントは、油井、ガス井、地熱発電用の蒸気井などのセメンチングの際に使用されるセメントであればよく、特に限定されない。
- [0054] 上記組成物は、油井セメント用添加剤の含有量が0.01~10%bwocであることが好ましく、より好ましくは0.05~5%bwocである。このような範囲とすることで、フルイド・ロスが効果的に低減される。なお「bwoc」(by weight of cement)は、セメント重量基準を意味し、セメントの固形分のみを基準としたセメント組成物に加える乾燥状態の添加剤の重量を指す。
- [0055] <油井用セメントスラリー>
- 或る実施形態では、油井セメントと、上記油井セメント用添加剤と、水とを含有する油井用セメントスラリーも提供できる。上記セメントスラリーは、水の含有量が20~40質量%であるのが好ましい。
- [0056] セメントスラリーに油井セメント用添加剤を含有させる方法は、特に限定されない。例えば、油井セメントと添加剤とを含有する組成物を調製した後、当該組成物と水とを混合する方法、組成物を調製せずに油井セメントと添加剤と水とを混合する方法などが挙げられる。

実施例

[0057] 以下、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。なお、以下に説明する実施例は、本発明の代表的な実施例の一例を示したものであり、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0058] <PVAの調製>

[実施例1]

還流冷却器、滴下漏斗、攪拌機を備えた重合缶に、酢酸ビニル100質量部、メタノール70.2質量部（表中では「初期メタノール」と記載）、三官能性単量体としてトリアリルイソシアヌレート（TAIC）0.16質量部、開始剤としてパーロイルNPP（日本油脂社製） 5.0×10^{-6} 質量部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら、沸点下で重合を行った。重合率が30%に到達した時点で、26.1質量部のメタノール（表中では「後添メタノール」と記載）を添加し、重合率が44%になるまで重合を行った。次いで、未反応の酢酸ビニルモノマーを重合系外に除去し、ポリ酢酸ビニル-TAIC共重合体のメタノール溶液を得た。

[0059] 得られた酢酸ビニル-TAIC共重合体のメタノール溶液に、水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加した（共重合体に対し水酸化ナトリウム0.008モル%）。その後、45°Cで45分間鹼化反応を行い、鹼化度91.3mol%のPVAを得た。

[0060] また、実験中に系内に不溶の付着物が残余していないかを目視で確認した。付着物が目視確認されなかった場合は「○」（Good）、付着物が若干見られた場合は「△」（Poor）、付着物が多く見られた場合は「×」（NG）と評価した。

[0061] [実施例2～6、比較例1～4]

仕込み量を下記表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様の手順で実施例2～6及び比較例1～4のPVAを得た。なお比較例2及び3は、特許文献3の実施例3及び5をそれぞれ再現したものである。また比較例4は、特許文献4の実施例5を再現したものである。すなわち比較例では、メタノールの分添を行わなかった。

[0062] <PVAの物性測定>

[共重合量、不飽和量]

上記した方法に従い、微量全窒素分析装置「TN-2100H」（日東精工アナリテック社製）を用いて算出した。

[0063] [鹼化度]

日本工業規格JIS K6726:1994「3.5 けん化度」に記載の方法に準拠して測定し算出した。

[0064] [平均重合度]

日本工業規格JIS K6726:1994「3.7 平均重合度」に準拠して測定し算出した。ただし、平均重合度の測定の為に調整した約1質量%のPVA水溶液をオストワルド計に注入する前に、300mesh（目開き0.045mm）のフィルターでろ過を行った。また平均重合度算出に用いたPVAの濃度は、ろ過後の濃度の値を用いた。

[0065] [粘度]

上記のように調製した各実施例・比較例に係る組成物を、4質量%に調節した水溶液とし、これを粘度測定用の試料とした。当該試料を用いて、日本工業規格JIS K6726:1994「4.2 粘度の測定」に準拠して測定し算出した。

[0066] [フルイド・ロスの測定]

PVAのフルイド・ロス低減効果は、米国石油協会（API）規格10B-2（2013年4月）のフルイド・ロス評価方法に従って測定した。具体的な測定手順を以下に示す。

[0067] クラスGの油井セメントに表中に記載の量のPVAと硬化遅延剤（Flotek Industries社製「CR-270」）0.4%bwocをブレンドし、米国石油協会（API）規格10B-2（2013年4月）に記載の手順でこれらと水を混合して、水の含有量が30質量%のセメントスラリーを得た。得られたセメントスラリーをフルイド・ロス評価試験機「Model7120」（Chandler Engineering社製）に投入し、米国石油協会（API）規格10B-2（2013年4月）に記載の手順の通り、表中に記載の温度で、1000psiの加圧下で試験を行い、フルイド・ロス量を算出した。

[0068] 評価は表2に示すとおり、温度を40℃から140℃までの範囲に、PVA添加

量を0.4~1.2%bwocの範囲に設定して行った。表中、「-」はフルイド・ロスの測定を実施していないことを示す。

[0069]

[0070] [表2]

温度 [°C]	PVA添加量 [%bwoc]	[cc]	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
Fluid Loss [mL]	0.4	[cc]	22	18	14	19	16	15	32	23	14	28
	0.6	[cc]	26	24	22	34	26	23	68	120	16	34
	0.8	[cc]	47	32	31	42	32	29	72	180	24	44
	0.5	[cc]	144	62	58	89	138	54	388	663	344	122
100	0.8	[cc]	82	33	34	54	53	31	243	330	68	71
120	1.2	[cc]	78	31	38	104	99	34	399	455	340	680
140	1.2	[cc]	248	58	52	377	167	51	665	690	640	-

[0071] 実施例の結果から、本発明の油井セメント用添加剤は、フルイド・ロス低減性能が良好であり、しかも溶媒に不溶な付着物を発生させずに系内の粘度を過度に高めることなく製造できることが確認された。一方比較例では、いずれかの性能に不足があったことも確認された。

[0072] (付記1)

ビニルエステル単量体と三官能性単量体との共重合体の鹼化によって得られるポリビニルアルコール系重合体であって、

ポリビニルアルコール系重合体の、JIS K 6726:1994に記載の方法で測定した平均重合度が3000~6000であり、

三官能性単量体の不飽和性部位の平均反応数が1.7~2.3であることを特徴とするポリビニルアルコール系重合体。

[0073] (付記2)

前記ポリビニルアルコール系重合体のビニルアルコール単位と酢酸ビニル単位の合計に対する重合性不飽和性部位の量が、0.05~0.30mol%であることを特徴とする付記1に記載のポリビニルアルコール系重合体。

[0074] (付記3)

前記ポリビニルアルコール系重合体のビニルアルコール単位と酢酸ビニル単位の合計に対する三官能性単量体の単位の量が、0.05~0.30mol%であることを特徴とする付記1又は2に記載のポリビニルアルコール系重合体。

[0075] (付記4)

前記ポリビニルアルコール系重合体の4%水溶液の粘度が40~200mPa・sであることを特徴とする付記1~3のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体。

[0076] (付記5)

前記ポリビニルアルコール系重合体の鹼化度が75~99mol%であることを特徴とする付記1~4のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体。

[0077] (付記6)

前記ポリビニルアルコール系重合体の1.0質量%水溶液の目開き45 μ mのフ

フィルター通過率が、固形分換算で95質量%以上であり、前記ポリビニルアルコール系重合体の1.0質量%水溶液の孔径0.45 μm のメンブレンフィルター通過率が、固形分換算で5質量%以下である、付記1~5のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体。

[0078] (付記7)

前記ポリビニルアルコール系重合体の粒度が、75 μm 以下が20質量%以下、500 μm 以上が10質量%以下である、付記1~6のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体。

[0079] (付記8)

付記1~7のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体を含む油井セメント用添加剤。

[0080] (付記9)

ポリビニルアルコール系重合体の製造方法であって、

ビニルエステル単量体と三官能性単量体との混合物に開始剤を添加し、有機溶媒中で、第一の重合率となるまで第一の重合反応を行うステップと、

前記第一の重合反応の後に、有機溶媒を添加し、前記第一の重合率より高い第二の重合率となるまで第二の重合反応を行うステップと、

前記第二の重合反応の後に得られる、前記ビニルエステル単量体と前記三官能性単量体の共重合体の溶液に対し、アルカリ触媒を有機溶媒に加えた溶液を添加して、鹼化反応を行うことで、JIS K 6726:1994に記載の方法で測定した平均重合度が3000~6000でありかつ前記三官能性単量体の不飽和性部位の平均反応数が1.7~2.3であるポリビニルアルコール系重合体を得るステップと

を含むことを特徴とする、製造方法。

リビニルアルコール系重合体。

[請求項8] 請求項1又は2に記載のポリビニルアルコール系重合体を含む油井セメント用添加剤。

[請求項9] ポリビニルアルコール系重合体の製造方法であって、

ビニルエステル単量体と三官能性単量体との混合物に開始剤を添加し、有機溶媒中で、第一の重合率となるまで第一の重合反応を行うステップと、

前記第一の重合反応の後に、有機溶媒を添加し、前記第一の重合率より高い第二の重合率となるまで第二の重合反応を行うステップと、

前記第二の重合反応の後に得られる、前記ビニルエステル単量体と前記三官能性単量体の共重合体の溶液に対し、アルカリ触媒を有機溶媒に加えた溶液を添加して、鹼化反応を行うことで、JIS K 6726:1994に記載の方法で測定した平均重合度が3000~6000でありかつ前記三官能性単量体の不飽和性部位の平均反応数が1.7~2.3であるポリビニルアルコール系重合体を得るステップとを含むことを特徴とする、製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/019390

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 8/12</i> (2006.01)i; <i>C08F 218/04</i> (2006.01)i; <i>C09K 8/44</i> (2006.01)i; <i>C04B 24/26</i> (2006.01)i FI: C08F8/12; C04B24/26 B; C04B24/26 C; C09K8/44; C08F218/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F6/00-246/00; 301/00; C09K8/00-8/94; C04B2/00-32/02; 40/00-40/06		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022/024792 A1 (DENKA COMPANY LIMITED) 03 February 2022 (2022-02-03) claims 1-6, paragraphs [0010], [0018], [0023], [0045]-[0058], table 1, example 2	1-8
A		9
A	WO 2019/163490 A1 (DENKA COMPANY LIMITED) 29 August 2019 (2019-08-29) entire text	1-9
A	WO 2014/171502 A1 (KURARAY CO., LTD.) 23 October 2014 (2014-10-23) entire text	1-9
A	JP 03-197505 A (AIR PROD AND CHEM INC) 28 August 1991 (1991-08-28) entire text	1-9
A	JP 2019-196499 A (SYNTHOMER (UK) LIMITED) 14 November 2019 (2019-11-14) entire text	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 03 August 2023		Date of mailing of the international search report 15 August 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/019390

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/024792	A1	03 February 2022	EP 4144770 A1 claims 1-6, paragraphs [0009], [0017], [0022], [0044]-[0056], table 1, example 2 CN 115605515 A TW 202208592 A	
WO	2019/163490	A1	29 August 2019	JP 2020-79197 A US 2020/0224076 A1 entire text JP 2021-4170 A JP 2022-27773 A US 2020/0377780 A1 EP 3686171 A1 CN 111356667 A TW 201942086 A	
WO	2014/171502	A1	23 October 2014	US 2016/0083490 A1 entire text US 2018/0223023 A1 EP 2987810 A1 EP 3381954 A1 KR 10-2015-0144792 A CN 105308076 A CN 111333756 A TW 201500385 A CN 108047372 A	
JP	03-197505	A	28 August 1991	US 4975320 A entire text EP 381122 A2 KR 10-1990-0012958 A CA 2008617 A1	
JP	2019-196499	A	14 November 2019	JP 2017-509782 A US 2017/0137542 A1 entire text WO 2015/145173 A1 EP 3119815 A1 EP 3434698 A1 TW 201540737 A KR 10-2016-0140758 A CN 109354641 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 8/12(2006.01)i; C08F 218/04(2006.01)i; C09K 8/44(2006.01)i; C04B 24/26(2006.01)i FI: C08F8/12; C04B24/26 B; C04B24/26 C; C09K8/44; C08F218/04		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F6/00-246/00; 301/00; C09K8/00-8/94; C04B2/00-32/02; 40/00-40/06 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2022/024792 A1 (デンカ株式会社) 03.02.2022 (2022-02-03) [請求項1]~[請求項6]、[0010]、[0018]、[0023]、[0045]~ [0058]、[表1]、実施例2	1-8
A		9
A	WO 2019/163490 A1 (デンカ株式会社) 29.08.2019 (2019-08-29) 全文	1-9
A	WO 2014/171502 A1 (株式会社クラレ) 23.10.2014 (2014-10-23) 全文	1-9
A	JP 03-197505 A (エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ・インコーポレイテッド) 28.08.1991 (1991-08-28) 全文	1-9
A	JP 2019-196499 A (シントマー (ユーカー) リミテッド) 14.11.2019 (2019-11-14) 全文	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	03.08.2023	国際調査報告の発送日 15.08.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 藤井 明子 4J 5813 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/019390

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/024792 A1	03.02.2022	EP 4144770 A1 [請求項1]~[請求項6]、 [0009]、[0017]、 [0022]、[0044]~ [0056]、[表1]、実施 例2 CN 115605515 A TW 202208592 A	
WO 2019/163490 A1	29.08.2019	JP 2020-79197 A US 2020/0224076 A1 全文 JP 2021-4170 A JP 2022-27773 A US 2020/0377780 A1 EP 3686171 A1 CN 111356667 A TW 201942086 A	
WO 2014/171502 A1	23.10.2014	US 2016/0083490 A1 全文 US 2018/0223023 A1 EP 2987810 A1 EP 3381954 A1 KR 10-2015-0144792 A CN 105308076 A CN 111333756 A TW 201500385 A CN 108047372 A	
JP 03-197505 A	28.08.1991	US 4975320 A 全文 EP 381122 A2 KR 10-1990-0012958 A CA 2008617 A1	
JP 2019-196499 A	14.11.2019	JP 2017-509782 A US 2017/0137542 A1 全文 WO 2015/145173 A1 EP 3119815 A1 EP 3434698 A1 TW 201540737 A KR 10-2016-0140758 A CN 109354641 A	