



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **178242**

(13) **B**

(51) **Int Cl⁶ E 21 B 43/22**

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	891682	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	24.04.89	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	24.04.89	(30) Prioritet	26.04.88, US, 186278
(41) Alm. tilgj.	27.10.89		
(44) Utlegningsdato	06.11.95		

(71) Patentsøker	National Starch and Chemical Corp, P.O. Box 6500, Bridgewater, NJ 08807, US
(72) Oppfinner	John (Ji-Hsiung) Tsai, Belle Mead, NJ, US
(74) Fullmektig	Lars Brevig, Bryns Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** **Fremgangsmåte for fortykning eller stabilisering av vandige media med polyamfotere polysakkarider**

(56) **Anførte publikasjoner** US 4690996
Polymer, vol. 26, 1985, p. 1234-1238

(57) **Sammendrag** Fremgangsmåte for fortykning, stabilisering, regulering av mobilitet eller forbedring av vannretensjon i elektrolytttholdige eller ikke-elektrolytttholdige vandige media. Fremgangsmåten omfatter tilsetning til nevnte vandige media av en vanndispergerbar, nøytralt ladet, polyamfoter podningskopolymer av et polysakkarid med en zwitterionisk monomer eller et kationisk/an-ionisk monomerpar. Den polyamfotere podningskopolymeren er kjennetegnet ved resistens overfor tap av egenviskositet i nærvær av elektrolytter.

Det er også beskrevet en fremgangsmåte for fremstilling av den polyamfotere podningskopolymeren samt polyamfolytter fremstilt ved podningskopolymerisasjon av guar gummi med ionisk monomer.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fortykning eller stabilisering av vandige media og elektrolytttholdige vandige media omfattende tilsetningen til nevnte media av nøytralt ladede polyamfolytter som er podningskopolymerer av polysakkarider med en zwitterionisk monomer eller kationisk/anioniske monomerpar. Disse polyamfolyttene er kjennetegnet ved vanddispergerbarhet og resistens overfor tap av egenviskositet i nærvær av elektrolytter i vandige media.

Det er velkjent at reologien til vandige media kan modifiseres og reguleres ved tilsetning av vannoppløselige polymerer av høy molekylvekt, slik som polyakrylamid, polystyren-sulfonat, polysakkarider, karboksymetylcellulose, xantangummi og guar gummi, og deres derivater. Det er også velkjent at innføringen av ioniske substituentgrupper på polysakkarider (f.eks. stivelser) eller andre polymerer forbedrer retensjonen av vann og polysakkaridet eller polymeren i anvendelser slik som papirfremstilling og oljebrønnboring. Typen av den ioniske substituenten har en vesentlig effekt på reologien til den polyioniske polymeren. En typisk polyelektrolytt er meget vannoppløselig eller -dispergerbar. Viskositeten til en typisk polyelektrolytt (polyanion eller polykation) minsker hurtig i nærvær av elektrolytter. Den typisk polyamfolytten (inneholdende anioniske og kationiske deler) er oppløselig eller dispergerbar i elektrolytttholdige oppløsninger og uoppløselig eller ikke dispergerbar i vann og øker ofte i viskositet i nærvær av elektrolytter.

Forbedringene i reologiregulering oppnådd ved innføring av ioniske substituenten på en polymer tapes eller blir vesentlig minsket når en polyionisk polymer anvendes i et elektrolytttholdig medium, slik som det sterkt ledende ("tykk masse") medium som forekommer i papirfremstilling.

Lignende problemer har blitt observert i nærvær av elektrolytter når polyioniske derivater av vannoppløselige polymerer

anvendes i oljeboringsoperasjoner, vannflømmingsutvinning av underjordisk olje og andre industrielle anvendelser. Den forbedrede fortykningsevne til syntetiske polyoniske polymerer slik som ioniske kopolymerer av polyakrylamid og polystyren sulfonat reduseres sterkt av tilstedeværelsen av elektrolytter slik som kalsium- eller natriumklorid, og magnesiumsulfat i underjordiske oljeformasjoner. Disse elektrolyttene er normalt til stede i grunnvann og i bore-slamfluider. Derfor blir anvendbarheten av disse polymerene i oljeutvinning også sterkt redusert.

Polymerer som er kjent for å være resistente overfor denne elektrolytteffekten, slik som xantangummi, mangler termisk stabilitet eller skjærstabilitet, eller blir lett bio-nedbrutt, er for kostbare, eller på annen måte uakseptable for oljeutvinningsoperasjoner.

Flere patenter berører dette oljeutvinningsproblemet. F.eks. beskriver US patent 4.222.881 til Byham, et al., et amfotert polyelektrolyttfortykningsmiddel som er en blokk-kopolymer av kvaternært vinylpyridiniumsulfonat og α -olefin eller hydrogenert dien (dvs. vinylpyridiniumsulfonat/styren-blokk-kopolymer) inneholdende ekvimolare ladningsforhold. US patent 4.673.716 til Siano et al. beskriver høymolekylvektige terpolymerer av akrylamid, oljeoppløselig høyere alkylakrylamid og alkalimetallakrylat som er i stand til å fortykke vann eller saltoppløsning.

Polymerer som er nyttige i oljeutvinning og i andre syre-, base- eller saltholdige, vandige media, er beskrevet i US patent 4.710.555 til Peiffer et al. Syntetisert fra akrylamid, natriumstyrensulfonat og metakrylamidopropyltrimetylammoniumklorid, angis disse polymerene å ha viskositet-polymerkonsentrasjon-forhold som er konstante med tilstedeværelsen av syre, base eller salt og angis å være i besittelse av en balanse mellom konvensjonell polyelektrolytt- og polyamfolytt-opptreden. Anioniske og kationiske grupper er

nødvendigvis ikke til stede i mengder som resulterer i et ekvimolart ladningsforhold.

For fluidet oljeboringsoperasjoner beskriver US patent 4.600.515 til Gleason et al. høymolekylvektige, vann-i-olje-emulsjonskopolymerer av akrylamid og et vannoppløselig salt av akrylsyre som utviser forbedret toleranse for toverdige kationer. US patent 4.652.623 til Chen et al. beskriver en oljeboring-polyamfolytt syntetisert fra en umettet karboksylsyre, en umettet sulfonsyre, en umettet kationholdig forbindelse og en ikke-ionisk monomer. US patent 4.637.882 til Peiffer et al. beskriver boreslam fremstilt fra terpolymerer basert på N-vinyl-2-pyrrolidon/natriumstyrensulfonat/metakrylamidopropyltrimetylammoniumklorid.

Ingen av disse referansene lærer bruken av polyamfotere podningskopolymerer fremstilt fra polysakkarider av høy molekylvekt, slik som stivelse, cellulose eller guar gummi, som elektrolytt-tolerante fortykningsmidler eller stabilisatorer. De heri beskrevne polysakkarid-podningskopolymerene er effektive reologi-reguleringsmidler i nærvær av elektrolytter. Til forskjell fra konvensjonelle polyamfolytter er de oppløselige eller dispergerbare i vann. Slike podningskopolymerer gir også fordeler i forhold til dem som er beskrevet i referansene m.h.t. økonomi, lett fremstilling og lett håndtering i den form som heri er beskrevet.

Fremstillingen av elektrolytt-tolerant polyamfolytt fra stivelse eller hydroksetylcellulose ved podningskopolymerisasjon med et vannoppløselig kationisk/anionisk monomerpar og en nøytralt ladet vannoppløselig monomer har blitt rapportert. Salamone, J. C. et al., "Aqueous Salt Absorption by Ampholytic Polysaccharides", Polymer, 26: 1234-1238 (1985). Disse polysakkarid-polyamfolyttene utviste økende viskositet med tilsetningen av økende mengder av natriumklorid i oppløsning. De viste også økende vannabsorpsjonsevne, spesielt i

nærvær av elektrolytter, da den prosentvise inkorporering av de ioniske monomerene på polyamfolytten ble øket.

Det ble notert av Salamone et al. at bruken a kobolt-60-
5 bestråling for å initiere podningskopolymerisasjon leder til seige, gummilignende kopolymerer, antageligvis forårsaket ved for sterk tverrbinding. Kopolymerer fremstilt ved kobolt-60-initiering var ikke vannoppløselige. Vellykkede resultater ble bare rapportert ved bruk av cerium (IV)-initiering. (Se
10 også Karo-Ching Lin, Hydrophilic, Ampholytic Graft Copolymers, M. S. Thesis, Universitetet i Lowell, sept. 1983. Cerium (IV)-initiering har imidlertid den ulempe at sterkt toksisk materiale må håndteres. Det er derfor et behov for en fremgangsmåte for podningskopolymerisasjon av polysakkarider
15 som kan utføres ved bruk av en annen type initiering.

Andre ulemper med kjente metoder for fremstilling av polysakkaridpolyioner, slik som vanskelig konsentrering av produktet, isolering av polyamfolytten fra reaksjonsmediet
20 for forskjellige anvendelser, eller håndtering av ustabile reagenser, har blitt omtalt i litteraturen. F.eks. beskriver US patent 4.017.460 til Tessler en fremgangsmåte for fremstilling av amfotere stivelsesderivater hvor den zwitterioniske reagensen syntetiseres in situ fra et sekundært amin
25 og en syre eller ester av syre. Denne fremgangsmåten avhjelper de problemer som er forbundet med fremstilling og håndtering av ustabile reagenser. Denne referansen angår imidlertid stivelsesderivater og omhandler ikke de problemer som er forbundet med kjente metoder for podningskopolymeri-
30 sjon av polyamfolyttene i foreliggende oppfinnelse.

Det er således et behov for økonomiske, kommersielt brukbare, høymolekylvektige amfolytter for fortykning og stabilisering av elektrolytt holdige, vandige media.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en fremgangsmåte for fortykning, stabilisering, regulering av

mobilitet eller forbedring av vannretensjon i elektrolytt-
holdige eller ikke-elektrolytt holdige vandige media, og denne
fremgangsmåten er kjennetegnet ved at det til de vandige
media tilsettes en vanddispergerbar, nøytralt ladet, poly-
5 amfoter podningskopolymer av et polysakkarid med en zwitter-
ionisk monomer eller et kationisk/anionisk monomerpar, hvilke
monomerer har en minimum vannoppløselighet på 5 % i vann ved
25°C og som er etylenisk umettede, hvor den polyamfotere
podningskopolymeren er fremstilt ved termisk initiering og
10 hvor mengden av polysakkarid varierer fra 5 til 95 % og
mengden av monomeren fra 95 til 5 %, idet podningskopolymeren
er kjennetegnet ved resistens overfor tap av egenviskositet i
nærvar av elektrolytter.

15 Denne fremgangsmåten har anvendelse i papirfremstilling,
oljeboring, oljeutvinning og andre prosesser hvor polyioniske
forbindelser av høy molekylvekt anvendes for å fortykke,
regulere mobilitet, bibeholde vann eller stabilisere elektro-
lytt holdige, vandige media.

20 De polysakkaridavledede polyamfolytter, dvs de podningsko-
polymerene som benyttes i foreliggende fremgangsmåte, kan
fremstilles ved en modifikasjon av den inverse emulsjons-
metoden som beskrives i US patent 4.690.996 til Shih et al.
25 Den inverse emulsjonsmetoden for tilveiebringelse av vann-
oppløselige podningskopolymerer omfatter (a) tilveiebringelse
av en invers emulsjon av en vandig, diskontinuerlig fase
omfattende polysakkaridet og en zwitterionisk monomer eller
et kationisk, anionisk monomerpar og eventuelt komonomerer,
30 med en hydrofob kontinuerlig fase inneholdende et oppløs-
ningsmiddel og et overflateaktivt middel eller overflateak-
tive midler; og (b) podning av monomeren eller monomerene på
polysakkaridet ved friradikal-polymerisasjon i nærvar av en
initiator. Egnede ioniske monomerer innbefatter zwitter-
35 ioniske monomerer, kationisk/anioniske monomerpar eller
hvilken som helst polymeriserbar vannoppløselig ionisk
monomer eller monomerer som kan gi det ekvimolare forhold for

anioniske til kationiske grupper som er vesentlig for de elektrolytt-tolerante egenskapene som er nyttige i foreliggende sammenheng.

5 Foreliggende fremgangsmåte for fortykning og stabilisering av vandige media og elektrolytttholdige vandige media innbefatter som nevnt tilsetning til nevnte media av polyamfolytter som er podningskopolymerer av et polysakkarid med en zwitterionisk monomer eller et kationisk/anionisk monomerpar.
10 Mengden av polyamfolytt kan lett justeres av operatøren for å passe en spesiell anvendelse. I en foretrukken utførelse for en oljeboreslamanvendelse benyttes 5,7-8,6 g/liter av polyamfolytten for å fortykke boreslammet.

15 Nevnte polyamfolytt kan oppnås ved bruk av kjent teknikk for podningskopolymerisasjon av polysakkarider. F.eks. kan friradikal-initiering med kjemikalier, høyenergibestråling eller varmebenyttes i oppløsning, suspensjon, emulsjon eller annet medium som er nyttig for podningskopolymerisasjon. Polyamfolytten fremstilles fortrinnsvis i en emulsjon ved
20 friradikal-syntese med termisk initiering. Sammen med zwitterionet eller det kationisk/anioniske monomerparet blir en nøytralt ladet reaktiv komonomer podningskopolymerisert på polysakkaridet for å forbedre reaksjonseffektiviteten.
25 Polyamfolyttfortyknings- og stabiliseringsmidlene heri må være i besittelse av et vesentlig likt antall positive og negative ladninger etter kopolymerisasjon.

Polysakkarider er heri definert til å innbefatte polysakkaridholdige polymerer oppnådd fra plante-, animalske og
30 mikrobielle kilder, inkludert de som for tiden er kjent, og de som kan bli kjent i fremtiden. Eksempler på polysakkarider er stivelse, cellulose, gummier og derivater av hver av disse.

35 Stivelser, inkludert de som er avledet fra mais, potet, hvete, ris, sago, tapioka, voksaktig mais, eller durra og

amylose, samt omdannelsesproduktene og derivatene derav, er de foretrukne substrater p.g.a. deres pris og tilgjengelighet. For visse sluttanvendelser har derivatiserte stivelser, slik som estere og etere, blitt funnet å være effektive. Spesielt har stivelser derivatisert med allylglycidyleter vist optimale egenskper i podningskopolymerisasjonsmetoden som heri er beskrevet.

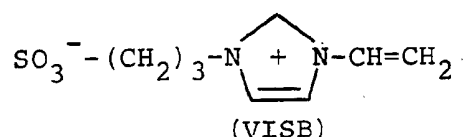
Polysakkaridet kan benyttes i en hvilken som helst form så lenge denne formen gjør polymermolekylene tilgjengelige for podningskopolymerisasjon. F.eks., i en foretrukken utførelse blir et syreomdannet stivelsesderivat gelatinert ved koking i vann for oppnåelse av en vandig stivelsesdispersjon. I en slik dispersjon er stivelsesmolekylene lettere tilgjengelig for podningskopolymerisasjon enn tilfellet er for stivelsesmolekylene av en vandig, granulær stivelsesoppslemming.

Egnede monomerer for fremstilling av de benyttede fortyknings- og stabiliseringsmidlene innbefatter hvilke som helst vannoppløselige, umettede forbindelser som kan gjennomgå fri-radikal-polymerisasjon, som velges for oppnåelse av et likt antall positive og negative ladninger på podningskopolymeren, slik det vises ut fra dens nøytrale ladning.

Vannoppløselig er heri definert til å bety monomerer som har en minimum oppløselighet på 5 vekt-% i vann ved 25°C. Slike monomerer innbefatter akryl- og metakrylsyre; akrylamid, metakrylamid, akrylonitril; N,N-dialkylaminoalkylakrylater og -metakrylater (hvor alkylgruppen inneholder 1-4 karbonatomer); etylenisk umettede kvaternære ammoniumsalter slik som N,N,N-trimetylaminoetylmetakrylatmetylsulfat eller -halogenid, 2-hydroksy-3-metakryloksypropyltrimetyl-ammoniummetylsulfat eller -halogenid, vinylbenzyltrialkylammoniummetylsulfat eller -halogenid; natrium- eller ammoniumstyrensulfonat; vinylpyrrolidon; hydroksylalkylakrylater og -metakrylater; natrium-2-akrylamid-2-metyl-propansulfonat, osv. Forskjellige andre vannoppløselige monomerer som er egnet for

podningspolymerisasjon med polysakkarider, er kjent for fagfolk på området.

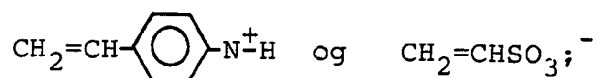
I en foretrukken utførelse anvendes en zwitterionisk monomer, slik som 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl)imidazolium-indresalt eller 4-vinyl-(1-sulfopropyl)pyridinium-indresalt. Formelen for 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl)imidazolium-indresalt, som også er kjent som 1-vinylimidazoliumsulfobetain (VISB) er:



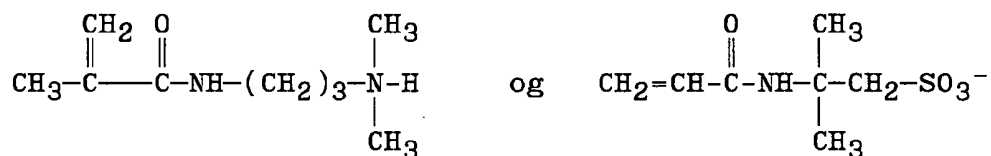
Dersom et kationisk/anionisk monomerpar anvendes, kan den kationiske monomeren velges fra en gruppe innbefattende: metakrylamidopropyltrimetylammoniumklorid, dimetyldiallylammoniumklorid, 2-metakryloksyetyltrimetylammoniumklorid, trimetylmetakryloksyetylammونیummetsulfat, 2-akrylamido-2-metylpropyltrimetylammoniumklorid, vinylbenzyltrimetylammoniumklorid, o.l.

Den anioniske monomeren kan velges fra en gruppe innbefattende: 2-akrylamido-2-metylpropansulfonsyre, natriumstyrensulfonat, (met)akrylsyre, metakryloksyetylsulfonsyre, o.l.

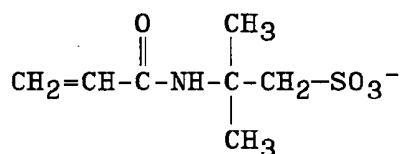
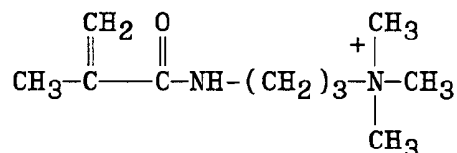
Egnede kationisk/anioniske monomerpar innbefatter 4-vinylpyridiniumion/vinylsulfonation, kjennetegnet ved strukturene:



og 3-metakrylamidopropyldimetylammoniumion/2-akrylamido-2-metylpropansulfonation, kjennetegnet ved strukturene:



I en foretrukken utførelse består det kationisk/anioniske monomerparet av 3-metakrylamidopropyltrimetylammoniumion/2-akrylamido-2-metylpropansulfonation (TMAPMA-AMPS). Formelen for TMAPMA-AMPS-paret er:



Dersom en reaktiv, ikke-ionisk komonomer skal anvendes, innbefatter egnede komonomerer hvilken som helst ikke-ionisk vannoppløselig monomer slik som: (N,N-dimetyl)akrylamid, hydroksyetyl(met)akrylat, alkylsubstituerte akrylamider, (met)akrylater, N-vinyllaktoner (f.eks. N-vinyl-2-pyrrolidon), o.l. I en foretrukken utførelse anvendes akrylamid som den ikke-ioniske reaktive monomeren.

De heri angitte monomerer kan benyttes i en hvilken som helst form som er ønsket for en spesiell anvendelse. Således, når en heri angitt monomer er i sin syreform, er saltformen ment å være innbefattet, og vice versa. Mengden av ionisk monomer kan variere fra 95 til 5%, fortrinnsvis fra 80 til 50%, beregnet på vekten av den sluttelige podningskopolymeren. Mengden av den reaktive, ikke-ioniske komonomeren kan variere fra 0 til 50 vekt-% av den totale monomeren i

den sluttlige podningskopolymeren. Benyttede mengder avhenger av de spesielle monomerer som velges, og er tilsiktet for sluttanvendelse i podningskopolymeren.

5 Det er foretrukket at VISB og akrylamid podes på et allyl-glycidyleterderivat av en voksaktig maisstivelse som har blitt syreomdannet til 85 vannfluiditet (WF) og chelatinert for polymerisasjon med VISB. Det foretrekkes også at et kationisk/anionisk monomerpar, TMAPMA-AMPS, og akrylamid
10 podes på det samme stivelsesderivatet etter omdannelse og gelatinering. Sammensetningen, beregnet på vekt, av den sluttlige podningskopolymeren er fra 55 til 60% stivelse og 45-40% monomer, hvor forholdet for ionisk til ikke-ionisk monomer, beregnet på vekt, er 2 til 1.

15

Disse polyamfolyttene som fremstilles fra polysakkarider som har blitt podningskopolymerisert med egnede ioniske og ikke-ioniske monomerer, kan benyttes som et lavprisalternativ i en hvilken som helst industriell anvendelse hvor syntetiske
20 polyamfolytt-stabilisatorer, -fortykningsmidler og vanntapsreguleringsmidler, slik som de som heri er omtalt, med fordel blir benyttet. F.eks. kan de polysakkaridavlede fortykningsmidler og stabilisatorer anvendes i papirfremstilling, oljeboring eller oljeflømmingsutvinning.

25

Den foretrukne fremgangsmåte for podningskopolymerisasjon av disse polysakkaridene for oppnåelse av de i foreliggende fremgangsmåte benyttede polyamfolyttene, er ved den heri beskrevne inverse emulsjonsmetoden. Den inverse emulsjonsmetoden ifølge oppfinnelsen innbefatter to trinn hvori en
30 vanddispergerbar polyamfolytt som er kjennetegnet ved resistens overfor tap av viskositet i nærvær av elektrolytter, fremstilles fra et polysakkarid, en zwitterionisk monomer eller monomerpar, og, eventuelt, en nøytral reaktiv monomer. I det første trinnet skjer emulgering av polysakkaridet og en zwitterionisk monomer eller et kationisk,
35 anionisk monomerpar og, eventuelt, en nøytral komonomer, med

et inert hydrofobt oppløsningsmiddel og et oljeoppløselig overflateaktivt middel eller overflateaktive midler. I det andre trinnet utføres podningspolymerisasjon av monomeren eller monomerene på den nøytrale polymeren ved friradikal-
5 polymerisasjon i nærvær av en termalinitiator og varme.

Den vandige, diskontinuerlige fasen inneholder mengder av polysakkarid varierende fra 5 til 95%, fortrinnsvis fra 20 til 50%, beregnet på vekt av den sluttlige podningskopolymeren. Den vandige fasen inneholder også mengder av monomer
10 varierende fra 95 til 5%, fortrinnsvis fra 80 til 50%, beregnet på vekt av den sluttlige podningskopolymeren. Den vandige fasen inneholder også mengder av ikke-ionisk komonomer varierende fra 0 til 50 vekt-% av den totale
15 tilstedeværende monomer.

Den kontinuerlige fasen i emulsjonen inneholder et hydrofobt oppløsningsmiddel og et oljeoppløselig overflateaktivt middel eller overflateaktive midler.

20 Egnede oppløsningsmidler i ovenstående sammenheng velges fra en stor gruppe organiske væsker som innbefatter flytende hydrokarboner og substituerte flytende hydrokarboner. Den foretrukne gruppen av organiske væsker er hydrokarbonvæsker, mest foretrukket alifatiske hydrokarbonvæsker, som innbe-
25 fatter blandinger av aromatiske og alifatiske hydrokarbonforbindelser som inneholder 4-8 karbonatomer. Slike organiske hydrokarbonvæsker som benzen, xylen, toluen, mineraloljer, kerosiner, naftaer, og i visse tilfeller, petroleumoljer kan
30 således benyttes.

Et hvilket som helst konvensjonelt vann-i-olje-overflateaktivt middel kan benyttes ved dannelse av emulsjonen. Det overflateaktive middelet kan være kationisk, anionisk eller
35 ikke-ionisk av type, så lenge som det ikke reagerer med polymeren til dannelse av et ikke-ekvimolart ladningsforhold på podningskopolymeren. Spesielt egnede overflateaktive

midler er de oljeoppløselige polyhydroksyetylerne ikke-ioniske overflateaktive midlene, f.eks. hydroksyetylerne, langkjedede monokarboksyler og fettsyrer, fettsyreestere av sorbitol og hydroksyetylerne fettsyreestere av sorbitol.

5 Det overflateaktive middelet er til stede i en mengde på 1-30 vekt-%, fortrinnsvis 2-15 vekt-% av den totale emulsjonen.

Friradikal-givende initiatorer som er nyttige heri for polymerisasjon av etylenisk umettede monomerer, innbefatter
10 initiatorer slik som benzoylperoksyd, lauroylperoksyd, kaliumpersulfat; redoks-par slik som tertiar-butylhydroperoksyd og natriummetabisulfitt; o.l., fordelaktig i mengder varierende mellom 0,002 og 0,2 vekt-% av oljen eller monomerfasen, avhengig av initiatorens oppløselighet. Andre
15 friradikal-initiatorer kan også benyttes.

Forhøyede reaksjonstemperaturer, fordelaktig mellom 40 og 70°C, benyttes med friradikal-givende initiatorer. I et slikt temperaturområde er omdannelse vesentlig fullstendig
20 fra en halv til flere dager, avhengig av monomer og reaksjonsvariabler.

Reaksjonen utføres generelt ved atmosfæretrykk eller vesentligat mosfæretrykk. Overatmosfarisk trykk anvendes imidlertid med fordel når flyktige bestanddeler er involvert.
25

I praksis oppløses vann-i-olje-emulgeringsmiddelet i oljefasen, mens friradikal-initiatoren oppløses i olje- eller monomerfasen, avhengig av om en olje eller vannoppløselig
30 initiativ benyttes. Den naturlige polymeren og monomeren eller komonomerene, eller en vandig dispersjon fremstilt ved oppslemming av den natyrlige polymeren i vann med den vannoppløselige monomeren eller komonomerene, tilsettes deretter til oljefasen under omrøring inntil vannfasen er emulgert i
35 oljefasen, og reaksjonen utføres som angitt ovenfor. Tilsetningsrekkefølgen av bestanddelene i reaksjonsmediet er ikke viktig. Reaksjonen fortsettes under omrøring inntil om-

dannelse er vesentlig fullstendig. En polymer lateksemulsjon blir derved oppnådd. Polymeren separeres fra reaksjonsmediet fordelaktig ved tilsetning av et organisk oppløsningsmiddel og filtrering, og blir deretter vasket og tørket. Alternativt kan lateksreaksjonsproduktet anvendes som sådant.

Den resulterende polyamfolytt kan benyttes som et additiv, spesielt i papirfremstilling, oljeflømmingsutvinning og oljeboring, når viskositeten eller vannretensjonsevnen til en elektrolytttholdig saltoppløsning må forbedres. De benyttede polyamfolytter fremstilt fra naturlige polymerer kan anvendes som et lavprisalternativ i en hvilken som helst industriell prosess hvor en syntetisk polyamfolytt kan benyttes som et stabiliseringsmiddel, vanntapsreguleringsmiddel eller fortykningsmiddel.

En ytterligere fordel med de i foreliggende fremgangsmåte benyttede polyamfolytter er disse emulsjoners evne til å bli invertert i nærvær av vann slik at polymeren hurtig går i oppløsning. Som sådanne frigjør disse polymerholdige emulsjonene polymeren i vannet i løpet av en meget kort tidsperiode sammenlignet med tidsomfang som er nødvendig for å oppløse en sammenlignbar fast podningskopolymer. Denne hurtige inversjonen gjøre emulsjonene spesielt egnet for vannretensjons- og fortykningsanvendelser.

Denne fordelaktige, hurtigeinversjonsmetoden med innføring av kjemiske sammensetninger i vandige oppløsninger eller dispersjoner er beskrevet i US patent nr. Re. 28.576 til Anderson et al.

Guargummi-podningskopolymeren heri kan fremstilles ved en hvilken som helst fremgangsmåte som er kjent innen teknikken for podning av monomerer på naturlige polymerer, slik som friradikal-syntese med kjemiske initiatorer, høyenergi-bestrålingsinitiering eller termisk initiering. Kopolymerisasjonen kan foregå i oppløsning, suspensjon, emulsjon eller

i et hvilket som helst medium som er kjent innen teknikken, eller som kan bli kjent innen teknikken for podningskopolymerisasjon. Guargummien og monomeren eller komonomerene kan benyttes i et hvilket som helst mengdeforhold som er egnet
5 for syntese av en podningskopolymer som er kjennetegnet ved resistens overfor tap av egenviskositet i nærvær av elektrolytter og dispergerbarhet i vann.

I en foretrukken utførelse der den inverse emulsjonsmetoden
10 anvendes for podningskopolymerisasjon av guargummi, kan mengden av guargummi fortrinnsvis variere fra 20 til 50%, beregnet på vekten av den sluttlige podningskopolymeren. Følgelig kan mengden av monomeene eller monomerene variere fra 95 til 5%, fortrinnsvis fra 80 til 50%, beregnet på
15 vekten av den sluttlige podningskopolymeren.

Mengden av ikke-ionisk reaktiv komonomer kan variere fra 0 til 50 vekt-% av den totale monomeren i den sluttlige podningskopolymeren. Mengder som benyttes, avhenger av de
20 spesielle monomerene som anvendes, og den tilsiktede sluttanvendelse for podningskopolymeren.

Guargummi eller et hvilket som helst nøytralt ladet, vann-dispergerbart derivat av guargummi, slik som en hydroksypropyleter av guargummi, kan benyttes som utgangspolymer for
25 podning.

I en foretrukken utførelse anvendes en hydroksypropyleter av hydrolysert guargummi. Dette derivatet er mye mindre viskøst
30 og lar seg derfor mye lettere emulgere enn guargummi. Dersom uderivatisert guargummi er foretrukket for en spesiell sluttanvendelse, blir mengden av overflateaktivt middel og organisk oppløsningsmiddel forøket for å hjelpe i dannelsen av en emulsjon.

Egnede monomerer er beskrevet i omtalen av fortyknings- og stabiliseringsmidlene ifølge oppfinnelsen, ovenfor.

Det vil naturligvis forstås av fagfolk på området at den spesifikke sluttanvendelsen vil bestemme podningskopolymerens optimale sammensetning. Således, mens f.eks. noen sammensetninger har overlegne fortykningsegenskaper, bør andre sammensetninger, slik det lett kan bestemmes av operatøren, anvendes ved formulering av podningskopolymerer for anvendelse som retensjonshjelpemidler.

I følgende eksempler som illustrerer fremstilling av de benyttede podningskopolymerene samt deres anvendelse i foreliggende fremgangsmåte er alle delangivelser beregnet på vekt, og alle temperaturer er i grader Celcius med mindre annet er angitt.

Eksempel 1

Dette eksempelet beskriver oppløsningsfremstillingen av en stivelse-podningskopolymer med VISB som er kjennetegnet ved saltufølsomhet lik den for en VISB-homopolymer eller en kopolymer av VISB og akrylamid. VISB-monomeren ble fremstilt ifølge metoden beskrevet av J. C. Salamone et al., i Polymer 18; 1058 (1977). En VISB-homopolymer og en kopolymer av VISB og akrylamid ble fremstilt som kontroller for sammenligning med polysakkarid-podningskopolymerene som benyttet i foreliggende fremgangsmåte.

Homopolymerisasjonsreaksjonen for VISB-monomeren ble utført under nitrogen ved 60°C i 24 timer. Denne homopolymers opp-treden i saltoppløsninger var i overenstemmelse med resul-tater rapportert av J. C. Salamone et al. i A.C.S. Symp. Ser., 187:337 (1980) og i Polymer, 19:1157 (1978).

Kopolymerisasjonsreaksjonen for VISB med akrylamid ble utført i oppløsning. Akrylamid (5 g) og VISB (10 g) ble oppløst i avgasset vann (40 g) i en 2250 ml firehalset flaske

med rund bunn utstyrt med en mekanisk rører, kjøler, tilsetningstrakt og nitrogengassinntak. Blandingens temperatur ble hevet til 65°C. En initiator, 4,4'-azo-bis(4-cyanovalerianesyre), (60 mg i 3 ml vann) ble tilsatt i tre por-
5 sjoner, hver med et mellomrom på 1 time. Polymerisasjonen fortsatte deretter i tre timer. Polymerisasjonen ble stoppet med 5 dråper monometyleterhydrokinonoppløsning (1% etanoloppløsning).

10 En stivelse-podningskopolymer med VISB ble fremstilt ved bruk av en derivatisert stivelse. En syrehydrolysert stivelse fra voksaktig mais ble behandlet med 1% allylglycidyleter til dannelse av eterderivatet. En total mengde av 100 deler syrehydrolysert voksaktig stivelse (85 WF) ble oppslemmet i
15 en vandig oppløsning av 1,5 deler natriumhydroksyd og 25 deler natriumsulfat i 150 deler vann, deretter ble 1,0 deler allylglycidyleter tilsatt til stivelsesoppslemmingen. Blandingen ble omrørt ved 40°C i 16 timer, og pH verdien ble senket til 5,5 ved tilsetning av 9,3% vandig saltsyre.
20 Stivelsesderivatet ble utvunnet ved filtrering, vasket tre ganger med vann og lufttørket.

En stivelsesdispersjon ble fremstilt ved koking av 18,75 g av denne derivatiserte stivelsen i 50 g vann i 20 min. VISB
25 (7,5 g) og 60 mg 4,4'-azo-bis(4-cyanovalerianesyre), en termisk initiator, ble tilsatt til den kokte stivelsesdispersjonen. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til 65°C, omrørt i 24 timer og stoppet ved tilsetning av 5 dråper av en 1% oppløsning av monometyleterhydrokinon i etanol.

30 VISB-homopolymeren var uoppløselig i destillert vann, men oppløselig i 0,5 N, 1,0 N og 2,0 N KCl-oppløsninger. Stivelses-podningskopolymeren var oppløselig i destillert vann og i 0,5 N, 1,0 N og 2,0 N KCl-oppløsninger.

35 Egenviskositetene til polymerene i KCl-oppløsningene ble

målt ved 25°C ved bruk av et Cannon-Fenske viskometer. Resultatene er vist i tabell I.

Egenviskositeten til stivelse-podningskopolymerene og VISB-polymerene øket etter hvert som KCl-konsentrasjonen øket. Egenviskositeten til stivelseskontrollen endret seg ikke etter hvert som KCl-konsentrasjonen øket fra 0,5 N til 2,0 N.

Eksempel 2

Dette eksempelet illustrerer at tilsetningen av akrylamid til podningskopolymerisasjonsreaksjonen av derivatisert stivelse med VISB gir et elektrolytt-tolerant produkt med høyere viskositet enn det for stivelse-podningskopolymeren med VISB alene.

Stivelse-podningskopolymeren ble fremstilt ved metoden i eksempel 1 ovenfor med unntagelse for at akrylamid ble til-satt til stivelsen sammen med VISB i et vektforhold for stivelse:VISB-akrylamid på 4:2:1 før initiering av reaksjonen.

Egenviskositeten ble målt som i eksempel 1 ovenfor. Resultatene er vist i tabell I.

Tabell IEgenviskositet^a i KCl-oppløsninger

5	Polymer	KCl-konsentrasjon		
		0,5 N	1,0 N	2,0 N
	VISB ^b			
10	homopolymer	0,13	0,27	0,37
	VISB ^b /akrylamid-			
	kopolymer	0,56	0,68	0,74
15	Stivelse ^c kontroll	0,18	0,18	0,18
	VISB ^b /stivelse ^c -			
	podningskopolymer	0,13	0,17	0,19
20	VISB ^b /akrylamid-			
	stivelse ^c /podningspolymer	0,56	0,61	0,63

a dl/g

b 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl)imidazolium-indresalt

c allylglycidyleter (1% behandling)-derivat av 85WF
voksaktig maisstivelse

Egenviskositeten til stivelse-podningskopolymeren fremstilt med akrylamid var høyere enn den for kopolymeren uten akrylamid i tilsvarende KCl-oppløsninger. Egenviskositetene til stivelse-podningskopolymerene med akrylamid var lik de for VISB/akrylamid-kopolymeren.

Eksempel 3

5 Dette eksempelet beskriver fremstillingen av en VISB/akryl-
amid-kopolymer og en stivelse-podningskopolymer med VISB og
akrylamid ved den inverse (vann-i-olje) emulsjonsmetoden.
Lik kopolymerene fremstilt i oppløsning så viser disse
kopolymerene elektrolytt-tolerante egenviskositeter.

10 For å fremstille VISB/akrylamid-kopolymeren ble det dannet en
vann-i-olje-emulsjon av VISB (10 g), akrylamid (5 g), Isopar
M (en forgrenet isoparaffinisk olje oppnådd fra Exxon Corpo-
ration (30 g) og Tween 85 (polyoksyetylensorbitantrioleat) (3
g), ved tilsetning av hvert element til en 250 ml trehalset
15 kolbe med rund bunn og omrøring av blandingen med en mekanisk
rører. Reaksjonen ble utført ved 65-70°C under nitrogengass.
En termalinitiator, t-butylperoksydipivalat, ble tilsatt i tre
porsjoner (et totale på 0,2 ml, fortynnet med 2 g Isopar M
ble benyttet), hver med et mellomrom på 1 time. Etter hol-
ding av reaksjonen i ytterligere tre timer ble den stoppet
20 med 5 dråper av en 1% oppløsning av monometyleterhydrokinon
i etanol.

25 Den inverse emulsjonsreaksjon med stivelse-podningskopoly-
merisasjon ble utført ved hjelp av den ovenfor beskrevne
fremgangsmåte, for VISB/akrylamid-kopolymeren, med unntagelse
for at 20 g stivelse (syrehydrolysert stivelse av vaksaktig
mais behandlet med 1% allylglycidyleter) ble kokt i 60 g vann
i 20 min. og tilsatt til reaksjonsbeholderen før VISB- og
akrylamidtilsetningene. Vektforholdet for stivelse:VISB:-
30 akrylamid var 4:2:1. En kopolymer i et vektforhold for
stivelse:VISB:akrylamid på 4:1,5:1,5 ble også fremstilt.

Egenviskositetene ble målt som i eksempel 1 ovenfor. Resul-
tatene er vist i tabell II.

Tabell IIEgenviskositet^a i KCl-oppløsninger

5	Polymer	KCl-konsentrasjon		
		0,5 N	1,0 N	2,0 N
	<u>VISB^b/akrylamid-</u>			
	<u>kopolymer:</u>			
10	Oppløsningsfremstilling	0,56	0,68	0,74
	Invers emulsjons-			
	fremstilling	2,11	2,32	2,96
	<u>Stivelse^c</u>			
	<u>VISV^b/akrylamid-podnings-</u>			
15	<u>kopolymer</u>			
	Vekt:vekt:vekt - 4:2:1)			
	Oppløsningsfremstilling	0,56	0,61	0,63
	Invers emulsjons-			
20	fremstilling	0,47	0,54	0,62
	(Vekt:vekt:vekt - 4:1,5:1,5)			
	Invers emulsjons-			
	fremstilling	0,45	0,55	0,62
25	-----			
	a	dl/g		
	b	1-vinyl-3-(3-sulfopropyl)imidazolium-indre salt		
	c	Allylglycidyleter (1% behandling)-derivat av 85 WF		
30		stivelse av voksaktig mais		

Kopolymerisasjon i en invers emulsjon ga stivelse-podnings-

kopolymerer som øket i egenviskositet med økende KCL-

konsentrasjoner. Viskositets-opptreden for den invers-

emulsjonsfremstilte kopolymer var meget lik den for ko-

polymerene fremstilt i oppløsning, men de inverse emulsjons-

kopolymerene var lettere å håndtere. I tillegg ble en frem-

tredende økning i egenviskositet til å begynne med og økende KCl-konsentrasjon, observert i ikke-polysakkarid-VISB/-akrylamid-kopolymeren som var kopolymerisert i en invers emulsjon.

5

Eksempel 4

10 Dette eksempel illustrerer at stivelse-podningskopolymerer fortykker vann.

En kopolymer med et vektforhold for stivelse:VISB:akrylamid på 4:1,5:1,5 ble fremstilt ved den inverse emulsjonsmetoden i eksempel 3. Prøver av kopolymeren ble dispergert ved 2% på 15 en vektbasis i destillert vann, 0,5 N KCl, 1,0 N KCl og 2,0 N KCl. Viskositeten til disse dispersjonene ble målt med et Brookfield-viskometer under anvendelse av en nr. 21 spindel ved 50 omdr./min. og 23°C. Resultater er vist i tabell III.

20

Tabell III

25 Brookfield-viskositet i vann og KCl-oppløsninger

<u>Dispergeringsmiddel inneh. 2% kopolymer^a)</u>		<u>Viskositet (cps)</u>
Vann		20
0,5 N KCl		24
1,0 ON KCl		25
2,0 ON KCl		28

30

a Stivelse-podningskopolymer av VISB/akrylamid
(4:1,5:1,5) ved anvendelse av et allylglycidyleter
(1% behandling)-derivat av 85 WF stivelse av voks-
35 holdig mais.

Kopolymeren er dispergerbar i vann samt i KCl-oppløsning. Resultatene viser at kopolymeren fortykker vann, og at viskositeten til dispersjonen øker noe etter hvert som mengden av KCl økes fra 0 til 2,0 N.

5

Eksempel 5

10 Dette eksempelet illustrerer at stivelse-podningskopolymerene viser saltufølsomhet i nærvær av salter andre enn KCl.

Egenviskositetene til VISB-homopolymeren og stivelse-podningskopolymeren med VISB, fremstilt ved fremgangsmåten i eksempel 1, og stivelse-podningskopolymeren med VISB og akrylamid, fremstilt ved fremgangsmåten i eksempel 3, ble målt som i eksempel 1 i nærvær av forskjellige salter. Viskositetene ble målt i 1,0 N oppløsninger av KI, KBr, KCl, NaCl, LiCl, CaCl₂ og MgCl₂. Resultater er vist i tabell IV.

20

Tabell IV

25 Egenviskositet^a i 1,0N saltoppløsninger

	<u>Salt</u>	<u>VISB^b Homopolymer</u>	<u>VISB^b/stivelse^c podnings- kopolymer^d</u>	<u>VISB^b/akrylamid stivelse^c- podningspolymer^e</u>
30	KI	0,39	0,22	0,63
	KBr	0,37	0,27	0,57
	KCl	0,30 (0,17) ^f	0,17	0,52
	NaCl	0,29	0,17	0,48
	LiCl	0,25	0,16	0,48
35	CaCl ₂	(0,20) ^f	0,19	0,59
	MgCl ₂	(0,24) ^f	0,20	0,70

- a) dl/g
b 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl)imidazolium-indresalt
c Allylglycidyleter (1% behandling) derivat av 85 WF
5 stivelse av voksaktig mais
d Kopolymert i oppløsning
e Kopolymerisert i invers emulsjon
f En forskjellig porsjon av VISB-homopolymer ble be-
nyttet.

10
Egenviskositetene til disse kopolymerene varierte med typen av anion og kation, men alle kopolymerene viste imidlertid akseptabel toleranse overfor hvert av de testede saltene.

15
Eksempel 6

20 Dette eksempelet illustrerer at en elektrolytt-tolerant stivelse-podningskopolymer kan fremstilles fra et uderivatisert stivelse-basismateriale.

25 En stivelse av voksaktig mais, syreomdannet til 85 WF, ble kopolymerisert med VISB og akrylamid ved fremgangsmåten beskrevet i eksempel 3. Egenviskositeten til denne kopolymeren ble bedømt i KCl-oppløsninger under anvendelse av fremgangsmåten beskrevet i eksempel 1. Resultater er vist i tabell V.

Tabell VEgenviskositet^a i KCl-oppløsninger

	KCl-konsentrasjon		
	0,5 N	1,0 N	2,0 N
Uderivatisert stivelse ^c - podningskopolymer med VISB ^b og akrylamid	0,37	0,43	0,47

a dl/g

b 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl)imidazolium-indresalt

c 85 WF stivelse av voksaktig mais

Egenviskositeten til kopolymeren øket med økende KCl-konsentrasjon.

Egenviskositetene er bare litt lavere enn de oppnådd med en allylglycidyleterbehandlet stivelse i tilsvarende salt-oppløsninger. Således gir en uderivatisert stivelse en podningskopolymer som er akseptabel for fortykning av salt-oppløsninger.

Eksempel 7

Dette eksempelet beskriver fremstillingen av en guargummi-podningskopolymer med VISB og akrylamid. Dette eksempelet illustrerer også egenskapene for denne guargummi-kopolymeren i HCl-oppløsninger.

Guargummi-podningskopolymeren ble fremstilt ved den inverse emulsjonsmetoden som er beskrevet i eksempel 3 ovenfor med unntagelse for at:

- 5 a) den kokte stivelsesdispersjonen ble erstattet med 20 g av hydroksypropylert guargummi som hadde blitt blandet med monomerene i 15 g vann;
- b) Isopar M ble øket til 60 g;
- 10 c) Tween 85 ble øket til 7,5 g;
- d) t-butylperoksy-pivalatet ble erstattet med ammonium-persulfat (0,15 g i 5 ml vann) som ble tilsatt
15 dråpevis i løpet av 2 timer; og
- e) reaksjonen ble avsluttet ved helling av reaksjonsblanding i 300 ml etanol, filtrering, vasking med etanol og tørking.

20

Før måling av egenviskositet ble kopolymeren dispergert i vann, dialysert og gjenutfelt i etanol. Det resulterende
25 produktet hadde et nitrogeninnhold på 1%. Egenviskositetene for guargummiproduktet ble bedømt i 0,5 N, 1,0 N og 2,0 N KCl-oppløsninger ved fremgangsmåten beskrevet i eksempel 1. Resultater er vist i tabell VI.

30 Egenviskositetene til guargummi-podningskopolymeren øket med økende KCl-konsentrasjon.

35

Tabell VEgenviskositet^a i KCl-oppløsninger

	KCl-konsentrasjon		
	0,5 N	1,0 N	2,0 N
Guargummi ^b -podningskopolymer			
med VISB ^c og akrylamid	8,30	9,22	10,00

a dl/g

b Hydroksypropylderivat av hydrolysert guargummi

c 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl)imidazolium-indresalt.

Eksempel 8

Dette eksempelet illustrerer at stivelse-podningskopolymeren gir effektiv fluidtapskontroll i kalsiumholdige systemer, slik som oljebøreslam benyttet for utvinning av olje fra underjordiske oljereservoarer.

Kopolymeren ble testet for fluidtap ved bruk av standard-metoden beskrevet i API Recommended Practice 13B, mai 1982. Stivelse-podningskopolymeren med VISB og akrylamid ble fremstilt som i eksempel 3, i et vektforhold for stivelse-:VISB:akrylamid på 4:2:1. Kopolymeren ble tilsatt i behandlingsnivåer på 2,9, 5,7 og 8,6 g/liter til borefluid fremstilt fra bentonittleire og en mett vandig oppløsning av CaCl₂. Fluidene ble bedømt etter elding natten over ved 82°C underet nitrogentrykk på 689,5 kPa. Resultatene er vist i tabell VII.

Stivelse-podningskopolymeren var effektiv ved 5,7-8,6 g/l m.h.t. regulering av fluidtap i kalsiumholdige oljeboreslam.

Tabell VII

Fluidtap i boreslam

Behandlings*- nivå (g/l)	API-fluidtapsresultater etter 82°C- elding (cm ³ etter 30 min.) i mettet CaCl ₂
-----------------------------	--

2,9	320
5,7	5,4
8,6	4,0

* Behandlet med stivelse-podningskopolymeren med VISB og akrylamid, hvor stivelsen er et allylglycidyl-eterderivat av 85 WF voksaktig mais.

Eksempel 9

Dette eksempelet illustrerer effektiviteten til stivelse-podningskopolymeren som dreneringshjelpemidler nyttige i fremstillingen av papir, hvor massen inneholder elektrolytter.

Stivelse-podningskopolymeren benyttet i eksempel 8 og et kommersielt tilgjengelig amfotert stivelsesderivat (0,96% nitrogen; 0,1% fosfor) ble fortynnet med destillert vann til konsentrasjoner på 0,1%. Disse prøvene ble deretter tilsatt ved 0,5%, beregnet på vekt, basert på tørr masse, til en sterktledende (9530 mikroohm/cm) "tykk vann"-masseprøve (under typiske kommersielle betingelser, papirmasse har ca.

3000 mikroohm/cm) med en pH-verdi på 8,5 som ble oppnådd fra en kommersiell papirprodusent. Massen (100 ml ved 1% konsistens) ble innledningsvis blandet med stivelsesdreneringshjelpemiddel i 1 min. Deretter ble denne blandingen for-
 5 tynnet med 1500 ml hardt vann (inneholdende ca. 100 ppm CaCO_3), tilsatt til en modifisert Britt-beholder (Dynamics dreneringsbeholder) og blandet i 30 sek. Pluggen ble deretter trukket ut, prøven fikk drenere til 1500 ml merket, og tiden som skulle til for at 200 ml skulle dreneres til 300 ml
 10 merket, ble registrert. Dreneringen av en kontrollprøve uten noe dreneringshjelpemiddel ble også bestemt. Resultatene er vist i tabell VIII.

En 28% forbedring (beregnet som prosentvis reduksjon i
 15 dreneringstider) i drenering ble oppnådd fra stivelse-podningskopolymeren sammenlignet med kontrollprøven. Det kommersielt benyttede amfotere stivelsesderivatet viste nesten ingen forbedring i drenering fra den sterkt ledende massen sammenlignet med kontrollprøven.

Tabell VIII

Drenering av sterktledende papirmasse

25	Prøve	Tid i sek.
	Kontroll	52
	Polykationisk stivelsesderivat (0,26% nitrogen; 0,1% fosfor)	50
30	Stivelse-podningskopolymer*	37

1* Allylglycidyleter (1% behandling)-derivat av 85% WF
 35 stivelse av voksaktig mais kopolymerisert med VISB og akrylamid.

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for fortykning, stabilisering, regulering av mobilitet eller forbedring av vannretensjon i elektrolytt- holdige eller ikke-elektrolytt holdige vandige media, k a r a k t e r i s e r t v e d at det til de vandige media tilsettes en vanndispergerbar, nøytralt ladet, poly- amfoter podningskopolymer av et polysakkarid med en zwitter- 10 ionisk monomer eller et kationisk/anionisk monomerpar, hvilke monomerer har en minimum vannoppløselighet på 5 % i vann ved 25°C og som er etylenisk umettede, hvor den polyamfotere podningskopolymeren er fremstilt ved termisk initiering og hvor mengden av polysakkarid varierer fra 5 til 95 % og 15 mengden av monomeren fra 95 til 5 %, idet podningskopolymeren er kjennetegnet ved resistens overfor tap av egenviskositet i nærvær av elektrolytter.

2.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den zwitterioniske monomeren er 1-fenyl-3-(3-sulfopropyl)imidazolium-indresalt, og at det kationisk/an- ioniske monomerparet er 3-metakrylamidopropyltrimetylammon- iumion/2-akrylamido-2-metylpropansulfonation.

3.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at polysakkaridet velges fra gruppen omfattende stivelser, celluloser, gummier og deres derivater.

4.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at de elektrolytt holdige vandige media omfatter en masse benyttet i fremstillingen av papir.

35

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at de elektrolytt holdige media omfatter et boreslam
benyttet i utvinningen av olje.

5

10

15

20

25

30

35