[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C08J 3/03
//C08L1:08

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91101862.X

[45]授权公告日 1998 年 12 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1041313C

[22]申请日 91.3.25 [24]颁证日 98.10.3

[21]申请号 91101862.X

[30]优先权

[32]90.4.24 [33]US[31]513.539

[73]专利权人 菲利浦石油公司

地址 美国俄克拉何马州

[72]发明人 约翰·爱德华·霍斯特勒

马歇尔·D·毕晓普

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 孙 爱

[56]参考文献

EP256538A2	1988. 2.24	C08K3/36
US4726912	1988. 2.23	B01J13/00

审查员 44 01

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 水溶性聚合物悬浮液

[57]摘要

提供一种新的稳定水溶聚合物悬浮液和一种制备方法。这类组合物包含至少一种异链烷烃油介质、一种苯乙烯异戊二烯共聚物、一种水溶聚合物且最好与一些疏水性气相法制二氧化硅以适当的数量和条件进行混合。

权　利　要　求　书

1.一种稳定水溶聚合物悬浮液，该悬浮液包含至少一种 40 ~ 95 %（重量）的油、一种 0.2~10 %（重量）油溶性树脂和一种 3 ~ 60 %（重量）的水溶聚合物。

2.权利要求 1 所述的稳定水溶聚合物悬浮液，其中所述的水溶聚合物是羧甲基纤维素，其用量为 38 - 40 %（重量）；

所述的油溶性树脂是氢化的苯乙烯 - 异戊二烯嵌段共聚物，其用量为 2 - 2.5 %（重量）；

所述的油是异链烷烃油，其用量为 57 - 59 %（重量）。

3.权利要求 1 所述的稳定水溶聚合物悬浮液，该悬浮液还含二氧化硅。

4.权利要求 2 所述的稳定水溶聚合物悬浮液，其中油是一种选自十四烷、十六烷、十二烷、混合异链烷烃、混合 C_{13} - C_{14} 异链烷烃，C_{14} 异链烷烃和 C_{16} 异链烷烃的异链烷烃油。

5.权利要求 2 所述的稳定水溶聚合物悬浮液，其中油溶性树脂是氢化苯乙烯 - 异戊二烯嵌段共聚物。

6.权利要求 3 所述的稳定水溶聚合物悬浮液，其中二氧化硅是疏水性气相法制二氧化硅。

7.权利要求 2 所述的稳定水溶聚合物悬浮液，其中水溶聚合物为羧甲基纤维素（ CMC ）。

8.权利要求 2 所述的稳定水溶聚合物悬浮液，其中:

所述的二氧化硅的用量为 0.7 - 1 %（重量）；

所述的水溶聚合物的用量为 38 - 40 %（重量）；

所述的油溶树脂的用量为 2 - 2.5 %（重量）；

所述的油的用量为 57 - 59 %（重量）。

9.权利要求 7 所述的稳定水溶聚合 物悬浮液，其中二氧化硅是疏水性二氧化硅、水溶聚合物是羧甲纤维素（ CMC ）、油是一种异链烷烃油、油溶树脂量是一种氢化苯乙烯 - 异戊二烯嵌段共聚物。

10.一种制备稳定水溶聚合物悬浮液的方法，该方法包含下列按序进行的 步骤:

(a)将油溶树脂混合到油中;

(b)将二氧化硅混合到(a)的混合物中或混合到水溶聚合物中;

(c)将(b)组合物加入(a)中;

(d)将(c)的组合物加热适当一段时间;

(e)收集生成的悬浮液。

说　　明　　书

水溶性聚合物悬浮液

本发明涉及水溶性聚合物的稳定悬浮液的制备。

水溶性聚合物悬浮液通常用于油田钻井液和灌浆方面。

工业目标曾经、并且仍然是改进这类悬浮液的制造和使用方法，并改善其固有效率，所谓固有效率是指消除或明显减少非水溶性结块的生成。

在技术上已知人们作了很多努力来达到上述目标。这些努力采用了各种各样的方法和介质，它们包括亲有机物质的粘土、水、表面活性剂、脂肪酸和特制的具有控制的含水量的聚合物。尽管这些方法和／或组合物在单独使用和一起使用时都已改进了技术，但仍未达到提供一种理想的悬浮液这样一种最终目标，所谓理想的悬浮液是指易于制造、在很宽的温度范围内保持稳定并可使用的悬浮液。

本发明的总目的是提供一种优良的水溶性聚合物悬浮液。

本发明的另一目的是提供一种稳定的水溶性聚合物悬浮液。

本发明的再一个目标是提供可在很宽的温度范围内使用的水溶性聚合物悬浮液。

本发明的又一个目的是提供一种用于制造改进的稳定水溶性聚合物悬浮液组合物的方法。

本发明还有一个目的是提供一种比先有技术的方法更易实施的

方法。

按照本发明提供的稳定水溶性聚合物悬浮液包含一种油、一种油溶性树脂和一种水溶性聚合物。

在一较为适宜的实施方案中，组合物中还含有二氧化硅。

可用于本发明的实施的成分包括油、树脂、聚合物和二氧化硅。一般说来，本发明的实施包括将适量的适合的油，适合的树脂、适合的聚合物以及最好还加上适合的二氧化硅进行混合以形成本发明的新的组合物——种稳定的水溶性聚合物悬浮液。这样形成的新组合物一般不需要进行补充处理便可使用。由于本发明的悬浮液非常稳定，它可以制好后运送给用户直接使用，不需在现场制备。

可用于本发明实施的油是很广的，它包括所有烃油。这类油的例子有植物油、原油、柴油、煤油、戊烷、癸烷、豆油、玉米油等等。

然而，更适用于本发明目的的油是煤油、轻质柴油，燃料油、矿物油、柴油和异链烷烃，最佳的是异链烷烃。明显适用的异烷烃的例子包括（但不限于）：十四烷、十六烷、十二烷、混合异链烷烃、混合C_{13}－C_{14}异链烷烃、C_{14}异链烷烃和C_{16}异链烷烃。

一般，所有油溶性树脂均可用于本发明的实施。这些油溶性树脂的例子包括苯乙烯异戊二烯共聚物，苯乙烯乙烯或苯乙烯丙烯嵌段共聚物，苯乙烯异丁烯共聚物，苯乙烯丁二烯共聚物，聚丁烯，聚苯乙烯，聚乙烯一丙烯共聚物和类似化合物。

但是，更为适合的是嵌段共聚物，其例子有（但不限于）：苯

乙烯乙烯或苯乙烯丙烯嵌段共聚物，氢化的苯乙烯异戊二烯嵌段共聚物和苯乙烯丁二烯共聚物。尤以氢化的苯乙烯异戊二烯嵌段共聚物为宜，其例子有（但不限于）以下列商标出售的物质：“BARARESIN VIS”（Baroid公司的商标），“SHELLVIS 40”和“SHELLVIS 50”（均为Shell Chemical Compny的商标）。

所有水溶性聚合物均可用于本发明的实施。这种聚合物的例子以及制备和／或获得它们的方法在Bishop美国专利4，735，659，中公开，这里予以引用。（特别参阅第一栏的45行至第2栏的60行）尤为适用的是羧甲基纤维素（CMC）。

用于本发明的实施的二氧化硅一般包括气相法制二氧化硅，胶体二氧化硅和沉淀二氧化硅。但最好是气相法制二氧化硅，亲水性气相法制二氧化硅和疏水性气相法制二氧化硅。明显适用的是疏水性气相法制二氧化硅。这类二氧化硅的例子及其制备方法和其它与其使用有关的内容在 Bishop 美国专利 4,735,659 中公开，这里予以引用。（特别参阅第二栏 61 - 68 行）。

上述用于本发明的实施的成分的品种在下面表1中列出。

表 1

组合物组成[b]	范围(%)[a]	较好的(%)	最佳的(%)
油	40-95	55-60	57-59
树脂	0.2-10	1.8-5	2-2.5
水溶性聚合物	3-60	37-45	38-40
二氧化硅	0-10	0.5-1	0.7-1.0

[a] 表1中的所有重量均用重量百分比表示

[b] 表1中所示组合物组成的品种均为物理混合，无反应发生且产率保持１００%。

用于本发明的实施的反应条件如下：温度范围一般约为－１０℃至２００℃，，较好的约为０℃至１５０℃，最佳的约为６０℃至１７０℃。反应时间的范围很宽，一般约为０．０５小时至２００小时，较好的约为０．２５小时至２０小时，最好为约１小时至２小时。应注意，反应时间一般与反应温度成反比，即反应温度越低，所需的反应时间越长。

在一实施方案中，本发明的方法包括将一种适合的油引入适合的混合装置中，并将一种适合的树脂加到混合装置内的适合的油中，然后将由一树脂混合物在约６０℃至７０℃混合约３０－４５分钟，接着将一种含有大约９８％（重量）的水溶性聚合物混合物加到该油一树脂混合物中。然后可用技术上已知的任何方法收集本方法的含有一种稳定水溶性聚合物悬浮液的最终产物。尽管混合次序不是本发明的关键，但最好还是先加油后加聚合物。

还可视情在这些基本成分中加入抗氧化剂、表面活性剂、生物杀伤剂、甚至少量亲有机物质的粘土，熟悉本技术的人往往会这么做的。

本发明产品通常具有能使微粒物质悬浮的胶凝强度。另外，这种胶凝强度发展非常快或几乎是立即产生的，它属于技术上所称的ｆｌａｔｇｅｌ。这意味着，它与通常的凝胶不同，其胶凝强度保持恒定或仅随时间略为提高，它具有所希望的触性，表现为易于浇注。

本发明的产品主要是通过观察其脱水收缩，浇注点和在很宽的温度范围内的稳定性而试验的。脱水收缩可借助直尺或其它类似的

带刻度的装置来进行测量。测量时将直尺或带刻度的装置插入，通过此悬浮物的清液部分直至与将此部分和含有固体悬浮物的一层分隔开来的界面接触为止。清液层的厚度、即脱水收缩测定值，可直接从直尺或带刻度装置上确定。

下列实施例进一步说明本发明的各个方面。

发明组合物1

本实施例包含如下组分：

轻质异链烷烃油（1）	700g
油溶性树脂（2）	20g
水溶性聚合物（CMC）（3）	387g
	总共967g

（1）使用Phillips Petroleum Company的商标为“SOLTROL 145”（0.8g/ml）的产品。

（2）使用Baroid Corporation的商标为“BARARESIN VIS”的产品。

（3）使用Phillips Petroleum Company的商标为“DRISPAC REGULAR”的产品。

利用Ross混合器，定在5的旋钮位置，使油溶性树脂在剪切力的作用下进入轻质异链烷烃油中，直到温度达到140°F

（60℃）。然后关闭混合器，使混合物冷却到接近室温。接着继续进行剪切作用，直到所有油溶性树脂与油混合（目视观察）。然后将羧基甲基纤维素（CMC）混合到此混合物中去。

然后，将该样品分成三份，每份一品脱。将第一份振荡三天，以模拟运输，有很轻微的脱水凝缩现象发生，但未观察到沉淀。将第二份放置在－20°F（－29℃）冷冻室内直到温度稳定，未观察到脱水凝缩和沉淀，样品仍可浇注。将第三份放置在120°F（49℃）的烘箱中并静置6个月，观察到大约 3.175mm 的脱水凝缩，但未见严重的沉淀。

这证明获得了稳定水溶性聚合物悬浮液。尽管有脱水凝缩发生，但无沉淀物生成。本组合物比目前市场上能买到的水溶性聚合物悬浮液稳定。

发明组合物2

本组合物包含如下组分：

轻质异链烷烃油（1）	9845g
油溶性树脂（2）	351.6g
水溶性聚合物和二氧化硅（3）	6803.5g

（1）使用Phillips Petroleum Company的商标为“SOLTROL 170”的产品。

（2）使用Baroid Corporation的商标为“BARARES VIS”的产品。

（3）使用Phillips Petroleum

Company的商标为“DRISPAC PLUS”LIQUID的产品。它基本上是由撒有2％（重量）的疏水性气相法二氧化硅的CMC组成的。

将油溶性树脂加入到异链烷烃油中，在ROSS混合器中混合，直到混合物温度达到62℃（143.6°F）。然后将水溶性聚合物和二氧化硅的混合物加到油／树脂混合物中并充分混合。从混合物中取出三份一品脱样品。将这三份样品中的1号样品振动三天以模拟运输。六个月后未观察到脱水凝缩或沉淀。还将一部分1号样品在120°F（49℃）下加热老化6个月，未观察到脱水凝缩或沉淀。然后将温度提高到150°F（66℃），2个月后未观察到脱水凝缩和沉淀。将这三个样品中的2号样品放置在－20°F（－29℃）冷冻室内直至温度稳定，6个月的试验中未观察到脱水凝缩或沉淀且样品仍能浇注。将第三份样品静置在架子上6个月，未观察到脱水凝缩或沉淀。

这证明在本发明的基本组合物中添加二氧化硅使其性能有了改进，这种改进是符合需要和有用的。结果产生了一种比发明组合物1中所示的本发明的基本组合物更为稳定且具有更好性能的悬浮液。

发明组合物3

除不用二氧化硅外，此组合物与上述发明组合物2相同。也收集三份一品脱样品并使其在与上述发明组合物2相同的相应条件下进行试验。

在任一样品中都未观察到严重的沉淀。但在热老化，和／或持在架子上静置6个月后的样品中，观察到大约3.175mm，脱水凝缩。

这表明此组合物虽然稳定，但不及含有二氧化硅的组合物稳定。

发明组合物4

此组合物包含以下组分：

轻质异链烷烃油（1）	560g
油溶性绎脂（2）	20g
水溶性聚合物（3）	387g
二氧化硅	2%（重量）

（1）使用Phillips Petroleum Company的商标为“SOLTROL 170”的产品。

（2）使用Baroid Corporation的商标为“BARBARESIN VIS”的产品。

（3）使用Keleco Division，Merck and Company的商标为“KELZAN”的产品。这是一种黄原胶生物聚物合。该黄原胶聚合物预先撒有2%（重量）疏水性气相法制二氧化硅。

使轻质异链烷烃油与油溶性树脂在高剪切Ross混合器中共混直到所有预先撒有二氧化硅的树脂与油混合且温度稳定在62℃（143.6°F）。分出一份样品并放置在－20°F（－29

℃）冷冻室内以测定其浇注点，它可在－20° F（－29℃）下浇注并在6个月后仍能浇注。

取出另一份样品并在120° F（49℃）烘箱中放置6个月，未观察到脱水凝缩或沉淀。6个月后，将烘箱温度增至150° F（66℃），八个星期后未观察到脱水凝缩增加和沉淀。

这表明黄原胶性物聚合物的稳定的悬浮液可用本发明的方法和组分来制备。

发明组合物5

除了用聚丙烯酰胺替代黄原胶生物聚合物外，配方与发明组合物4中使用的相同。使样品在与发明组合物4相似的条件下进行试验。获得的结果与发明组合物4的相似。

本实施例进一步证明另一种水溶性聚合物可用于本发明的实施。

发明组合物6

除了用羧甲基羟乙基纤维素代替黄原胶生物聚合物外，配方与发明组合物4的相同。样品同样在与发明组合物4相似的条件下进行试验，得到相似的结果。

此实施例进一步证明所有水溶性聚合物均可用于本明的实施。

虽然为了说明已对本发明作了详细的描述，但不能认为本发明仅限于这些内容，本发明还包括在上述精神和范围内的所有变化和改进。