

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C09K 3/00

(45) 공고일자 1985년 12월 18일

(11) 공고번호 85-001784

(21) 출원번호	특 1982-0000512	(65) 공개번호	특 1983-0009348
(22) 출원일자	1982년 02월 06일	(43) 공개일자	1983년 12월 21일
(30) 우선권 주장	232, 327 1981년 02월 06일 미국(US)		
(71) 출원인			

미합중국 미시간 48640 미들랜드 애보트 로오드 다우센타 2030더 다우
케미칼 캠퍼니 원본미기재

(72) 발명자 시아마라라오 에바니

미합중국 미시간 48640 미들랜드군 미들랜드시 캠퍼우 5117

(74) 대리인 이병호

심사관 : 송재근 (책자공보 제1123호)

(54) 수-분산성 소수성 증점제 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

수-분산성 소수성 증점제 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 수성 매질의 점도를 증가시키는데 사용되는 수-분산성 중합체가 함유된 증점제에 관한 것이다.

수성 매질의 점도가 수용성 중합체를 가함으로써 증가된다는 것은 알려져 있다[참조 : Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience Publishers, vol 1, 192(1964)]. 이러한 수용성 중합체에는 폴리아크릴아미드, 아크릴아미드/아크릴산 공-중합체, 나트륨 폴리아크릴레이트, 카복시 메틸 셀룰로오즈, 하이드록시에틸셀룰로오즈, 메틸-셀룰로오즈, 다당류 및 구아검과 같은 천연의 검과 하이드록시 프로필 구아검과 같은 화학적으로 변형시킨 검이 포함된다. 이러한 증점화가 가능하기 때문에 수용성 중합체를 사용하여 점도가 증가된 수성 매질은 공업적 용도를 위시하여 여러 용도에 이용되고 있다.

그러나, 상술한 바와 같은 종래의 수용성 중합체는 공업적 방면에서 실제로 이용되는 경우, 여러 가지 중대한 제한 또는 단점이 수반된다. 예를 들면, 효율 및 경제성면에서 고려해 볼 때, 이러한 중합체는 고분자량화한 중합체를 사용하는 것이 통례이다. 그러나, 첫째로, 공업적 용도로 사용함에 있어서, 적용시에 받는 조건은 고 분자량의 수용성 폴리머가 함유된 수성매질이 고 전단작용을 받는 것이 포함된다. 이러한 전단작용은 중합체의 기계적 열화(劣化)를 야기하게 되므로 수성매질의 점도를 감소시켜야 한다. 저분자량 중합체는 전단 열화에 덜 민감하지만, 목적한 수준의 점도를 얻기 위해서는 대단히 높은 농도의 중합체를 사용해야 한다.

둘째로, 중화된 아크릴아미드/아크릴산 공중합체, 나트륨 폴리아크릴레이트, 폴리스티렌 설포네이트 등과 같은 이온성의 수용성 중합체는 비이온성 중합체보다 탈이온수 내에서 더욱 효과적인 증점제가 될 수 있으나, 이들 중합체의 증점화성은 수성 매질내에 함유된 염화나트륨, 염화칼슘 및 황산마그네슘과 같은 전해질로 인하여 크게 감소된다. 이러한 전해질은 대부분의 경우, 특히 오일 회수를 증진시키는 경우와 같은 지하층의 지하수를 필요로 하는, 공업적 방면에서 이용되는 수성 매질 내에 존재한다.

마지막으로, 수용성 중합체로 증점된 수성 매질은 30 내지 100℃의 온도로 노출시키게 되는데, 일반적으로 이 온도에서는 점도가 감소하게 된다. 이러한 고온은 특히 수성 매질을, 유체의 유동성을 조절하고 유체를 펌핑하는데 있어서 통상적으로 사용되고 있는 바와 같이, 5,000 내지 20,000피트(1525 내지 6100미터)깊이의 지하에서 펌핑하여 오일회수를 증진시키는데 통상적으로 사용되는 온도이다.

상술한 바와 같은 통상적인 수용성 중합체의 결점을 해소하기 위해 가교 결합 중합체를 통상적으로 사용하여 내열성 및 전단 열화를 개선시켜 왔다[참조 : 미합중국 특허 제3,247,171호]. 그러나 이러한 시도는 성공적이지 못했다. 최근에 이르러서는, 미합중국 특허 제3,984,333호에 기술되어 있는 바와 같이, 수성 매질내에 수용성 차단제 및 수 불용성 차단제를 함유하는 수용성 블록 공중합체를 용해시킴으로써 수성매질의 점도를 증가시켜 왔다. 이러한 수용성 블록 공중합체는 외관상 전단열화

에 대해 상당히 우수한 내성을 갖는것으로 나타나 있지만, 이러한 중합체는 제조하기가 곤란하고 실용성이 없다. 더욱 중요한 것은, 이러한 중합체는 증점된 수성 매질내에 통상적으로 존재하는 전해질에 대한 내성을 나타내지 않는다.

하이드록시에틸 셀룰로즈와 같은 셀룰로즈 유도체 및 생체중합체는 전해질에 대해 내성을 나타내지만, 셀룰로즈 유도체는 통상 경제적으로 사용되는 저 농도에서는 유효하지 못하며, 열안정성도 좋지 않다. 크산탐검과 같은 생체 중합체는 열 안정성, 전단 열화에 대한 내성 및 전해 내성을 나타내나, 이러한 생체 중합체는 통상 고가이며 생물학적 분해에 민감하다.

상술한 바와 같이 증점제로서 사용되는 통상적인 수용성 중합체에 수반되는 단점을 고려해 볼 때, 비교적 염가이면서도 열안정성, 전해 내성 및 전단 열화 및 생물학적 분해에 대한 우수한 내성을 갖는 증점제를 얻는 것이 바람직하다.

본 발명의 조성물은 또한 오일 회수를 증진시키는데 사용되는 프랙취링 유체(fracturing fluid), 오일 회수에서 사용되는 굴정이수(掘穿泥水), 페인트 제제, 윤활제, 마찰-감소제, 오일 회수 증진에 사용되는 유체 유동성 조절제 또는 수압용 유체에 사용되는 성분을 충분한 양으로 함유한다.

본 발명은 (1) 펜던트 소수성 그룹을 갖는 수용성 중합체(2) 중합체의 소수성 그룹과 결합할 수 있는 소수성 그룹을 갖는 수-분산 계면활성제로 구성됨을 특징으로 하는 증점제에 관한 것이다. 증점제내의 두 성분의 상대 비율은 물을 기준으로 하여 0.5 중량% 농도의 증점제를 물에 분산시킬 경우, 물의 점도가 두배 이상이 된다. 의외로, 본 발명의 증점제가 함유된 수성매체는 실질적으로 기계적 전단에 대해서 점성의 손실이 없다. 또한, 이러한 증점제는 수성매질이 경우 또는 염수에서와 같이 상당한 농도의 전해질을 함유하는 경우 또한 80°C 까지의 온도에 노출시키는 경우에서도 실질적인 점도 증가를 부여한다. 결국 이러한 증점제는 수성 매질을 고전단 펌핑하는 경우에서와 같은 높은 기계적 전단, 고온 및 고전해 농도가 요구되는 여러 공업적 용도에 사용될 수 있다. 수성매질의 점도를 증가시키나 용액을 끈적끈적하게 하는 종래의 고분자량 중합체와는 달리, 본 발명의 증점제는 수성매질에 분산될 경우, 적합한 플라스틱 유동특성(plastic rheology)과 쇼트 용액(short solution) 특성을 나타낸다. "쇼트 용액 특성"이란 증점제를 함유하는 수성 매질로 습윤된 표면을 접촉시키고 잡아당길 경우 이러한 수성매질의 실 또는 선을 생성하지 않는 것을 의미한다. 본 발명의 이러한 증점 특성의 결과로서 이들 증점제는 굴정이수제제(drilling mud formulation), 프랙취링 유체, 액체 유동성 조절제, 무기염의 수용액, 수압 유체, 윤활제, 마찰 감소제, 현탁제, 및 불용성 입체의 수성 현탁액(예를 들면, 페인트 제제) 등과 같은 증가된 점도를 갖는 수성 매질을 필요로 하는 여러 용도에 유효하다.

따라서, 본 발명의 또 다른 목적은 수성 매질의 점도를 증가시키는데 유효한 량의 증점제가 함유된 수성 매질을 제공하는 데 있다. 본 발명에 있어서 바람직한 태양은 증점제를 함유한 수성 매질이 오일 회수를 증진시키는 작업 공정에 있어서 유효한 유동성 조절 유체인 것이다. 본 발명의 이러한 태양을 실시함에 있어서, 증점된 수성 매질은 압입정(壓入井)을 통해 압입정에 의해 침투된 다공성의 지층층에 주입하고 생산 정을 통해 상기 제제를 가동시킨다.

본 발명의 또 다른 목적에 있어서, 증점제는 굴정 이수 제제 또는 프랙취링 유체에 사용하며, 이때의 증점제는 목적하는 바와 같은 제제 또는 유체의 점도를 증가시키는데 충분한 량을 함유한다.

본 발명의 증점제는 (1) 펜던트 소수성 그룹을 갖는 수용성 중합체 및 (2) 수용성, 분산성 계면 활성제를 함유한다. 중합체의 소수성 그룹은 증점제가 수중에서 용액을 형성할 수 있도록 계면활성제에 의해 용매화된다.

본 발명의 수용성 중합체는 물과 혼합될 경우 열 역학적으로 안정한 혼합물을 형성하는 중합체이다. 이들 혼합물은 자발적으로 형성되며, 순수한 용액을 포함하는데 이때 각각의 중합체 분자는 미셀 또는 콜로이드성 용액으로 분산되며, 여기에서 중합체 분자는 다소 응집되는데 이러한 응집물은 콜로이드 입자 크기보다 작다.

수용성 중합체의 분자량은 0.1 중량%의 중합체를 함유하는 수성 매질이 중합체가 분해를 일으키기 없이 10,000sec⁻¹ 정도의 전단을 받을 수 있기에 충분한 정도로 낮다. 또한, 중합체는 0.5 중량부의 중합체를 100 중량부의 물에 용해할 경우 물의 브룩필드(Brook field) 점도가 적어도 2 센티포아즈(UL 어댑터가 장치된 Brook field LVT 점도계를 사용하여 6rpm 및 25°C에서 측정) 증가될 수 있는 분자량이다. 예를 들면, 중량 평균 분자량(Mw)이 5백만 이상인 고분자량을 갖는 중합체를 적합하게 사용할 수 있으나, 이러한 중합체는 높은 전단(예, 10,000sec⁻¹ 이상)을 받을 경우 열화되는 경향이 있다. 따라서, 이러한 중합체는 어떤 용도에 있어서는 덜 바람직하다. 바람직하게는, 본 발명에서 사용되는 수용성 중합체의 중량평균분자량(Mw)은 겔 투과 크로마토그래피로 측정하여 200,000 내지 5,000,000이며, 가장 바람직하게는 800,000 내지 2,500,000이다.

수용성 중합체의 펜던트 소수성 그룹은 다음 그룹중의 하나와 같은 소수성을 갖는 유기 그룹이다 : 탄소수 4 내지 20의 알킬 및 사이클로알킬과 같은 적어도 4개의 탄소를 갖는 지방족 탄화수소 그룹 ; 나프틸과 같은 다핵성 방향족 탄화수소그룹 ; 알킬이 1 이상의 탄소를 갖는 알킬아릴 ; 탄소수 4 이상의 할로알킬, 바람직하게는 퍼플루오로알킬 ; 알킬렌이 프로필렌 또는 고급 알킬렌이고 소수성 성분당 적어도 하나의 알킬렌 옥시단위를 갖는 폴리알킬렌 옥시 그룹이다. 수용성 중합체에서의 소수성 성분의 농도는 수분산성 계면 활성제를 함유하는 수성 매질의 점도를 증가시키기에 충분한 농도이다. 바람직하게는, 중합체내의 소수성 그룹의 농도는 1중량부의 중합체를 1중량부의 계면활성제를 함유하는 100중량부의 수성매질에 용해시킬 경우, 수성매질의 브룩필드 점도(상기에서 정의한 바와 같음)가 1중량%의 계면활성제 및 1중량%의 소수성 중합체가 함유된 수성매질의 2배이고 친수성 중합체에 소수성 그룹이 함유되지 않는 경우 외에는 소수성 중합체와 모든 면에서 동일하게 될 수 있는 농도이다. 예를 들면 1중량%의 계면 활성제 및 1중량 %의 폴리아크릴아미드(친수성 중합체)가 함유된 수용액의 브룩필드 점도가 10 cps인 경우, 1중량%의 동일한 계면활성제 및 1중량%의 적합한 소수성 폴리아크릴아미드, 예를 들면 폴리아크릴아미드에 상응하는 Mw를 갖는 아크릴아미드/도데실

아크릴레이트 공중합체를 함유하는 수용액을 적어도 20 cps의 브룩필드 점도를 갖게 될 것이다.

수용성 중합체의 예를 들면 수용성 에틸렌계 불포화 단량체와 소수성 에틸렌계 불포화 단량체와의 공중합체이며, 여기에서 소수성 단량체의 농도는 소수성 기에서 필수적으로 요하는 농도를 얻기에 충분한 농도이다. 바람직하게는, 수용성 중합체는 하나 이상의 수용성 단량체 98 내지 99.995몰%와 하나 이상의 소수성 단량체 0.005 내지 2몰%로 이루어진 공중합체이다. 수용성 중합체의 경우, 소수성 단량체의 바람직한량은 중합체의 분자량에 따라 변화할 수 있다. 예를 들면, 중량 평균 분자량이 거의 200,000인 수용성 중합체는 1 내지 2몰%의 소수성 단량체를 함유하는 것이 바람직하다. 이와 달리, 중량 평균 분자량 2,000,000인 수용성 중합체는 0.05 내지 0.25몰%의 소수성 단량체를 함유하는 것이 바람직하다.

적합한 수용성 단량체는 물에 용해할 경우 적어도 10중량%의 용액을 형성하기에 충분한 수용성이 있고 용이하게 부가 중합하여 수용성인 중합체를 형성하는 단량체이다. 수용성 단량체의 예를 들면 아크릴아미드, 메타아크릴아미드 및 푸마르아미드와 같은 에틸렌계 불포화 아미드 ; 이의 N-치환된 유도체, 즉 2-아크릴아미드-2-메틸프로판설폰산(AMPS), N-(디메틸 아미노메틸) 아크릴아미드, N-(트리메틸 암모늄에틸) 아크릴아미드 클로라이드 및 N-(트리메틸 암모늄 프로필) 메타아크릴아미드 클로라이드 ; 아크릴산, 메타아크릴산, 이타콘산 및 푸마르산과 같은 에틸렌계 불포화 카복실산이 있다. 또한 비닐 벤질트리메틸 암모늄 클로라이드와 같은 에틸렌계 불포화 4급 암모늄 화합물, 2-설포에틸 메타아크릴레이트와 같은 불포화 카복실산의 설포알킬 에스테르 ; 2-아미노 에틸메타아크릴레이트와 같은 불포화 카복실산의 아미노알킬 에스테르 ; 비닐피리딘 및 비닐 모르폴린과 같은 비닐아민, 디알릴디메틸 암모늄 클로라이드와 같은 디알릴 디아민 및 디알릴암모늄 화합물 ; 비닐 피롤리딘과 같은 비닐 헤테로사이클 아미드 ; 비닐 벤질설포네이트와 같은 비닐아릴 설포네이트 및 상기 단량체의 염을 들 수 있다. 상술한 수용성 모노머중 아크릴아미드 및 아크릴아미드와 아크릴산과의 혼합물이 바람직하다. 그러나, 아크릴아미드 및 아크릴아미드와 75몰%까지의 아크릴산과의 혼합물이 더욱 바람직하다. 가장 바람직하게는 수용성 단량체가 5 내지 50몰%, 특히 15 내지 30몰%의 아크릴산과 아크릴아미드와의 혼합물인 중합체이다.

적합한 소수성 단량체는 수불용성인 단량체 즉, 0.2 중량부 이하의 소수성 단량체가 100 중량부의 물에 용해될 수 있는 단량체이다. 소수성 모노머의 예를 들면 도데실 아크릴레이트, 도데실 메타아크릴레이트, 트리데실 아크릴레이트, 트데데실 메타아크릴레이트, 테트라데실아크릴레이트, 테트라데실 메타아크릴레이트, 옥타데실아크릴레이트, 옥타데실 메타아크릴레이트, 말레산 무수물의 에틸반 에스테르, 디에틸 말리레이트 및 아크릴산, 메타아크릴산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이타콘산 및 아코니트산과 같은 에틸렌계 불포화 카복실산과 탄소수 8 내지 20의 알칸올과의 반응에서 유도된 다른 알킬 에스테르와 같은 α , β -에틸렌계불포화 카복실산의 고급알킬에스테르 ; 노닐- α -페닐아크릴레이트, 노닐- α -페닐 메타아크릴레이트, 도데실- α -페닐아크릴레이트 및 도데실- α -페닐 메타아크릴레이트와 같은 에틸렌계 불포화 카복실산의 알킬아릴에스테르 ; N-옥타데실 아크릴아미드, N-옥타데실 메타아크릴아미드, N, N-디옥틸 아크릴아미드 및 이의 유사 유도체와 같은 N-알킬, 에틸렌계 불포화 아미드 ; 옥텐-1, 데센-1, 도데센-1 및 헥사데센-1과 같은 α -올레핀 ; 비닐 라우레이트 및 비닐 스테아레이트와 같은 적어도 탄소수 8의 알킬인 비닐 알킬레이트 ; 도데실 비닐 에테르 및 헥사데실 비닐 에테르와 같은 비닐알킬 에테르 ; N-비닐 라우르아미드 및 N-비닐 스테아르아미드와 같은 N-비닐아미드 ; 및 3급-부틸 스티렌과 같은 아르-알킬스티렌이 있다. 상술한 소수성 단량체중, 알킬 부분의 탄소수가 8 내지 20인 아크릴산 및 메타아크릴산의 알킬에스테르가 바람직하다. 알킬이 10 내지 20의 탄소를 갖는 알킬메타아크릴레이트가 더 바람직하고, 도데실 메타아크릴레이트가 가장 바람직하다.

소수성 기가 함유된 상술한 바와 같은 수용성 중합체는 수용성 단량체를 소수성 단량체와 통상적인 중합방법에 따라 공중합시켜 제조하는 것이 유리한데, 여기에서는 소수성 단량체 또는 소수성 단량체의 혼합물을 수용성 단량체 또는 수용성 단량체의 혼합물의 수용액에 격렬하게 교반하면서 가한다. 수용성 단량체 및 소수성 단량체가 중성 유기용매에 용해되는 경우, 수용성 중합체는 중성 유기용매가 중합 희석제로서 사용되는 목적인 모든 용액 중합방법에 의해 제조될 수 있다. 가장 유효한 수용성 중합체는 수용성 단량체 : 소수성 단량체의 몰비를 98 : 2 내지 99.995 : 0.005, 바람직하게는 99 : 1 내지 99.9 : 0.1로 하여 공중합체화 함으로써 제조된다.

수용성 단량체 및 소수성 단량체의 중합은 소수성 중합체에 사용되는 유화제 및 유리래디칼을 생성할 수 있는 중합 개시제가 함유된 수성매질 내에서 수행하는 것이 유리하다. 유화제는 대개의 경우, 소수성 단량체를 적절하게 분산시키고 균일한 조성을 갖는 공중합체를 얻는 데 필요하다. 임의로, 연쇄 전달제를 중합반응 혼합물에 함유시킬 수 있다. 따라서, 단량체를 기준하여 0.01 내지 0.1중량%의 개시제 및 0.1 내지 1중량%의 유화제를 사용하는 것이 바람직하다.

적합한 중합 개시제의 예를 들면 과황산칼륨, 과황산 암모늄 및 과황산 나트륨과 같은 무기 과황산염 ; 아조비스이소부티로니트릴 및 디메틸 아조이소 부티레이트와 같은 아조촉매 ; 벤질 퍼옥사이드, 3급-부틸퍼옥사이드, 디이소프로필 벤젠 하이드로퍼옥사이드 및 3급-부틸 하이드로퍼옥사이드와 같은 유기과산화물 화합물이 있다. 이들 개시제중, 유기 과산화물 및 아조화합물과 같은 오일-용해성 형태가 바람직하다.

적합한 유화제는 알킬설페이트 및 알킬과 아릴설페이트의 알카리 금속염과 같은 음이온시약(예 : 도데실 알킬 설페이트시네이트 및 나트륨도데실 벤젠 설페이트) ; 지방산 비누(예 : 나트륨 올레이트, 나트륨 스테아레이트 및 칼륨 올레이트) ; 설포화 지방알코올의 알카리 금속염(예 : 나트륨 도데실 설페이트) ; 에톡실화 알코올의 설페이트 ; 알킬포스페이트 에스테르(예 : 도데실 하이드로젠 포스페이트) ; 플루오로유화제(예 : 퍼플루오로알킬 설페이트) 등이 있다. 또한 알킬아민 하이드로클로라이드(예 : 도데실아민 하이드로클로라이드 및 트리데실아민 하이드로클로라이드) ; 4급 알킬 또는 아릴 암모늄 할라이드(예 : 도데실 트리메틸 암모늄 클로라이드) ; 에톡실화 지방아민과 같은 양이온성 유화제 및 문헌(McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, 1980 Annual.)에 기술되어 있는 기타의 유화제가 있다. 일반적으로, 수용성 중합체가 음이온성 또는 비이온성인 경우, 알칼리 금속알킬 설페이트와 같은 음이온성 유화제가 유화제로서 바람직하게

사용된다. 수용성 중합체가 양이온성인 경우, 도데실아민 하이드로클로라이드와 같은 양이온성 유화제가 사용되며, 수용성 중합체가 비이온 또는 음이온 또는 양이온성인 경우, 분자당 10개의 에틸렌옥시 단위를 갖는 노닐펜옥시 폴리에틸렌 글리콜과 같은 비이온성 유화제가 적합하게 사용된다.

수용성 중합체는 진공하에서 물을 제거하거나 공비증류함으로써 수성 매질로부터 용이하게 회수된다. 다른 방법으로, 이러한 중합체는 수성매질로부터 상분리가 일어날 수 있도록 메탄올 또는 무수 아세톤을 수용성 중합체에 가함으로써 분리할 수 있다. 이와 달리, 수용성 중합체가 함유된 수성매질을 그대로 사용할 수 있다.

아크릴아미드, 아크릴산 및 소수성 단량체의 수용성 중합체는 이들 3가지 단량체를 모두 공중합시키거나 또는 아크릴아미드를 소수성 단량체와 공중합시킨 후, 공중합체를 염기(예 : 수산화나트륨 및/또는 탄산나트륨)와 접촉 반응시킴으로써 공중합된 아크릴아미드의 일부를 가수분해하여 제조할 수 있다.

본 발명의 증점제의 제 2 성분으로서 적합하게 사용되는 계면활성제는 유효량의 상술한 수용성 중합체가 함유된 수성 매질내에서 분산되고, 상기 수용성 중합체가 함유된 수성 매질의 점도가 증가되도록 수용성 중합체와 혼합하기에 충분한 소수성기를 갖는 미셀 형성 계면활성제이다. 따라서, 이러한 계면활성제는 비이온성, 음이온성, 양이온성 또는 양(兩)성 이온의 계면활성제이며, 높은 전해질 농도에서 수화 형태로 잔류할 수 있는 능력이 있는 비이온성 계면활성제가 바람직하다. 바람직한 비이온성 계면활성제의 친수성-친유성 밸런스(HLB)는 2 내지 15, 가장 바람직하게는 5 내지 13이다. 계면활성제의 예를 들면 다음 일반식을 갖는 알킬 폴리에틸렌옥시 화합물과 같은 비이온성 계면활성제이다.



여기에서,

R은 탄소수 8 내지 18이며,

EO는 에틸렌옥시이고,

n은 1 내지 10이다.

비이온성 계면활성제의 예를 들면 에틸렌 옥사이드 또는 에틸렌옥사이드와 고급 알킬렌 옥사이드와의 혼합물과 페놀, 알콜, 카복실산 및 아민과 같은 활성의 하이드로젠 화합물과의 반응생성물(예, 알킬 펜옥시에틸렌옥시에탄올)이 있다.

R 및 n은 상기한 바와 같고, EO는 에틸렌옥시이며, X는 SO₃H 또는 CO₂H 또는 PO₃H인 다음 일반식 R-(EO)_n-X의 음이온성 치환 폴리에틸렌옥시 화합물 ; 칼륨 올레이트, 나트륨 라우레이트, 칼륨 스테아레이트, 칼륨 카프릴레이트, 나트륨 팔마테이트 등과 같은 장쇄 카복실레이트의 염 ; 나트륨 노닐벤젠 설포네이트 및 칼륨 도데실벤젠 설포네이트 같은 알칼리 금속 알킬벤젠 설포네이트 ; 나트륨 도데실설페이트 같은 알칼리 금속 알킬설페이트 및 나트륨 디핵실설포석시네이트와 나트륨 디옥틸 설페석시네이트 같은 알칼리 금속 디알킬설포석시네이트 아비트산 및 디하이드로아비트산 같은 수지산염 역시 적절하다.

도데실암모늄 하이드로클로라이드, 도데실트리메틸 4급 암모늄 클로라이드 등의 알킬암모늄 또는 4급 암모늄염 및 에톡실화 지방족아민 같은 양이온성 계면활성제 역시 적절하다. 그밖의 적절한 계면활성제는 맥커첸(McCutchen's)의 저서에 기술되어 있다. 또한 블래클리의 저서 319 내지 322 페이지에 기술된 올리고머성(oligomeric) 또는 중합성 계면활성제 역시 상기 언급한 계면활성제에 포함된다. 올리고머의 예로는 유니로알 케미칼사 제품인 "폴리웨트(polywet)"란 상표로 시판되는 관능화 올리고머의 암모늄 및 알칼리 금속염, 및 n-옥틸 머캡탄같은 연쇄 정지제(chain terminating agent) 존재하에 제조한, 분자량이 2000 미만인 아크릴산과 아크릴로 니트랄과의 공중합체가 있다. 중합성 계면활성제의 예로는 9- 및 10-(아크릴아미드) 스테아르산 등의 나트륨염이 있다. 상기한 계면활성제 중, 비이온성 형태는 에톡실화 알킬페놀이 바람직하며, 에톡실화 지방족 알콜이 가장 바람직하다. 그러나, 수용성 중합체가 양이온성인 경우, 양이온성 또는 비이온성 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하다. 수용성 중합체가 음이온성인 경우는 음이온성 또는 비이온성 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 증점제는 수용성 중합체 및 계면활성제를 수성매질중에서, 성분들이 수성매질 중에 균일하게 분포되도록 하는 조건하에 분산시켜 유리하게 제조한다. 또는 계면활성제를 수용성 중합체 제조에 사용되는 중합반응물에 가한 다음, 이를 중합조건하에서 반응시키는 것이 바람직하다. 이 경우, 계면활성제는 소수성 단량체를 수성중합 매질중에 유화시키고, 공중합체의 수성 용액의 점도를 증가시키는 역할을 한다. 수용성중합체 및 계면활성제의 상대 비율은 중요치 않으나, 수용성 중합체의 소수성 기와 계면활성제의 소수성 기와의 혼합이 최대화되는 비율을 적용하는 것이 바람직하다. 따라서, 계면활성제의 임계 미셀 농도 및 수용성 중합체 분자의 수 및 크기는 최소 두 분자의 수용성 중합체의 소수성 기가 계면활성제의 각 입자(미셀)의 소수성 기와 혼합될 수 있도록 연관되어야 한다. 통상, 계면활성제의 수용성 중합체에 대한 비는, 수용성 중합체만을 함유하는 용액 점도가 적어도 2배가 되도록 정한다. 바람직하게는 수용성 중합체의 계면활성제에 대한 중량비는 20 : 1 내지 0.5 : 1, 바람직하게는 10 : 1 내지 1 : 1이다.

증점된 수성 매질중 증점제량은 수성 매체점도를 원하는 만큼 증가시키기에 충분하여야 한다. 바람직하게는, 그러한 증점제량의 범위는 수성매질을 기준하여 0.025 내지 5중량 퍼센트, 가장 바람직하게는 0.5 내지 2.5 중량 퍼센트이다. 증점제외에 수성 매질은 염수, 프랙춰링 유체, 굴정어수, 페인트, 윤활제, 마찰감소제, 현탁제, 액체유동성 조절제, 수압 유체 등의 통상적인 여러 성분을 함유할 수 있다.

염수 및 각종 금속의 염을 함유하는 다른 수성매질이 특히 유익하다. 이러한 수성매질은 0.01 내지 20중량%의 알칼리금속 및 알칼리 토금속염을 함유하기도 한다.

예를 들면, 수성매질을 기준하여 약 5중량% 이하의 염화나트륨과 같은 일가무기염 및 1중량% 이하, 통상 0.0015 내지 0.5중량% 이하의 칼슘 및 마그네슘과 같은 다가 양이온의 염을 함유하는 수성 매질의 정도를 증가시키기 위해,

(1) 수용성 중합체로는 (a) 아크릴아미드 같은 수용성의 에틸렌계 불포화 카복사미드와 도데실 메타크릴레이트 같은 고급 알킬아크릴레이트 또는 메타크릴레이트와의 비이온성 공중합체 또는 (b) 나트륨 아크릴레이트와 고급 알킬아크릴레이트 또는 메타크릴레이트와의 음이온성 공중합체를 (2) 계면활성제로는 적당한 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하다. 이 수성매질 중의 정도 증가는 30° 내지 80°C에서 이루어진다. 여러 경우, 이러한 정도 증가는 80°C 보다 상당히 고온, 예를 들어 275°C 이상 온도에서 이루어진다. 10 내지 15중량 퍼센트의 일가염을 함유하며, 온도가 60° 내지 80°C인 수성 매질의 정도를 증가시키려면, 상기한 비이온성 또는 음이온성 공중합체 중의 하나인 HLB 치가 10 보다 큰 비이온성 계면활성제(예, 계면활성제 분자당 에틸렌옥시 10단위를 함유하는 폴리에틸렌 글리콜의 도데실 에테르)를 함께 사용하는 것이 바람직하다. 이에 반하여, 주위 온도에서 0.1 내지 0.5 중량퍼센트의 일가염을 함유하는 수성매질의 정도를 증가시키려면, 상기한 비이온성 또는 음이온성 공중합체 중 하나와, 계면활성제 분자당 2개의 에틸렌옥시기를 함유하는 폴리에틸렌글리콜의 도데실 에테르 같은 HLB 치가 10 미만인 비이온성 계면활성제를 함께 사용하는 것이 바람직하다. 1 내지 5중량 퍼센트의 다가 양이온 염(예, 칼슘 브로마이드, 염화칼슘 또는 황산마그네슘과 같은 염 형태의 칼슘 및/또는 마그네슘)을 함유하는 수성매질 정도를 증가시키려면, 상기한 비이온성 공중합체 중의 한가지와 비이온성 계면활성제 특히 HLB 치가 10보다 큰 계면활성제(예, 계면활성제 분자당 5개의 에틸렌옥시 그룹을 갖는 폴리에틸렌글리콜의 도데실 에테르)를 함께 사용하는 것이 바람직하다.

일반적으로, 적용형태 및 적용 조건에 따라 정도를 목적하는 대로 증가시키기 위해, 사용할 계면활성제 종류와 양이 결정된다. 낮은 HLB 치, 예를 들어 HLB 치가 4 내지 8인 비이온성 계면활성제는 비교적 염의 농도가 낮고, 온도가 그리 높지 않은 수성매질에서 사용하는 것이 유리하다. 한편 높은 HLB 치를 갖는, 예를 들어 HLB 치가 10 내지 14인 비이온성 계면활성제는, 염 농도가 비교적 높고 고온인 수성매질 중에서 사용하는 것이 유리하다. 더우기, 주어진 조건에서의 목적하는 정도증가는, 원하는 HLB치를 갖는 단일 계면활성제를 가하거나, 혼합하면 원하는 HLB를 제공하는 HLB 치가 다른 계면활성제 혼합물을 가해 이루어진다.

다음 실시예는 본 발명을 설명하며, 본 발명의 범위를 제한하지는 않는다. 달리 언급되지 않는 한 모든 부 및 퍼센트는 중량부, 중량퍼센트이다.

1. 일반적인 수용성 폴리머 제조법

295ml 용 시트레이트 용기에 10%의 나트륨 도데실 설페이트를 함유하는 25g의 수용액을 채운다. 고급 알킬메타크릴레이트 단량체를 용기에 가하여 수용액중에 분산시키고, 단량체가 유화될 때까지 진탕시킨다. 약 100ml의 탈이온화수를 교반하며 가하고, 수용성 모노머를 함유하는 수용액을 가한다. 킬레이트화제 및 아세트산 수용액을 가하고 이어서, 연쇄 전달제로서 이소프로필알콜을 가한다. 3급부틸알콜중의 아조비스이소부티로니트릴(중합개시제) 용액을 가하고, 총분량의 탈이온화수를 가해 용기의 총 내용물(반응 혼합물)을 250g으로 증가시킨다. 용기 내용물에서 진공의 교류 사이클(5 내지 10 사이클) 및 질소기체 세척에 의해 가스를 제거한다. 용기를 막고 엔드-오버-엔드(end-over-end) 장치를 사용하여 60°C 수욕에서 16시간 가열하여 모노머를 공중합시킨다. 중합에 이어 용기 내용물을 실온으로 냉각하고 중합체를 농후한 수용액으로써 수득한다.

비교를 위해, 고급 알킬 메타크릴레이트를 함유하지 않는, 수용성 단량체의 수용성 중합체를 전술 방법에 따라 제조하는데, 단 고급알킬 메타크릴레이트는 생략한다. 또한 저급알킬아크릴레이트를 함유하는 수용성중합체도 비교목적에 의해 유사방법으로 제조한다.

상기 언급한 수용성 중합체의 분자량은 그러한 중합체 수용액의 고유점도를 측정하여 다음 식에 의해 구한다.

$$[n] = (6.31 \times 10^{-5}) M_w^{0.8}$$

여기에서, $[n]$ 은 고유점도이며, M_w 는 중합체의 중량 평균 분자량이다.

II. 일반적인 증점제 제조법

전술한 대로 수득한 수용성 중합체의 수용액을 특정 비이온성 계면활성제와 혼합한다. 생성된 용액을 탈이온수로 희석하고, 방새 서서히 교반하여 본 발명의 2성분 증점제의 균질용액을 수득한다.

또는 특정비이온성 계면활성제를 나트륨도데실 설페이트 수용액과 함께 시트레이트 용기에 가해 전술한 중합 과정을 수행한다. 중합이 완결된 후 2성분-증점제-수용액을 시트레이트 용기로부터 회수한다.

[실시예 1]

몇가지 중합체(중합체 표기 A, C, F, G, H, I, K, Q, R, S, T, U, V, AA, CC, DD, EE 및 FF)를 표 1에 나타난 다른 중합 조성물을 사용해 전술한 방법에 따라 제조한다. 증점제를 전술한 두 방법중 하나의 방법으로 제조하고 다른 온도 조건하에서 염의 종류 및 농도를 달리하여 정도를 시험한다.

시험 결과는 표 II와 같다.

[표 I]

중합체	단량체, 중량 %			중 합 반응 물								
	AA _M	C _x MA	AA	NaDS (1) g	AAM (2) g	C _x MA(3) g	AA (4) g	VA-AA (5)g	IPA(6) g	AZO(7) g	C ₁₂ (EO) ₅ (8) g	DI H ₂ O (9) g
A	99.9	0.1(x=12)	0	25	49.95	0.0895	0	2.5	0	1.00	0	250g까지 충전
C	99.9	0.1(x=12)	0	25	49.95	0.0895	0	2.5	0	1.00	7.0	"
F	99.75	0.25(x=12)	0	25	49.88	0.2237	0	2.5	0	1.00	7.0	"
AA*	100	0	0	25	50	0	0	2.5	0	1.00	0	"
CC*	100	0	0	25	50	0	0	2.5	0	1.00	7.0	"
G	99.9	0.1(x=12)	0	25	49.95	0.0895	0	2.5	9.37	1.00	0	"
H	99.75	0.25(x=12)	0	25	49.88	0.2237	0	2.5	9.37	1.00	"	"
I	99.5	0.5(x=12)	0	25	49.75	0.447	0	2.5	9.37	1.00	"	"
DD*	100	0	0	25	50	0	0	2.5	9.37	1.00	"	"
K	99.5	0.5(x=12)	0	25	49.75	0.447	0	2.5	37.5	1.00	"	"
EE*	100	0	0	25	50	0	0	2.5	37.5	1.00	"	"
Q*	99.0	1.0(x=4)	0	25	49.5	0.5	0	2.5	0	1.00	"	"
R*	99.0	1.0(x=4)	0	25	49.5	0.5	0	2.5	9.37	1.00	"	"
S	99.9	0.1(x=8)	0	25	49.95	0.0697	0	2.5	0	1.00	"	"
T	99.9	0.1(x=8)	0	25	49.95	0.0697	0	2.5	9.37	1.00	"	"
U	79.9	0.1(x=12)	20	25	39.95	0.0895	10.14	2.5	0	1.00	"	"
V	49.9	0.1(x=12)	50	25	24.95	0.0895	25.34	2.5	0	1.00	"	"
FF*	80	0	20	25	40	0	10.14	2.5	0	1.00	"	"

* 소수성 기를 갖지 않는 대조 수용성 폴리머.

(1) NDS-10중량%의 나트륨 도데실 설페이트의 수용성(소수성 단량체 유화제).

(2) AAM-50중량%의 아크릴아미드 및 17ppm의 구리(II)이온 억제제의 수용액.

(3) C_xMA-알킬메타크릴레이트(여기에서, x는 알킬그룹내의 탄소수임).

C₁₂MA-도데실 메타크릴레이트,

C₈MA-2-에틸헥실 메타크릴레이트,

C₄MA-n-부틸메타크릴레이트,

(4) AA-50중량%의 아크릴산의 수용액.

(5) VA-AA-(카복시메틸아미노) 비스(에틸렌이트릴로) 테트라아세트산의 펜타나트륨염(Cu⁺⁺에 사용되는 킬레이트화제) 및 빙초산(pH 3.8 내지 4에서의 pH 조절제) 16중량%의 수용액.

(6) IPA-20중량%의 이소프로필알콜(연쇄 전달제)의 수용액.

(7) AZO-3급-부틸알콜 중의 아조비스 이소부티로니트릴의 1.25중량%의 용액

(8) C₁₂(EO)₅-5몰의 에틸렌옥사이드로 축합된 도데칸올(비이온성 계면활성제).

(9) DIH₂O-탈이온화수를 총 반응물의 중량이 250g이 될 때까지 중합반응물에 가한다.

[표 II]

제품번호	중 합 체 (1)		무첨가 개면활성제 (2)		첨 해 진 (3)		점 도 (4)	
	명 명	농도 wt. %	종 류	농도 wt. %	종 류	농도 wt. %	온도 C	cps
1	A	0.25	C ₁₂ (EO) ₈	0.25	무	—	25	12(#2)
2	"	"	"	"	NaCl	1	"	130"
3	"	"	"	"	"	2	"	150"
C ₁ **	AA*	0.25	C ₁₂ (EO) ₈	0.25	무	—	25	10(#2)
C ₂ **	"	"	"	"	NaCl	3	"	12 "
4	A	0.25	C ₈ (EO) ₂ +C ₁₈ (EO) ₈	0.2+0.25	NaCl	—	35	10(#2)
5	"	"	"	"	"	1	"	29 "
6	"	"	"	"	"	3	"	34 "
7	A	0.25	C ₁₂ (EO) ₈	0.25	NaCl	1	30	105(#2)
8	"	"	"	"	"	"	40	80 "
9	"	"	"	"	"	"	50	80 "
10	"	"	"	"	"	"	60	300 "
11	"	"	"	"	"	"	70	500 "
C ₃ **	AA*	0.25	C ₁₂ (EO) ₈	0.25	NaCl	1	35	12.0(#2)
C ₄ **	"	"	"	"	"	"	50	8 "
C ₅ **	"	"	"	"	"	"	60	6 "
C ₆ **	"	"	"	"	"	"	70	5 "
12	G	0.5	C ₁₂ (EO) ₈	0.25	무	—	25	4(UL)
13	"	"	"	"	NaCl	1	"	18 "

14	G	0.5	C ₁₂ (EO) ₅	0.5	NaCl	3	25	36(UL)
15	"	"	"	"	"	5	"	44 "
16	H	0.5	C ₁₂ (EO) ₅	0.25	≠	—	25	4.4(UL)
17	"	"	"	"	NaCl	2	"	730 "
18	"	"	"	"	"	5	"	710 "
19	H	1	C ₁₂ (EO) ₅	0.25	NaCl	1	25	1018 (UL)
20	"	"	"	"	"	5	"	982 "
C ₇ **	DD*	0.5	C ₁₃ (EO) ₂	0.25	≠	—	25	3.9(UL)
C ₈ **	"	"	"	"	NaCl	1	"	4.2 "
C ₉ **	"	"	"	"	"	2	"	4.3 "
C ₁₀ **	"	"	"	"	"	5	"	4.8 "
C ₁₁ **	"	1	"	"	≠	"	"	8.0 "
C ₁₂ **	"	"	"	"	NaCl	5	"	8.6 "
21	I	0.5	C ₁₆ (EO) ₂	0.25	NaCl	2	23	700(#2)
22	"	"	"	"	"	"	40	500 "
23	"	"	"	"	"	"	50	380 "
24	"	"	"	"	"	"	60	330 "
25	I	0.5	C ₁₇ (EO) ₂	0.25	NaCl	3	23	720(#2)
26	"	"	"	"	"	"	40	820 "
27	"	"	"	"	"	"	65	900 "
28	"	"	"	"	"	"	70	790 "
C ₁₇ **	DD*	0.5	C ₁₈ (EO) ₂	0.25	NaCl	3	23	4.5(UL)
C ₁₈ **	"	"	"	"	"	"	70	2.2 "
29**	Q*	0.2	C ₁₂ (EO) ₂	0.08	NaCl	1	25	5.6(UL)
30**	"	"	"	"	"	5	"	6.3 "
31**	R*	0.5	C ₁₂ (EO) ₂	0.2	≠	—	25	4.5(UL)
32**	"	"	"	"	NaCl	1	"	4.9 "
33*	"	"	"	"	"	5	"	4.7 "
34	S	0.2	C ₁₈ (EO) ₂	0.08	NaCl	1	25	8.1(UL)
35	"	"	"	"	"	5	"	12.5 "
36**	T	0.5	C ₁₂ (EO) ₂	0.2	NaCl	1	25	5.2(UL)
37**	"	"	"	"	"	5	"	"

38**	K	2	干	25	干	—	23	24(#2)
39	"	"	C ₁₇ (EO) ₁	0.2	"	—	"	40"
40	"	"	"	0.5	"	—	"	280"
41	"	1	"	0.5	"	—	"	80"
42	"	"	"	1.0	"	—	"	680"
43	"	1.5	"	0.5	"	—	"	120"
44	"	"	"	1.0	"	—	"	2240"
C ₁₆ **	EF*	2	干	—	干	—	25	3-5 (#2)
C ₁₈ **	"	"	C ₁₂ (EO) ₁	0.2	"	—	"	5"
C ₁₇ **	"	"	"	1.0	"	—	"	6.5"
45	C	0.5	干	—	干	—	23	37.5(UL)
46	"	"	"	—	KCl	1	"	157.5"
47	"	"	"	—	"	2	"	200"
48	"	0.25	"	—	干	—	"	20"
49	"	"	"	—	KCl	1	"	35"
50	"	"	"	—	"	2	"	" "
51	F	0.5	干	—	干	—	23	37.5(UL)
52	"	"	"	—	KCl	1	"	1675"
53	"	"	"	—	"	2	"	2150"
54	"	0.25	"	—	干	—	"	25"
55	"	"	"	—	KCl	1	"	200"
56	"	"	"	—	"	2	"	250"
C ₁₈ **	UC*	0.5	干	—	干	—	23	19.5(UL)
C ₁₆ **	"	"	"	—	KCl	2	"	23.5"
C ₂₀ **	"	0.25	"	—	干	—	"	6.0"
C ₁₇ **	"	"	"	—	KCl	2	"	7.0"
57	F	1	干	—	干	—	22	200(#2)
58	"	"	"	—	CaCl ₂	2	"	>5000"
59	"	0.5	"	—	"	1	"	1100"
60	"	0.25	"	—	"	0.5	"	75"
61	"	"	"	—	"	5	"	200"
62	"	"	"	—	"	10	"	495"
63	"	0.125	"	—	"	5	"	30"
64	F	0.5	干	—	MgSO ₄	1	22	750 (#2)
65	"	0.25	"	—	"	"	"	75"

66	F	0.25	주	—	MgSO ₄	5	22	162 (#2)
67	"	"	"	—	"	10	"	1850 "
C ₂₂ **	CC*	0.5	주	—	CaCl ₂	1	22	30 "
C ₂₃ **	"	0.25	"	—	"	5	"	10 "
C ₂₄ **	"	"	"	—	"	10	"	" "
C ₂₅ **	"	0.5	"	—	MgSO ₄	2	"	" "
C ₂₆ **	"	"	"	—	"	10	"	" "
68	U	0.125	C ₁₂ (EO) ₅	0.0625	주	—	25	610 (#2, pH 7.5)
69	"	"	"	"	KCl	2	"	900 "
70	"	"	"	"	"	5	"	500 "
71	"	"	"	"	"	10	"	325 "
72	V	0.1	C ₁₂ (EO) ₅	0.05	주	—	25	660 (#2, pH 7.5)
73	"	"	"	"	KCl	3	"	900 "
74	"	"	"	"	"	5	"	625 "
75	"	"	"	"	"	10	"	400 "
76	"	0.0625	"	0.031	부	—	"	" "
77	"	"	"	"	KCl	1	"	48 "
C ₂₇ **	FF*	0.25	C ₁₂ (EO) ₅	0.125	주	—	25	1100 (#2, pH 7.5)
C ₂₈ **	"	"	"	"	KCl	2	"	30 "
C ₂₉ **	"	"	"	"	"	4	"	25 "
C ₃₀ **	"	"	"	"	"	10	"	25 "
C ₃₁ **	"	0.0625	"	0.031	부	—	"	250 "
C ₃₂ **	"	"	"	"	KCl	1	"	4 "

* : 소수성 기를 갖지 않거나 충분히 갖지 않는 대조수용성 중합체.

** : 본 발명의 실시예가 아님.

(1) 표 1에 명시된 바와 같은 명칭의 중합체, 총수용액을 기준으로 하여 중량%로 나타낸 중합체의 농도.

(2) 후첨가 계면 활성제란 의미는 계면 활성제를 중합반응 완료 후에 중합체의 수용액에 가한 것을 의미한다. C₁₂(EO)₅ : 5몰의 에틸렌옥사이드로 축합된 도데칸올(비이온성 계면 활성제), C₈(EO)₅ : 5몰의 에틸렌옥사이드로 축합된 옥탄올(비이온성 계면 활성제), C₁₈(EO)₅ : 5몰의 에틸렌옥사이드로 축합된 옥타데칸올(비이온성 계면 활성제), C₁₂(EO)₁ : 1몰의 에틸렌옥사이드로 축합된 도데칸올(비이온성 계면 활성제). 계면 활성제의 농도는 총수용액을 기준으로 한 중량 %이다.

(3) 총수용액을 기준으로 하여 중량 %로 나타낸 전해질(염)의 농도.

(4) 브룩필드 점도는 지시된 온도에서 브룩필드 LVT 점도계를 사용하여 측정하고, 괄호안에 표시한 UL어댑터 또는 6rpm으로 회전하는 #2스핀들을 사용하여 측정했다.

시료 번호 1 내지 6에서 나타난 바와 같이, 계면 활성제(C₁₂(EO)₅)를 소수성 기를 갖는 수용성 공중합체(AAM/C₁₂MA -99.9/0.1, 폴리머 A)에 가한 본 발명의 바람직한 증점제 수용액에 염화나트륨을 가하면 용액의 점도가 몇배 증가한다. 이와는 대조적으로 샘플 번호 C₁-C₂에서 나타난 바와 같이, 폴리 아크릴아미드(중합체 AA) 및 동일 계면활성제(C₁₂(EO)₅)의 수용액에 염화나트륨을 가해도, 점도가 증가하지 않는다. 마찬가지로, 샘플번호 7 내지 11에서 나타난 바와 같이, 샘플번호 1 내지 6에 사용한 증점제를 함유한 용액을 온도를 70°C로 올리면, 용액점도가 증가하는 반면, 샘플번호 C₃ 내지 C₆에서와 같이, 폴리 아크릴아미드 및 C₁₂(EO)₅-계면활성제를 함유하는 용액의 온도를 마찬가지로 올려도 용액 점도가 실제적으로는 감소한다.

샘플번호 12 내지 15에서 나타난 바와 같이, C₁₂(EO)₅ 계면활성제 및 샘플번호 1 내지 6의 공중합체(Mw=2.5 내지 3백만)보다 낮은 분자량(Mw=800,000)을 갖는 AAM/C₁₂MA 공중합체(중합체 G)의 수용액에 염화나트륨을 가하면 점도가 유사하게 증가한다. 샘플번호 16 내지 20은 C₁₂MA를 0.1에서 0.25(중합체 H)로 증가시키면 비교적 전해질 농도가 낮은 용액의 점도를 상당히 증가시킴을 보여준다. 이와는 대조적으로, 샘플번호 C₇ 내지 C₁₂는 C₁₂(EO)₅ 계면활성제 및 Mw 치가 800,000인 폴리 아크릴아미드

(중합체 DD) 수용액에 염을 가해도 정도가 증가되지 않음을 보여준다.

샘플번호 21 내지 28에서 나타난 바와 같이, AAM/C₁₂MA(99.5/0.5) 공중합체(중합체 I) 및 C₁₂(EO)₅ 계면활성제 수용액은 높은 염농도 하에서는 온도를 70°C까지 올려도 정도가 거의 원상태로 유지된다. 실제로, 그런 용액의 정도를 크게 감소시키지 않고 온도를 올리려면 염농도를 증가시켜야 한다. 이와는 대조적으로, 샘플번호 C₁₃ 내지 C₁₄에서 나타난 바와 같이, 폴리아크릴아미드(폴리머 DD) 및 C₁₂(EO)₅ 계면활성제 수용액의 온도를 높이면 정도가 감소된다.

샘플번호 29 내지 33에서 나타난 바와 같이, C₁₂(EO)₅ 계면활성제 및 AAM/C₄MA (99/1) 공중합체(중합체 Q 및 R)의 수용액에는 염을 가해도 정도가 크게 증가하지 않는다. 이는 C₁₂(EO)₅ 계면활성제의 소수성 도데실그룹과 AAM/C₄MA 공중합체(중합체 Q 및 R) 중의 부틸아크릴레이트의 부틸그룹 사이에 강력한 결합이 이루어지지 않기 때문이다. 이와는 대조적으로, 샘플번호 34 내지 35에서 나타난 바와 같이, C₁₂(EO)₅ 계면활성제 및 Mw가 2,500,000 내지 3,500,000인 AAM/C₈MA 공중합체(중합체 S)의 수용액에 염을 가하면 정도가 증가한다.

AAM/C₈MA 공중합체가 불과 0.1몰 퍼센트의 옥틸 메타크릴레이트(C₈MA)를 함유하며 Mw가 800,000(폴리머 T)인 유사용액(샘플번호 36 내지 37)은 염을 가해도 정도가 증가하지 않는다. 이 데이터는 만일 AAM/C₈MA가 충분한 몰퍼센트의 C₈MA 및/또는 분자량이 높으면, C₈MA의 옥틸그룹 및 C₁₂(EO)₅의 도데실그룹 사이에 강력한 결합이 이루어지리라는 것을 나타낸다.

샘플번호 38 내지 44에서 나타난 바와 같이, Mw가 불과 200,000인 AAM/C₁₂MA (99.5/0.5) 공중합체(중합체 K)의 수용액에 소량의 C₁₂(EO)₁ 계면활성제를 가할 때 정도가 크게 증가한다. 따라서, 전해질 부재하에 정도가 상당히 높은 수용액을 제조할 수 있다. 반면에 샘플번호 C₁₅ 내지 C₁₇에서 나타난 바와 같이, 저 분자량 폴리아크릴아미드(Mw = 200,000)(중합체 EE)의 수용액을 C₁₂(EO)₁ 계면활성제와 혼합해도, 정도가 전혀 증가하지 않는다.

샘플번호 45 내지 56에서 나타난 바와 같이 AAM/C₁₂MA (99.9/0.1) 공중합체(중합체 C) 또는 AAM/C₁₂MA (99.75/0.25) 공중합체(중합체 F) 및 중합도중 존재하는 C₁₂(EO)₅ 계면활성제의 수용액에 염화칼륨을 가하면 정도가 증가한다. 따라서, 계면활성제를 중합전에 가할 수 있다. 반면에, 샘플번호 C₁₈ 내지 C₂₁에서 나타난 바와 같이, 폴리아크릴아미드 및 중합도중 존재하는 C₁₂(EO)₅ 계면활성제의 수용액에 염화칼륨을 가해도 정도가 증가하지 않는다.

샘플번호 57 내지 67에서 나타난 바와 같이, AAM/C₁₂MA (99.75/0.25) 공중합체(중합체 F) 및 중합도중 존재하는 C₁₂(EO)₅ 계면활성제의 수용액에 염화칼슘 또는 황산마그네슘 같은 2가 양이온을 가하면 정도가 크게 증가한다. 폴리아크릴아미드 및 C₁₂(EO)₅ 계면활성제의 수용액에 그러한 염을 가하면 정도가 증가하지 않는다(샘플번호 C₂₂ 내지 C₂₆).

샘플번호 68 내지 77에서 나타난 바와 같이 AAM/C₁₂MA/AA (49.9/0.1/50) 공중합체(중합체 U) 또는 AAM/C₁₂MA/AA (74.9/0.1/25) 공중합체(중합체 V) 및 C₁₂(EO)₅ 계면활성제의 수용액에 상당량의 염화칼륨을 가해도 정도가 일정하게 유지된다. 반면에, 샘플번호 C₂₇ 내지 C₃₂에서 나타난 바와 같이, AAM/AA(80/20) 공중합체(중합체 FF) 및 C₁₂(EO)₅ 계면활성제의 수용액은 염화칼륨을 가함으로써 정도가 거의 상실된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(정정) 펜던트 소수성 그룹을 갖는 수용성 중합체, 및 중합체의 소수성 그룹과 결합할 수 있는 소수성 그룹을 갖는 수분산성 계면활성제로 이루어지며, 여기에서 수용성 중합체와 계면활성제의 비율은 이들로 이루어진 증점제 조성물 0.5중량%를 함유하는 물의 정도가 주변 조건하에서 물의 정도의 적어도 2배가 되도록 하는, 수성액체용 증점제 조성물.

청구항 2

(정정) 수성 매질의 정도를 증가시키기 위해 충분한 양으로 수성매질중에 분산되어 존재하는 제 1 항의 증점제 조성물을 함유하는 수성매질로 이루어지는 증점된 수성조성물.

청구항 3

(정정) 제 2 항에 있어서, 추가로 증점된 수성 조성물의 정도를 증가시키기 위해 충분한 수용성 전해질 0.01 내지 20중량%를 함유하는 조성물.

청구항 4

(정정) 제 1 항에 있어서, 수용성 중합체가 수용성 단량체와 적어도 8개의 탄소원자를 갖는 소수성기를 함유하는 소수성 단량체와의 공중합체인 조성물.

청구항 5

(정정) 제 4 항에 있어서, 계면활성제가 알킬부분의 탄소수가 8 내지 20이고 중합체 분자당 약 1 내지 20개의 에틸렌 옥시그룹을 갖는, 알킬 폴리에틸렌옥시글리콜모노에테르 및 알킬 아릴 폴리에틸렌

옥시글리콜모노에테르 중에서 선택된 비이온성 계면활성제인 조성물.

청구항 6

(정정) 제 1 항에 있어서, 수용성 중합체는 40 내지 99.9몰%의 아크릴아미드, 0 내지 50몰%의 아크릴산 및 알킬 부분의 탄소수가 8 내지 12인 0.1 내지 10몰%의 알킬 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트로 이루어진 중량평균 분자량 800,000 내지 3,000,000인 공중합체이며, 계면활성제는 알킬부분의 탄소수가 8 내지 20이고 계면활성제 분자당 1 내지 12개의 에틸렌옥시 그룹을 갖는 알킬 폴리에틸렌 옥시글리콜모노에테르인 조성물.

청구항 7

(정정) 수성매질, 공중합체 0.01 내지 1중량% 및 모노에테르 0.0015 내지 0.5중량%의 양에 해당하는 제 6 항의 증점제 조성물, 및 0.01 내지 20중량%의 알칼리금속염 또는 알칼리토금속염으로 이루어지는 수성 조성물.

청구항 8

(정정) 제 1 항에 있어서, 중합체는 60 내지 99.9몰%의 아크릴아미드, 0 내지 30몰%의 아크릴산 및 0.1 내지 10중량%의 도데실 메타크릴레이트의 공중합체이며, 계면활성제는 모노에테르 분자당 1 내지 10개의 에틸렌옥시그룹을 갖는 도데실폴리에틸렌옥시글리콜모노에테르인 조성물.

청구항 9

(정정) 제 8 항에 있어서, 공중합체는 99 내지 99.9몰%의 아크릴아미드와 0.1 내지 1몰%의 도데실 메타크릴레이트와의 공중합체이며, 모노에테르는 분자당 5개의 에틸렌옥시그룹을 갖는 조성물.

청구항 10

(정정) 제 3 항에 있어서, 전해질이 수성 조성물을 기준하여 0.01 내지 15중량%의 양으로 존재하는 1가 또는 2가 금속의 염인 조성물.

청구항 11

(정정) 제1항에 있어서, 중합체의 중량평균 분자량은 200,000 내지 5,000,000의 범위이고, 0.01 내지 1중량%의 중합체 및 0.0015 내지 0.5중량%의 계면 활성제를 함유하는 조성물.

청구항 12

(정정) 제 2 항에 있어서, 0.025 내지 5중량%의 증점제 조성물을 함유하는 조성물.

청구항 13

(신설) 제 1 항에 있어서, 수용성 중합체가 수용성 에틸렌계 불포화 단량체와 탄소수 8 이상의 소수성 그룹을 함유하는 수불용성 에틸렌계 불포화 단량체와의 공중합체이며, 여기에서 수용성 단량체는 에틸렌계 불포화 아미드 또는 이의 N-치환된 유도체, 에틸렌계 불포화 카복실산, 또는 에틸렌계 불포화 4급 암모늄 화합물, 불포화 카복실산의 설포알킬 에스테르, 불포화 카복실산의 아미노알킬에스테르, 디알릴 아미드, 디알릴암모늄화합물 또는 비닐아릴설포네이트이고 : 수불용성단량체는 α , β -에틸렌계 불포화 카복실산의 고급 알킬 에스테르, 에틸렌계 불포화 카복실산의 알킬아릴에스테르, N-알킬에틸렌계 불포화아미드, 비닐 알킬 에테르 또는 아르-알킬스티렌이며 : 여기에서, 공중합체 대 계면활성제의 중량비는 20 : 1 내지 0.5 : 1이고, 수용성 무기염이 매질중에 존재하는 경우에 약 80°C 이하의 온도에서 점도를 증가시키는 양의 증점제를 함유하는 수성매질의 점도가 더 증가되도록 하는 양으로 수용성 무기염이 존재하는 조성물.

청구항 14

(신설) 제13항에 있어서, 중합체의 중량 평균 분자량이 200,000 내지 5,000,000인 조성물.

청구항 15

(신설) 제13항 또는 14항에 있어서, 수용성 중합체가 약 98 내지 약 99.995몰%의 하나 이상의 수용성 단량체와 0.005 내지 2몰%의 하나 이상의 소수성 단량체를 함유하는 조성물.

청구항 16

(신설) 제13항 또는 14항에 있어서, 계면활성제가 비이온성이고 그의 HLB치가 2 내지 15인 조성물.

청구항 17

(신설) 제13항 또는 14항에 있어서, 계면활성제가 일반식 $R_0(E_0)_n H$ (여기에서, R은 C_8-C_{18} 알킬이고, E_0 는 에틸렌옥시이며, n은 1 내지 10이다)의 알킬폴리에틸렌옥시화합물이고, 계면활성제의 HLB치가 5 내지 13인 조성물.

청구항 18

(신설) 제13항 또는 14항에 있어서, 계면활성제가 2 내지 15의 HLB치를 가지며, 에틸렌옥사이드 또는 에틸렌 옥사이드와 고급알킬렌옥사이드의 혼합물과 활성 하이드로젠 화합물과의 반응생성물인 조성물.

청구항 19

(신설) 제 1 항에 있어서, 수용성 중합체가 수용성 에틸렌계 불포화 단량체와 소수성 그룹을 갖는 수불용성 에틸렌계 불포화 단량체와의 공중합체이며, 여기에서 수용성 단량체가 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 푸마라미드, 2-아클릴아미드-2-메틸프로판설폰산, N-(디메틸아미노메틸) 아크릴아미드, N-(트리메틸암모늄메틸) 아크릴아미드클로라이드, N-(트리메틸암모늄프로필) 메타크릴아미드클로라이드, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 비닐벤질트리메틸암모늄클로라이드, 2-설포에틸 메타크릴레이트, 2-아미노에틸메타크릴레이트, 비닐피리딘, 비닐모르폴린, 디알릴디메틸암모늄클로라이드, 비닐피롤리돈, 또는 비닐벤질설포네이트의 염이고 ; 수불용성 단량체가 2-에틸헥실메타크릴레이트, 도데실아크릴레이트, 도데실메타크릴레이트, 트리데실아크릴레이트, 트리데실메타크릴레이트, 테트라데실아크릴레이트, 테트라데실메타크릴레이트, 옥타데실아크릴레이트, 옥타데실메타크릴레이트, 말레산 무수물의 에틸반에스테르, 디에틸말리에이트, 또는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이타콘산 및 아코니트산 중에서 선택된 에틸렌계 불포화카복실산과 탄소수 8 내지 20의 알칸올과의 반응으로부터 유도된 알킬에스테르, 또는 노닐- α -페닐 아크릴레이트, 노닐- α -페닐메타크릴레이트, 도데실- α -페닐아크릴레이트, 도데실- α -페닐메타크릴레이트, N-옥타-데실아크릴아미드, N-옥타데실메타크릴아미드, N, N-디옥틸아크릴아미드, 옥텐-1, 데센-1, 도데센-1, 헥사데센-1, 비닐라우레이트, 비닐 스테아레이트, 도데실 비닐 에테르, 헥사데실 비닐 에테르, N-비닐라우트아미드, N-비닐 스테아르아미드 또는 3급-부틸스티렌이며 ; 여기에서, 공중합체 대 계면활성제의 중량비는 20 : 1 내지 0.5 : 1이고, 금속의 수용성무기염이 매질중에 존재하는 경우에 약 80°C 이하의 온도에서 점도를 증가시키는 양의 증점제를 함유하는 수성매질의 점도가 더 증가되도록 하는 양, 즉, 매질을 기준하여 0.01 내지 20중량%의 양으로 금속의 수용성무기염이 존재하는 조성물.

청구항 20

(신설) 점도를 증가시키는 양의 제 1 항 내지 19항중 어느 하나에서 정의된 조성물을 함유하며, 여기에서 상기 조성물 중의 중합체와 계면활성제는 주변 조건하에서 상기 조성물 0.5중량%를 함유하는 물의 점도가 물의 점도의 적어도 2배가 되도록 하는 비율로 존재하는, 오일회수를 향상시키는데 유용한 유동성 조절제.

청구항 21

(신설) 제20항에서 정의된 유동성 조절제를 함유하는 수성 플루딩매질이 주입정으로 부터 지하층을 통해 생산정 쪽으로 이동되도록 가압함을 특징으로 하는 향상된 오일 회수 방법.

청구항 22

(신설) 점도를 증가시키는 양의 제 1 항 내지 19항중 어느 한 항의 조성물을 함유하는, 오일 회수에 유용한 프랙처링 유체(fracturing fluid).