



(12) PATENT

(19) NO

(11) 338746

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.  
C08F 283/04 (2006.01)

### Patentstyret

---

(21)	Søknadsnr	20090212	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2007.08.09 PCT/EP2007/58271
(22)	Inng.dag	2009.01.14	(85)	Videreføringsdag	2009.01.14
(24)	Løpedag	2007.08.09	(30)	Prioritet	2006.08.18, DE, 10 2006 038 809
(41)	Alm.tilgj	2009.03.26			
(45)	Meddelt	2016.10.17			
(73)	Innehaver	BASF Construction Polymers GmbH, Dr Albert-Frank-Strasse 32, DE-83308 TROSTBERG, Tyskland			
(72)	Oppfinner	Johann Plank, Gräfin-Adelheid-Strasse 9, DE-83008 TROSTBERG, Tyskland Gregor Keilhofer, Am Anger 19 A, DE-83342 TACHERTING, Tyskland Martin Matzinger, Lindach 33, DE-83308 TROSTBERG, Tyskland Roland Reichenbach-Klinke, Gmelchstrasse 28, DE-83278 TAUNSTEIN, Tyskland Christian Spindler, Otto-Dill-Strasse 33, DE-67061 LUDWIGSHAFEN, Tyskland			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge			

---

(54)	Benevnelse	<b>Anvendelse av polyamidbaserte kopolymerer</b>			
(56)	Anførte publikasjoner	WO 2004052960 A			
(57)	Sammendrag				

Oppfinnelsen vedrører anvendelsen av polyamidbaserte kopolymerer, inneholdende minst én podet sidekjede dannet fra etylenumettede forbindelser i byggekjemiske applikasjoner så vel som i undersøkelse, utvinning og komplettering av olje- og gassforekomster i undergrunnen og ved dype borehull. Det gis preferanse til anvendelse av forbindelser som inneholder hydrauliske bindemidler, spesielt som et vannretensjonsmiddel. Sementeringen av olje- og gassbrønner er av spesiell betydning. Typiske representanter for polyamidkomponenten er naturlige polyamider som kaseiner, gelatiner, kollagener og soyaprotein. Kopolymerene som anvendes i oppfinnelsen har typisk en molar masse på  $\overline{M}_n > 20\ 000$  g/mol, representanter som er vannopløselige og biodegraderbare er spesielt foretrukket

## Beskrivelse

Søknadsgjenstanden ifølge foreliggende oppfinnelse er den nye anvendelse av polyamidbaserte kopolymerer.

5

Vannløselige polymerer, fremstilt ved polymerisasjonen av etylenumettede monomerer, blir utstrakt anvendt som additiver for byggekjemiske anvendelser og i undersøkelse, utvinning og komplettering av olje- og gassforekomster i undergrunnen.

10

Anvendelse av polyamidsulfonater som flytmidler for hydrauliske bindemidler er kjent fra US 4,053,323 og US 3,936,408, spesielt ved sementering av brønner. Vannløselige kopolymerer basert på olefiniske sulfonsyrer og anvendelsen derav som vannretensjonsmidler for vandige byggematerialsystemer inneholdende mineralske bindemidler er beskrevet i WO 03/085013 A1. I DE 102 29 837 A1 er polymere vannretensjonsmidler for borefluider og sementoppslemminger basert på vinylinneholdende sulfonsyrer beskrevet. I henhold til US patent 4,654,085 blir polyakrylamid anvendt sammen med cellulose- og stivelse-eterer som et additiv for å forbedre stabiliteten til sementformuleringer. Videre blir vannløselige kopolymerer basert på akrylamidoalkylensulfonsyre, N-vinylamider, akrylamid og vinylfosfonsyre anvendt for å redusere vanntilstrømning under utvinningen av olje eller gass (jf. WO 03/033860 A2). Fra EP 0 427 107 A2 er anvendelsen av en vannløselig kopolymer bestående av etylenumettede sulfonsyrer og akrylamider som et reologisk additiv for borefluider kjent. Et ytterligere område anvendelig for vannløselige polymerer fremstilt ved polymerisasjonen av etylenumettede monomerer er separering av olje fra sand eller steinmasser inneholdende mineralolje, som er beskrevet i EP 0 095 730 A2. Anvendelsen av kopolymerer basert på hydrolysert akrylamid og sulfonsyrederivater som vannretensjonsmidler i sementoppslemminger fremkommer fra US patent 4,015,991.

25  
30

Vannretensjonsmidler blir anvendt for å redusere eller fullstendig forhindre vannutstrømning fra oppslemminger av organiske eller uorganiske bindemidler eller pigmenter. Vanntapet er normalt forårsaket av kapillærkrefter som kommer

fra porøs grunn. Vannretensjonsmidler kan enten binde vann som et resultat av deres kjemiske struktur eller kan fremme dannelsen av en tykk filterkake på grunnen. Vannretensjonsmidler blir anvendt for dette formål som akkurat beskrevet ovenfor, for eksempel i gips, flislim, fugemørtel, fyllmidler og selv-  
5 utjevne masse så vel som i dypboringsoppslemminger. Videre blir de blant annet også anvendt i vandige leiresuspensjoner, som for eksempel kan anvendes som borefluider. Flere forbindelser som har slike evner er kjent fra tidligere teknikk. For eksempel beskriver EP-A 1 090 889 blandinger av leire og guar som vannretensjonsmidler. DE-OS 195 43 304 og US 5,372,642 beskriver cellulose-  
10 derivater som vannretensjonsmidler og EP-A 116 671, EP-A 483 638 og EP-A 653 547 beskriver syntetiske polymerer som inneholder akrylamidsubstituerte sulfon-syrer som komonomeren.

Alle disse vannløselige polymerer kjent fra tidligere teknikk, som er fremstilt ved  
15 polymerisasjonen av etylenumettede monomerer, er generelt ikke bionedbrytbare. Disse forbindelser kan således akkumuleres i omgivelsen og bidra til forurensning av jord eller vann. Dette er spesielt relevant hvis sementoppslemminger for eksempel kommer i kontakt med drikkevann eller landbruksområder. Anvendelse av vannløselige polymerer i leteboring og produksjon av råolje eller naturgass til  
20 sjøs, dvs. i den såkalte offshoresonen, må spesielt også tas i betraktning i dette henseende. Disse polymerer blir her for eksempel anvendt som vannretensjonsmidler for sementsystemer ved konstruksjonen av boreplattformer og i brønnsementering. I det første tilfelle kan polymerene anvendt vaskes ut med sjøvann og i det sistnevnte tilfelle kan de føres fra sementoppslemmingen inn i  
25 vannbærende formasjonslag. I henhold til "Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic" (OSPAR Convention), bør derfor preferanse gis til biologisk nedbrytbare produkter i tilfellet anvendelse i et marint miljø.

30 Biologiske nedbrytbare polymere additiver for sementoppslemminger er allerede individuelt beskrevet i tidligere teknikk. For eksempel er modifiserte lignosulfonater kjent som bionedbrytbare flytmidler fra US 6,019,835. Den tidligere publiserte US søknad 2002/0005287 beskriver polyasparaginsyre som et bionedbrytbart

høyytelses flytmiddel. Vannløselige, bionedbrytbare polyamidbaserte kopolymerer og anvendelsen derav er kjent fra tysk publisert dokument DE 103 14 354 A1. Kopolymerene beskrevet deri har minst én podet sidekjede dannet fra aldehyder og svovelholdige syrer og eventuelt fra minst én forbindelse fra rekkene av

5 ketoner, aromatiske alkoholer, urinstoffderivater og amino-s-triaziner. Naturlige polyamider så som kaseiner, gelatiner og kollagener er angitt som foretrukne polyamidkomponenter. Kopolymerene beskrevet her blir anvendt spesielt som flytmidler eller vannretensjonsmidler for uorganiske bindemidler og pigmenter. Den

10 beskrevne vannretensjonsevnen skyldes overveiende synergistiske virkningsmåter av de beskrevne kopolymerer med modifiserte polysakkarider.

US 6,840,319 omhandler blant annet blandinger og bionedbrytbare additiver for kontroll av fluidtap ved sementering av undergrunnsformasjonszoner. Dette additiv er et kondensasjonsprodukt av gelatin, formaldehyd, natriumsulfitt og aceton, så

15 vel som en hydroksyetylcellulose substituert med etylenoksid.

Søknadsgjenstanden i US 6,681,856 er en metode for sementering av undergrunnszoner som anvender biologisk nedbrytbare dispergeringsmidler. De respektive dispergeringsmidler omfatter en polyamidbasert podet polymer inne-

20 holdende minst én sidekjede dannet fra aldehyd og svovelholdige syrer eller saltene derav.

Selv om disse vannløselige polymerer alle er biologisk nedbrytbare, har de imidlertid vanligvis den store ulempe at de ikke tillater så stor variasjon i den

25 kjemiske blandingen som polymerene dannet fra etylenumettede monomerer og deres anvendelsesomfang er derfor også meget begrenset hvis det for eksempel er endringer i temperatur eller trykk og/eller hvis det er fluktuasjoner i det vandige medium når det gjelder saltkonsentrasjonen. Siden flere forskjellige etylen-

30 umettede monomerer, hver med forskjellige funksjonelle grupper, er tilgjengelige kan en egnet polymer vanligvis bli "skreddersydd" for mange krav ved å variere monomerene.

Podete gelatinpolymerer er generelt kjent fra den europeiske patentsøknad EP 0 015 880. I henhold til denne publikasjon blir polymerene anvendt i mottagende elementer og virker derved spesielt som fargestoffbeisemiddel for fotografiske materialer. De beskrevne podete polymerer består av minst tre komponenter, som er vannløselige proteinholdige polymerer, en monomer som når den er homopolymerisert, gir en vannuløselig polymer og til slutt en monomer som omfatter en sulfonatgruppe og som gir en vannløselig polymer når den er homopolymerisert. Gelatin blir referert til som en typisk representant for de vannløselige, proteinholdige polymerer og akrylsyremonomerer blir nevnt som typisk representant for monomerene som gir en vannuløselig polymer.

Målet som danner basis for foreliggende oppfinnelse var å innføre nye anvendelsesområder for polyamidbaserte kopolymerer inneholdende minst én podet sidekjede dannet fra etylenumettede forbindelser.

Dette mål ble oppnådd ved å anvende disse kopolymerer for applikasjoner innenfor området byggekjemi så vel som ved undersøkelse, utvinning og komplettering av olje- og gassforekomster i undergrunnen.

I sammenheng med foreliggende oppfinnelse ble det overraskende funnet at disse kopolymerene ikke bare er egnet generelt for applikasjoner i området byggekjemi, men er spesielt egnet som vannretensjonsmidler spesielt i høytytelsesområdet. De har generelt bare en lite utpreget retarderende virkning og de utviser sine fordelaktige egenskaper selv under ekstreme forhold så som høye temperaturer, høye trykk og høye saltkonsentrasjoner. Dette var ikke forventet i denne utstrekning. Videre ble det fullstendig uventet funnet at avhengig av sammensetningen av den podete sidekjede, er de kjente kopolymerer også ekstremt egnet som et flytmiddel, et reologisk additiv, et retarderingsmiddel eller en vanntilstrømningsregulator. I motsetning til de tidligere kjente representanter er kopolymerene ifølge foreliggende oppfinnelse i tillegg bionedbrytbare innenfor deres uventede brede anvendelsesområde.

Av grunnene beskrevet ovenfor omfatter foreliggende oppfinnelse anvendelse av polyamidbaserte kopolymerer inneholdende minst én podet sidekjede dannet fra etylenumettede forbindelser som et additiv for blandinger inneholdende hydrauliske bindemidler i byggekjemiske applikasjoner så vel som i undersøkelse, utvinning og komplettering av olje- og gassforekomster i undergrunnen og ved dypboring. De polyamidbaserte kopolymerer blir anvendt som et additiv for blandinger inneholdende hydrauliske bindemidler og spesielt som et vannretensjonsmiddel. Også omfattet er anvendelsesvariantene ved undersøkelse, utvinning og komplettering av olje- og gassforekomster i undergrunnen, ved dypboring og tunnelkonstruksjon. En anvendelsesvariant hvor kopolymerene blir anvendt ved sementering av olje- og gassbrønner, spesielt i offshoresonen, skal betraktes som spesielt foretrukket.

I sammenheng med foreliggende oppfinnelse skal anvendelse av kopolymerer inneholdende polyamidkomponenten i andeler på 10 til 95 vekt%, fortrinnsvis 50 til 80 vekt% og inneholdende den etylenumettede komponent i andeler på 5 til 90 vekt%, fortrinnsvis 20 til 50 vekt%, betraktes som foretrukket.

Det har vist seg å være spesielt fordelaktig å anvende kopolymerer som inneholder som polyamidkomponenten, naturlige polyamider, spesielt i form av kaseiner, gelatiner, kollagener, benlim, blodalbuminer og soyaproteiner, syntetiske polyamider og her spesielt polyasparaginsyrer eller kopolymerer av asparaginsyre og glutaminsyre. Oppfinnelsen omfatter også polyamidkomponenter avledet fra ovennevnte polyamider ved oksidasjon, hydrolyse eller depolymerisasjon, for eksempel ved enzymatisk nedbrytning, så vel som hvilke som helst blandinger av de anførte representantene.

Anvendelse av kopolymerer som har vinylinneholdende forbindelser i deres O-, S-, P- og N-former som den etylenumettede komponent, blir også betraktet som foretrukket. Slike forbindelser er valgt fra rekken av vinyleter, akrylsyre, metakrylsyre, 2-etylakrylsyre, 2-propylakrylsyre, vinyleddiksyre, vinylfosfonsyre, kroton- og isokrotonsyre, maleinsyre, fumarsyre, itakonsyre, citrakonsyre så vel som amidene derav. Imidlertid er også styrener generelt egnet. Spesielt

foretrukket er de angitte forbindelser og deres ekvivalenter i sulfonert form, som representert, for eksempel ved vinyl-inneholdende sulfonsyrer. Spesielt foretrukket i dette henseende er 2-akrylamido-2-metylpropan sulfonsyre (AMPS), vinyl-sulfonsyre, metallylsulfonsyre og deres minst monovalente salter. I spesifikke tilfeller av anvendelse kan de angitte salter inneholde én fra rekken av  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  og/eller  $\text{Fe}^{2+}$  som kationet, og et karbonat, sulfat, hydroksid eller klorid som anionet.

Anvendelsen spesielt av kopolymerer fremstilt i henhold til en spesifikk metode har vist seg å være spesielt fordelaktig i sammenheng med foreliggende oppfinnelse:

Podopolymerisering ved temperaturer på mellom  $-10$  og  $250^\circ\text{C}$ , spesielt mellom  $0$  og  $100^\circ\text{C}$ , er derved foretrukket, som fortrinnsvis blir utført i hvert tilfelle i nærvær av et løsningsmiddel og spesielt i nærvær av et polart løsningsmiddel, så som vann eller dimetylsulfoksid.

Imidlertid tar oppfinnelsen også med i betraktning dannelsen av de podete polymerer ved hjelp av termisk behandling, så som for eksempel ved samtørking av polyamid og forbindelsen som skal podes.

Spesielt egnet er kopolymerer for hvilke vann eller andre polare løsningsmidler kan anvendes som løsningsmidlet for å bygge deres sidekjeder fra de individuelle byggeblokker ("poding fra"). Polymerer som har høyere molar masse kan oppnås hvis metoden blir utført vannfritt eller hvis vannet blir separert ved destillasjon under reaksjonen.

I tillegg til modifikasjonen av polyamidet i løsning, kan poding også finne sted i bulk. Polymerer som har en relativt stor molar masse blir også oppnådd med denne variant. Hvis forbindelsene som skal podes på polyamidet, er oppløselige i løsningsmidler som er dårlig blandbare med vann, kan de podete polymerer dannes ved grenseflatekondensering: For dette formål er for eksempel soya proteinisolat for det første oppløst i en vandig fase og forbindelsene som skal bli podet oppløses i en organisk fase. Ved kraftig blanding av de to faser (for

eksempel ved anvendelse av en Turax-rører), kan polykondensering skje ved grenseflaten mellom den vandige og organiske fasen.

5 Bortsett fra de muligheter som er beskrevet, kan kopolymerene også dannes under den termiske samtørking av en løsning. Spesielt er vann aktuelt her som løsningsmidlet. Tørkeprosessen finner best sted ved spraytørking eller trommeltørking.

10 Alle podingsreaksjoner bør utføres i et temperaturområde på mellom -10 °C og 250 °C. Hvis utført i løsning er et temperaturområde på mellom 0 °C og 130 °C foretrukket. Reaksjonene kan utføres både ved normalt trykk, så vel som ved et øket trykk.

15 Foreliggende oppfinnelse omfatter spesielt et anvendelsesalternativ hvor kopolymerer blir anvendt som ble produsert ved funksjonalisering av polyamid-komponenten med en dobbeltbinding. Reaksjonen finner derved sted med et maksimum på 10 vekt% av en anhydridforbindelse av maleinsyre- eller metakrylsyreanhydrid-typen eller en epoksidforbindelse av glycidyl metakrylat-typen og påfølgende polymerisering av den etylenumettede forbindelse ved den  
20 oppnådde dobbeltbinding. Det er også mulig å anvende kopolymerer som i tillegg har vært tverrbundet, som kan spesielt forekomme ved hjelp av multifunksjonelle etylenumettede forbindelser, så som for eksempel di- eller trimetakrylater.

25 Foreliggende oppfinnelse tar til slutt med i betraktning anvendelse av kopolymerer som har en molar masse  $\overline{M}_n > 5\,000$  g/mol, spesielt  $> 10\,000$  g/mol, fortrinnsvis  $> 20\,000$  g/mol og spesielt foretrukket  $> 50\,000$  g/mol. Som helhet betraktet er molekylvekten av kopolymerene anvendt ifølge oppfinnelsen imidlertid ikke gjenstand for noen begrensninger.

30 Til slutt vises det også til det faktum at kopolymerer som er vannløselige og/eller bionedbrytbare, er spesielt egnet for anvendelsesformålet ifølge oppfinnelsen, noe som kan være betydelig spesielt i oljefeltsområdet og i dette tilfellet spesielt i typiske offshoreapplikasjoner.

De følgende eksempler illustrerer fordelene ved foreliggende oppfinnelse.

## Eksempler

5

### 1. Fremstillingseksempler:

#### 1,1

169 g teknisk gelatin (Bloom 450) ble oppløst i 700 g vann mens det ble oppvarmet til 70 °C. pH-verdien ble regulert til 8,5 med NaOH. 1,4 g maleinsyreanhydrid ble deretter tilsatt i porsjoner i løpet av 60 minutter. pH-verdien ble derved holdt ved 8,5 ved samtidig tilsetning av NaOH. Med en gang alt maleinsyreanhydrid var tilsatt, ble ytterligere omrøring utført i 60 minutter ved 70 °C. Reaksjonsblandingen fikk deretter avkjøles til 60 °C og en løsning av 60 g AMPS i vandig NaOH ble tilsatt. pH-verdien ble regulert til 7,6 og skylning med N<sub>2</sub> ble utført i 60 minutter. Reaksjonen ble deretter initiert ved tilsetning av 0,2 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> og polymerisering ble utført totalt 90 minutter ved 60 °C. En klar økning i viskositet ble observert under reaksjonen. I en 15% løsning har kopolymeren oppnådd på denne måten en viskositet på 2000 cP (målt ved 60 °C) og et gelpunkt på 26 °C.

20

#### 1,2

Prosedyre i henhold til Eksempel 1,1, med 0,4 g en azo-forbindelse (Wako V 50) som anvendes som initiatoren.

I en 15% løsning har kopolymeren oppnådd på denne måten en viskositet på 112 cP (målt ved 60 °C) og et gelpunkt på 29 °C.

25

#### 1,3

Prosedyre i henhold til Eksempel 1,2, med benlim som anvendes istedenfor teknisk gelatin.

I en 15% løsning har kopolymeren oppnådd på denne måten en viskositet på 34 cP (målt ved 60 °C) og et gelpunkt på 10 °C

30

#### 1,4

67 g benlim ble oppløst i 270 g vann mens det ble oppvarmet til 70 °C. pH-verdien ble regulert til 8,5 med NaOH. 2,8 g maleinsyreanhydrid ble deretter tilsatt i porsjoner innenfor 60 minutter. pH-verdien ble derved holdt ved 8,5 ved samtidig tilsetning av NaOH. Med en gang alt maleinsyreanhydridet var tilsatt, ble

5 ytterligere omrøring utført i 60 minutter ved 70 °C. Reaksjonsblandingen fikk deretter avkjøles til 60 °C og en løsning av 50 g AMPS og 6 g *N,N*-dimetylakrylamid (DMAA) i vandig NaOH ble tilsatt. pH-verdien ble regulert til 7,6 og skylling med N<sub>2</sub> ble utført i 60 minutter. Reaksjonen ble deretter initiert ved tilsetning av 0,8 g Wako V50 og polymerisering ble utført totalt 90 minutter ved 60 °C. En klar

10 økning i viskositet ble observert under reaksjonen.

I en 15% løsning har kopolymeren oppnådd på denne måten en Brookfield viskositet på 22 000 cP (målt ved 60 °C).

### 1,5

15 93 g benlim ble oppløst i 380 g vann mens det ble oppvarmet til 70 °C. pH-verdien ble regulert til 8,5 med NaOH. 4,0 g maleinsyreanhydrid ble deretter tilsatt i porsjoner i løpet av 60 minutter. pH-verdien ble derved holdt ved 8,5 ved samtidig tilsetning av NaOH. Med en gang alt maleinsyreanhydridet var tilsatt, ble

20 ytterligere omrøring utført i 60 minutter ved 70 °C. Reaksjonsblandingen fikk deretter avkjøles til 60 °C og en løsning av 64 g AMPS, 19,6 g *N,N*-dimetylakrylamid (DMAA) og 2 g akrylsyre i vandig NaOH ble tilsatt. pH-verdien ble regulert til 7,6 og skylling med N<sub>2</sub> ble utført i 60 minutter. Reaksjonen ble deretter initiert ved tilsetning av 1,4 g tert.-butyl hydroperoksid og polymerisering ble utført totalt 90 minutter ved 60 °C. En klar økning i viskositet ble observert under reaksjonen.

25 I en 15% løsning har kopolymeren oppnådd på denne måten en Brookfield viskositet på 137 000 cP (målt ved 60 °C).

### 1,6

30 36 g benlim ble oppløst i 130 g vann mens det ble oppvarmet til 70 °C. pH-verdien ble regulert til 8,5 med 3 g 20 % NaOH. 1,5 g maleinsyreanhydrid ble deretter tilsatt i porsjoner i løpet av 60 minutter. pH-verdien ble derved holdt ved 8,5 ved samtidig tilsetning av 5 g 20 % NaOH. Med en gang alt maleinsyreanhydridet var tilsatt ble ytterligere omrøring utført i 120 minutter ved 70 °C. 23 g AMPS, 7 g *N,N*-

dimetylakrylamid (DMAA) og 0,7 g akrylsyre ble deretter tilsatt. Etterfølgende en ventetid på 15 minutter ble pH-verdien regulert til 7,6 med 23 g 20 % NaOH og skylning med N<sub>2</sub> ble utført i 60 minutter. Reaksjonen ble deretter initiert ved tilsetning av 1,2 g Wako V50 og polymerisering ble utført totalt 90 minutter ved 70 °C. En klar økning i viskositet ble observert under reaksjonen.

I en 15% løsning har kopolymeren oppnådd på denne måten en Brookfield viskositet på 160 cP (målt ved 60 °C).

### 1,7

Prosedyre i henhold til Eksempel 1,6, med 21,8 g AMPS, 6,6 g DMAA, 0,7 g akrylsyre og 1,4 g vinyltrimetoksysilan som anvendes som monomerblandingen. I en 15% løsning har kopolymeren oppnådd på denne måten en Brookfield viskositet på 4000 cP (målt ved 60 °C) og et gelpunkt på 26 °C.

### 1,8

Prosedyre i henhold til Eksempel 1,6, med 22,5 g AMPS, 6,9 g DMAA og 1,2 g vinylfosfonsyre som anvendes som monomerblandingen. I en 15% løsning har kopolymeren oppnådd på denne måten en Brookfield viskositet på 150 cP (målt ved 60 °C) og et gelpunkt på 23 °C.

### 1,9

Prosedyre i henhold til Eksempel 1,6, med 22 g AMPS, 6,7 g DMAA, 1 g vinylfosfonsyre og 0,7 g akrylsyre som anvendes som monomerblandingen. I en 15% løsning har kopolymeren oppnådd på denne måten en Brookfield viskositet på 200 cP (målt ved 60 °C) og et gelpunkt på 23 °C.

### 1,10

Prosedyre i henhold til Eksempel 1,9, med Ca(OH)<sub>2</sub> som anvendes istedenfor NaOH.

I en 15% løsning har kopolymeren oppnådd på denne måten en Brookfield viskositet på 190 cP (målt ved 60 °C) og et gelpunkt på 23 °C.

### 1,11

Prosedyre i henhold til Eksempel 1,9, med 0,1 g metylenbisakrylamid tilsatt som et tverrbindingsmiddel.

I en 15% løsnings har kopolymeren oppnådd på denne måten en Brookfield viskositet på 4300 cP (målt ved 60 °C).

5

### 1,12

36 g benlim ble oppløst i 130 g vann mens det ble oppvarmet til 70 °C. pH-verdien ble regulert til 8,5 med 3 g 20 % NaOH. 1,5 g maleinsyreanhydrid ble deretter tilsatt. pH-verdien ble derved holdt ved 8,5 ved samtidig tilsetning av 5 g 20 % NaOH. Omrøring ble deretter utført i 120 minutter ved 70 °C. I neste trinn ble 12 g AMPS, 7 g *N,N*-dimetylakrylamid (DMAA), 0,6 g vinylfosfonsyre og 0,3 g akrylsyre tilsatt. Etterfølgende en ventetid på 15 minutter ble pH-verdien regulert til 7,6 med 13 g 20 % NaOH og 7,3 g av en 1% vandig løsning av metylenbisakrylamid ble tilsatt. Reaksjonen ble deretter initiert ved tilsetning av 1,2 g Wako V50 og polymerisering ble utført totalt 90 minutter ved 70 °C. En klar økning i viskositet ble observert under reaksjonen. Hele reaksjonen ble utført i en inert gassatmosfære (N<sub>2</sub>).

15

I en 15% løsnings har kopolymeren oppnådd på denne måten en Brookfield viskositet på 700 cP (målt ved 60 °C) og et gelpunkt på 26 °C.

20

### 1,13

Prosedyre i henhold til Eksempel 1,12, med bare 8 g AMPS som anvendes. I en 15% løsnings har kopolymeren oppnådd på denne måten en Brookfield viskositet på 19 000 cP (målt ved 60 °C) og et gelpunkt på 28 °C.

25

## 2. Anvendelseseksempler

### 2.1

Reologien og fluidtapet ble bestemt ved 60°C i den følgende oppslemning med 2% basert på sementvekten ("bwoc") av de respektive additiver i henhold til API spesifikasjonen 10A:

30

700 g klasse H sement

266 g destillert vann

0,5 g tributylfosfat (anti-skummingsmiddel)

Additiv	Fann 35							Fluid- tap [ml]
	T [°C]	300	200	100	6	3	600	
Teknisk gelatin (sammenligning)	60	122	95	67	40	34	182	>1000 "blow out"
Eks. 1,1	60	75	49	24	2	2	146	48
Eks. 1,2	60	89	56	29	3	2	160	60
Eks. 1,3	60	76	48	23	3	2	138	32

- 5 Eksemplene viser at ifølge oppfinnelsen virker ikke kopolymerene bare som vannretensjonsmidler, men forbedrer også betydelig flyteegenskapene til oppslemningen.

## 2.2

- 10 Reologien og fluidtapet ble bestemt ved 88 °C i den følgende oppslemning med 1% basert på sementvekten av de respektive additiver i henhold til API spesifikasjonen 10A:  
700 g klasse H sement  
266 g destillert vann
- 15 0,5 g tributylfosfat (anti-skumningsmiddel)

Additiv	Fann 35							Fluid tap [ml]
	T [°C]	300	200	100	6	3	600	
Eks. 1,9	88	77	51	27	3	2	135	68
Eks. 1,10	88	21	14	7	1	1	40	60
Eks. 1,11	88	117	83	46	5	3	195	58
Eks. 1,12	88	83	58	32	3	2	144	52

Eks. 1,13	88	73	49	26	2	1	126	56
-----------	----	----	----	----	---	---	-----	----

Eksemplene viser at kopolymerene ifølge oppfinnelsen har en meget god virkning som et fluidtapadditiv selv ved høy temperaturer.

5 2,3

Kopolymeren fra fremstillingseksempel 1,5 ble testet som et fluidtapadditiv i de følgende borefluider i henhold til retningslinjene av API (API Recommended Practice 13B-1, 1.utgave, 1990, side 12 *et seq.*).

10 Sjøvannfluid: 350 g bentonittsuspensjon (4 vekt-%)  
 14 g sjøsalt i henhold til DIN 50900  
 14 g kopolymer

15 NaCl-fluid: 350 g bentonitt suspensjon 4 vekt-%  
 118,1 g NaCl  
 10,5 g kopolymer

Ved romtemperatur og et trykk på 100 psi ble et fluidtap på 5,2 ml funnet i sjøvannfluidet og et fluidtap på 3,8 ml i NaCl-fluidet.

20

Eksemplet viser at ifølge oppfinnelsen virker kopolymerene også som et fluidtapadditiv i borefluider.

3. Undersøkelse av biodegraderbarheten

25 Biodegraderbarheten til kopolymeren fra fremstillingseksempel 1,8 i sjøvann ble evaluert i henhold til OECD 306 (lukket flasketest). Etter 28 dager var 45 % av kopolymeren nedbrutt.

30

## PATENTKRAV

1. Anvendelse av polyamidbaserte kopolymerer inneholdende minst én podet sidekjede dannet fra etylenumettete forbindelser som et additiv for blandinger inneholdende hydrauliske bindemidler i byggekjemiske applikasjoner så vel som i undersøkelse, utvinning og komplettering av olje- og gassforekomster i undergrunnen og ved dypboring.
2. Anvendelse ifølge krav 1 som et vannretensjonsmiddel.
3. Anvendelse ifølge ett av kravene 1 eller 2 i sementeringen av olje- og gassbrønner, spesielt i offshoreområdet.
4. Anvendelse ifølge ett av kravene 1 til 3, hvori kopolymerene inneholder polyamidkomponenten i andeler på 10 til 95 vekt%, fortrinnsvis 50 til 80 vekt% og den etylenumettete komponent i andeler på 5 til 90 vekt%, fortrinnsvis 20 til 50 vekt%.
5. Anvendelse ifølge ett av kravene 1 til 4, hvori polyamidkomponenten er valgt fra rekken av naturlige polyamider, spesielt foretrukket kaseiner, gelatiner, kollagener, benlim, blodalbumin, soyaproteiner og nedbrytningsproduktene derav produsert ved oksidasjon, hydrolyse eller depolymerisasjon, syntetiske polyamider og nedbrytningsprodukter derav produsert ved oksidasjon, hydrolyse eller depolymerisasjon så vel som blandinger derav.
6. Anvendelse ifølge ett av kravene 1 til 5, hvori kopolymerene inneholder som den etylenumettete komponent, vinyl-inneholdende forbindelser i deres O-, S-, P- og N-former valgt fra rekken av vinyleter, akrylsyre, metakrylsyre, 2-etylakrylsyre, 2-propylakrylsyre, vinylleddiksyre, vinylfosfonsyre, kroton- og isokrotonsyre, maleinsyre, fumarsyre, itakonsyre, citrakonsyre så vel som deres amider og styrener og fortrinnsvis i sulfonert form så som vinyl-inneholdende sulfonsyre fra rekken av 2-akryl-

amido-2-metylpropan sulfonsyre (AMPS), vinylsulfonsyre, metallyl-sulfonsyre og deres minst monovalente salter.

- 5 7. Anvendelse ifølge krav 6, hvori saltene inneholder én fra rekken av  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  og/eller  $\text{Fe}^{2+}$  som kationet og et karbonat, sulfat, hydroksid eller klorid som anionet.
- 10 8. Anvendelse ifølge ett av kravene 1 til 7, hvori kopolymerene er produsert ved direkte podopolymerisering ved temperaturer på mellom  $-10$  og  $250$  °C, spesielt mellom  $0$  og  $100$  °C, i hvert tilfelle fortrinnsvis i nærvær av et løsningsmiddel og spesielt i nærvær av et polart løsningsmiddel så som vann eller dimetylsulfoksid.
- 15 9. Anvendelse ifølge ett av kravene 1 til 7, hvori kopolymerene er produsert ved funksjonalisering av polyamidkomponenten med en dobbeltbinding, fortrinnsvis ved omsetning med et maksimum på  $10$  vekt% av en anhydridforbindelse av maleinsyre- eller metakrylsyreanhydrid-typen eller en epoksidforbindelse av glycidylmetakrylat-typen og en påfølgende polymerisering av den etylenumettete forbindelse ved den oppnådde
- 20 dobbeltbindingen.
- 25 10. Anvendelse ifølge ett av kravene 1 til 9, hvori kopolymerene i tillegg er tverrbundet, spesielt ved hjelp av multifunksjonelle etylenumettete forbindelser, så som for eksempel di- eller trimetakrylater.
- 30 11. Anvendelse ifølge ett av kravene 1 til 10, hvori kopolymerene har en molar masse  $\overline{M}_n > 5\,000$  g/mol, spesielt  $> 10\,000$  g/mol, fortrinnsvis  $> 20\,000$  g/mol og spesielt foretrukket  $> 50\,000$  g/mol.
12. Anvendelse ifølge ett av kravene 1 til 11, hvori kopolymerene er vannoppløselige.

13. Anvendelse ifølge ett av kravene 1 til 12, hvori kopolymerene er bionedbrytbare.