



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202409246 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 01 日

(21) 申請案號：112120112

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 05 月 30 日

(51) Int. Cl. :

*C09K8/487 (2006.01)**C04B24/26 (2006.01)**C08F216/06 (2006.01)**C08F2/06 (2006.01)**C08F8/12 (2006.01)**C04B103/46 (2006.01)*

(30) 優先權：2022/06/08 日本

2022-093127

(71) 申請人：日商電化股份有限公司 (日本) DENKA COMPANY LIMITED (JP)

日本

(72) 發明人：山下明宏 YAMASHITA, AKIHIRO (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 24 頁

(54) 名稱

聚乙烯醇系聚合物

(57) 摘要

本發明係一種聚乙烯醇系聚合物，其特徵在於：其係藉由使乙烯酯單體與三官能性單體之共聚物皂化而獲得者，且聚乙烯醇系聚合物之藉由 JIS K 6726：1994 所記載之方法測得之平均聚合度為 3000 ~ 6000，三官能性單體之不飽和性部位之平均反應數為 1.7 ~ 2.3。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚乙烯醇系聚合物

【中文】

本發明係一種聚乙烯醇系聚合物，其特徵在於：其係藉由使乙烯酯單體與三官能性單體之共聚物皂化而獲得者，且聚乙烯醇系聚合物之藉由 JIS K 6726：1994 所記載之方法測得之平均聚合度為 3000～6000，三官能性單體之不飽和性部位之平均反應數為 1.7～2.3。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚乙烯醇系聚合物

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種聚乙烯醇系聚合物、以及其用途及製造方法。

【先前技術】

【0002】

具有聚乙烯醇(PVA)骨架之聚合物(以下，於本說明書中，將該等統稱為「聚乙烯醇系聚合物」、「乙烯醇系聚合物」，或簡稱為「PVA」)作為具有親水性之合成樹脂而為人所知，不斷持續開發利用其特性之各種用途。

【0003】

作為該用途之一，可例舉於油井、氣井、地熱發電用蒸氣井等之固井時所使用之油井水泥中之添加劑。油井水泥以與水或其他添加劑混合而成之漿料狀之形態，填充於鋼管與坑井之間隙中用以固定並保護鋼管(套管)。因此，較佳為水泥漿之流動性較高以易於填充。此處，將所含有水分因注入時之高壓及地下熱而自水泥漿中喪失之現象通常稱為「流體損耗」(Fluid loss)。因流體損耗而導致水泥漿之流動性降低，產生固井不良及水泥硬化後之硬化不良。因此，於油井水泥之漿料中通常添加有流體損耗降低劑。

【0004】

作為此種流體損耗降低劑，提出有使用聚乙烯醇系聚合物作為主成

分，例如於專利文獻1及2中，記載有用於流體損耗降低劑之PVA。

【0005】

然而，近年來，尤其是葉岩氣坑井被開採得更深，故壓力及溫度之條件變得更嚴格。憑藉如上所述之先前之含PVA之流體損耗降低劑，仍未實現對於此種高溫高壓之嚴酷條件下注入之水泥漿所要求之流體損耗降低性能。具體而言，PVA系流體損耗降低劑於高溫下溶解，進而當於高壓條件下時，溶出至坑井，結果流體損耗降低效果下降。因此，對PVA系流體損耗降低劑要求高溫下之耐溶解性。進而即使打算增加先前之流體損耗降低劑之添加量，亦仍不能藉由增量來解決因水泥漿增黏所導致之流動性降低及成本提高之問題。

【0006】

對於上述課題，於專利文獻3中，揭示有一種油井水泥用添加劑，其含有乙烯醇系聚合物，該乙烯醇系聚合物為乙烯酯系單體與多官能性單體之共聚物之皂化物，皂化度為70~95莫耳%，且黏度平均聚合度為1000~10000。

【0007】

又，於專利文獻4中，揭示有一種聚乙烯醇系聚合物，其特徵在於：其係藉由使包含乙烯酯單體之均聚物、乙烯酯單體與除乙烯酯以外之單官能性單體之共聚物、乙烯酯單體與多官能性單體之共聚物、或乙烯酯單體、除乙烯酯以外之單官能性單體、及多官能性單體之共聚物皂化而獲得者，且聚乙烯醇系聚合物之0.4質量%水溶液於溫度25°C下利用動態光散射測定測得之粒度分佈之累積頻度50%的粒徑為50 nm以上。

[先前專利文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]國際公開第2007/146348號

[專利文獻2]日本專利特開2015-196733號公報

[專利文獻3]國際公開第2019/163490號

[專利文獻4]國際公開第2022/024792號

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0009】

然而，於先前之多官能性單體與乙烯酯單體之聚合反應中，一個新的問題已為人所知：於聚合中生成交聯物，於系統內產生不溶於溶劑之附著物。

[解決問題之技術手段]

【0010】

為了解決上述課題，於本發明中可提供下述。

【0011】

一種聚乙烯醇系聚合物，其特徵在於：

其係藉由使乙烯酯單體與三官能性單體之共聚物皂化而獲得者，且

聚乙烯醇系聚合物之藉由JIS K 6726：1994所記載之方法測得之平均聚合度為3000～6000，

三官能性單體之不飽和性部位之平均反應數為1.7～2.3。

【0012】

又，於一態樣中，上述聚乙烯醇系聚合物之聚合性不飽和性部位之

量相對於乙烯醇單元與乙酸乙烯酯單元之合計可為0.05~0.30 mol%。

又，於一態樣中，上述聚乙烯醇系聚合物之三官能性單體單元之量相對於乙烯醇單元與乙酸乙烯酯單元之合計可為0.05~0.30 mol%。

【0013】

又，於一態樣中，上述聚乙烯醇系聚合物之4%水溶液之黏度可為40~200 mPa.s，皂化度可為75~99 mol%。

【0014】

又，於一態樣中，上述聚乙烯醇系聚合物之1.0質量%水溶液之網眼45 μm過濾器通過率以固形物成分換算為95質量%以上，上述聚乙烯醇系聚合物之1.0質量%水溶液之孔徑0.45 μm膜濾器通過率以固形物成分換算可為5質量%以下。又，於一態樣中，關於上述聚乙烯醇系聚合物之粒度，粒度75 μm以下可為20質量%以下，粒度500 μm以上可為10質量%以下。

【0015】

又，於一態樣中，亦可提供一種包含上述聚乙烯醇系聚合物之油井水泥用添加劑。又，於一態樣中，亦可提供一種上述聚乙烯醇系聚合物之製造方法。該等態樣只要不矛盾，便可任意組合複數種。

[發明之效果]

【0016】

本發明之聚乙烯醇系聚合物於製造過程中可抑制不溶於溶劑之附著物之生成，且即使於嚴酷之高溫或高壓之環境下，亦呈現優異之流體損耗降低效果。

【實施方式】

【0017】

以下，對實施方式進行說明。再者，以下所說明之實施方式示出了本發明之實施方式之一例，藉此，本發明之範圍並未被狹窄地解釋。本說明書中之數值範圍只要無特別規定，則包含其上限值及下限值。本說明書中之聚合物(polymer)係指國際純粹與應用化學聯合會(IUPAC)高分子命名法委員會對聚合物之定義，即按照「聚合物分子係指相對分子質量較大之分子，且具有由相對分子質量較小之分子實質上或概念上所獲得之單元之多次重複而構成之結構」。

【0018】**<聚乙炔醇系聚合物之化學結構>**

本發明之聚乙炔醇系聚合物為藉由使乙炔酯單體與三官能性單體之共聚物、或乙炔酯單體、除乙炔酯以外之單官能性單體、及三官能性單體之共聚物皂化而獲得之聚合物(polymer)。本發明之聚乙炔醇系聚合物藉由具有與先前之PVA不同之高次之高分子結構，可於高溫下維持膨潤狀態。關於具有此種高分子結構，如下所述，可根據藉由JIS K 6726：1994所記載之方法測得之平均聚合度為3000～6000，且三官能性單體之不飽和性部位之平均反應數為1.7～2.3而確認。

【0019】**<聚乙炔醇系聚合物之原料成分>**

作為上述之乙炔酯單體，例如可為乙酸乙炔酯、丙酸乙炔酯、丁酸乙炔酯、戊酸乙炔酯、癸酸乙炔酯、月桂酸乙炔酯、硬脂酸乙炔酯、苯甲酸乙炔酯、新戊酸乙炔酯等，亦可使用該等之混合物。就聚合之容易度之觀點而言，較佳為乙酸乙炔酯。

【0020】

作為可與乙烯酯單體共聚之三官能性單體，可使用於分子內具有三個聚合性不飽和鍵之化合物。作為此種化合物，例如可例舉以下。甘油三烯丙基醚、三羥甲基丙烷三烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚等三烯丙基醚化合物。三烯丙基胺等含有三個烯丙基胺基之化合物。異氰尿酸三烯丙酯、磷酸三烯丙酯等含有三個烯丙基之化合物。甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、異三聚氰酸三(甲基)丙烯酸酯等具有三個(甲基)丙烯酸之化合物。三乙烯苯等三官能性芳香族單體。

【0021】

又，作為可與乙烯酯單體共聚之單官能性單體(即，除乙烯酯以外之單官能性單體)，例如可例舉以下化合物。乙烯、丙烯等 α -烯烴單體。(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等(甲基)丙烯酸烷基酯單體。(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺等不飽和醯胺單體。(甲基)丙烯酸、丁烯酸、順丁烯二酸、亞甲基丁二酸、反丁烯二酸等不飽和羧酸單體。不飽和羧酸之烷基(甲基、乙基、丙基等)酯單體。順丁烯二酸酐等不飽和羧酸酐。不飽和羧酸之鈉、鉀、銨等鹽。2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸等含磺酸基之單體或其鹽。烷基乙烯基醚單體。

【0022】

就與乙烯酯單體之反應性、及於皂化反應時不易分解之觀點而言，作為可與乙烯酯單體共聚之單體，較佳為於分子內具有羰基或醯胺基之化合物，進而更佳為不易被鹼分解之化合物。於較佳之實施方式中，藉由使

乙烯酯單體與三官能性單體之共聚物皂化而獲得PVA，由該三個官能基形成交聯結構，故有獲得於高溫下之耐熔解性之效果。作為此種三官能性單體，較佳為具有環結構之化合物，更佳為具有雜環結構之化合物，特佳為異氰尿酸三烯丙酯(TAIC)。

【0023】

<平均聚合度>

本聚乙烯醇系聚合物之藉由JIS K 6726：1994「3.7平均聚合度」所記載之方法測得之平均聚合度可為3000～6000，較佳為可為3000～5500，更佳為可為3000～5000。

【0024】

<平均反應數之計算方法>

本聚乙烯醇系聚合物中之三官能性單體之不飽和性部位的平均反應數為1.7～2.3之範圍，較佳為可為1.7～2.2之範圍，更佳為可為1.7～2.1之範圍。該平均反應數可使用於重水或氘化二甲基亞砷溶劑中進行之¹H-NMR或¹³C-NMR來計算。例如於使用NMR之情形時，按照以下順序算出共聚單體改性量及殘留不飽和量，據此可推導出該平均反應數。

【0025】

<共聚量>

關於在使乙烯酯單體與除此以外之單體共聚時之共聚量，相對於乙烯醇系聚合物中之源自乙烯醇單元之結構單元100 mol%，較佳為源自除乙烯酯以外之單體之結構單元為0.001～1.0 mol%，更佳為0.005～0.5 mol%，進而較佳為0.01～0.2 mol%。藉由將共聚量調整為此種範圍，提昇於高溫下之耐熔解性，且乙烯醇系聚合物未過度交聯，故就製造之觀點

而言亦較佳。

【0026】

又，本聚乙烯醇系聚合物之聚合性不飽和性部位之量相對於乙烯醇單元與乙酸乙烯酯單元之合計，較佳為0.05~0.30 mol%，更佳為0.10~0.30 mol%。又，本聚乙烯醇系聚合物之三官能性單體單元之量相對於乙烯醇單元與乙酸乙烯酯單元之合計，較佳為0.05~0.30 mol%，更佳為0.10~0.30 mol%。

【0027】

<共聚單體改性量>

PVA中之三官能性單體之共聚量(共聚單體改性量)可使用於重水或氘化二甲基亞砷溶劑中進行之¹H-NMR或¹³C-NMR、微量全氮分析裝置算出。例如於使用微量全氮分析裝置「TN-2100H」(日東精工Analytech公司製造)之情形時，可按照以下順序算出。

【0028】

取乙烯醇系聚合物之試樣置於石英板上，將其安放於自動晶舟控制器「ABC-210」(日東精工Analytech公司製造)並自動地插入電爐中，使其於氫/氧氣流中燃燒。藉由化學發光檢測器測定此時所產生之NO氣體。預先以標準溶液(N-吡啶/甲苯)製作校準曲線，根據該校準曲線來計算氮濃度。

【0029】

測定條件之例

反應管：ABC用雙管

電爐溫度

入口溫度：800°C、出口溫度：900°C

氣體流量：Ar：300 mL/min、O₂：300 mL/min、臭氧：300 mL/min

試樣量：約9~15 mg

【0030】

<殘留不飽和量之計算>

將聚乙烯醇系聚合物溶解於重水中，使用NMR(日本電子公司製造之「ECX-400」)，於測定溫度為80°C、累積次數為1024之條件下，獲得¹H-NMR光譜，鑑定結構。

【0031】

關於聚乙烯醇系聚合物中之不飽和量(莫耳%)，可以聚乙烯醇系聚合物之源自乙烯醇單元之主鏈之亞甲基與源自乙酸乙烯酯單元之主鏈之亞甲基(1.8~2.5 ppm)的峰之積分值為基準，根據源自不飽和之峰之積分值算出。具體而言，於¹H-NMR光譜中，當將源自乙烯醇單元之主鏈之亞甲基與源自乙酸乙烯酯單元之主鏈之亞甲基的積分值設為**b**，將源自包含三個不飽和鍵之三官能性單體之不飽和鍵來源之積分值設為**a**時(例如於異氰尿酸三烯丙酯之情形時，源自烯丙基之-CH=之6.3 ppm附近之峰)，考慮到碳上之質子數(亞甲基為2，源自烯丙基為1)，殘留不飽和量X(莫耳%)可計算為

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

【0032】

<三官能性單體之不飽和性部位之平均反應數之計算>

三官能性單體之不飽和性部位之平均反應數可根據乙烯醇系聚合物

之共聚單體之改性量及殘留不飽和量算出。具體而言，不飽和性部位之平均反應數 Z 可算出為

$$Z = -\{2/(\text{共聚單體改性量} * 2)\} * (\text{殘留不飽和量}) + 3。$$

【0033】

<皂化度>

於本說明書中，PVA之皂化度可藉由日本工業標準JIS K 6726：1994「3.5皂化度」所記載之方法測定。本聚乙烯醇系聚合物之皂化度較佳為75～99 mol%，更佳為77～97 mol%，進而較佳為79～95 mol%。

【0034】

<粒度分佈>

關於本PVA粒子之粒度分佈，可藉由在溫度25℃下對PVA之0.4質量%水溶液(稀水溶液)進行動態光散射測定來定量。PVA粒子之粒度分佈之累積頻度50%的粒徑較佳為50 nm以上，更佳為70～1000 nm之範圍。再者，累積頻度根據藉由動態光散射測定測得之散射強度分佈頻度而求出。

【0035】

稀水溶液中之PVA之平均粒徑可根據用途進行設定，例如較佳為60～2000 nm，更佳為70～1500 nm。再者，本說明書中之稀水溶液中之PVA之平均粒徑藉由對粒徑分佈進行累積量解析而求出，該粒徑分佈係藉由在溫度25℃下對PVA之0.4質量%水溶液進行動態光散射測定而獲得。

【0036】

於作為油井水泥用添加劑使用之情形時，若稀水溶液中之PVA平均粒徑為60 nm以上，則水泥漿中之PVA變得不易流出，提昇流體損耗降低性能，故較佳。若稀水溶液中之PVA平均粒徑為2000 nm以下，則就生產

性之觀點而言較佳。

【0037】

就硬化後之水泥之強度或PVA之製造之觀點而言，PVA粒子較佳為不含有過大之凝膠粒子。更具體而言，PVA之1.0質量%水溶液之300 mesh(網眼0.045 mm)過濾器通過率較佳為以固形物成分換算為95質量%以上，更佳為97~100質量%之範圍。

【0038】

此處，300 mesh之過濾器通過率可按照以下順序算出。將乾燥之PVA溶解於25°C之水中，獲得濃度1.0質量%之水溶液。藉由300 mesh(網眼0.045 mm)之過濾器過濾所獲得之PVA之水溶液100 mL，測定殘留於過濾器上之PVA之質量。根據測得之PVA殘渣之質量，算出透過了過濾器之PVA之比率。

【0039】

又，就耐溶解性之觀點而言，PVA粒子較佳為不易通過孔徑0.45 μm 之膜濾器之粒度分佈。更具體而言，PVA之1.0質量%水溶液之孔徑0.45 μm 膜濾器通過率較佳為以固形物成分換算為10質量%以下，更佳為0~5質量%之範圍。

【0040】

此處，0.45 μm 膜濾器之通過率可按照以下順序算出。使用0.45 μm 過濾器(ADVANTEC公司製造，材料：混合纖維素酯，孔徑：0.45 μm ，直徑為47 mm)將濃度調整至1.0質量%之PVA水溶液於減壓下(10 mmHg)過濾10分鐘。根據濾液中之固形物分量算出通過率。

【0041】

本聚乙烯醇系聚合物之粒度75 μm 以下(75 μm 篩下物)較佳為20質量%以下，更佳為18質量%以下。又，500 μm 以上(500 μm 篩上物)較佳為10質量%以下，更佳為5質量%以下。於更佳之實施方式中，該粒度75 μm 以下可為20質量%以下，且粒度500 μm 以上可為10質量%以下。

【0042】

<黏度>

於本說明書中，聚乙烯醇系聚合物之黏度可藉由JIS K 6726：1994「4.2黏度之測定」所記載之方法測定。就生產性提昇之觀點而言，該黏度較佳為40～200 mPa.s之範圍，更佳為50～160 mPa.s之範圍。

【0043】

<製造方法>

於本發明之實施方式中，於乙烯酯單體或其共聚物之聚合時，可使用如下所述般分兩階段聚合之方法。藉由如此分兩階段進行聚合，可獲得不溶於系統內之附著物變得不易殘餘之效果。即，首先向乙烯酯單體與三官能性單體之混合物中添加起始劑，於有機溶劑中進行第一聚合反應直至達到第一聚合率。第一聚合率例如可為5～60%之範圍，較佳為10～55%之範圍。

【0044】

於結束第一聚合反應後，另外添加有機溶劑(可為相同之有機溶劑，亦可為其他有機溶劑)，進而進行第二聚合反應直至達到第二聚合率。第二聚合率為高於第一聚合率之值，例如可為10～65%之範圍，較佳為15～60%之範圍。作為該有機溶劑，較佳為可使用醇。作為醇，例如可使用甲醇、乙醇、丁醇等，較佳為可使用甲醇。聚合物於有機溶劑溶液中之濃度

可任意設定，例如可為10質量%以上80質量%以下。

【0045】

於結束第二聚合反應後，將未反應之乙烯酯單體排出至聚合系統外，藉由任意之方法使所獲得之聚合物(聚乙烯酯等)之溶液皂化而可製備PVA。作為皂化方法之例，可例舉於聚合物之醇溶液中添加鹼性觸媒之方法。以下，對皂化順序之一例進行說明。

【0046】

作為對聚合物而言為溶劑之醇，例如可使用甲醇、乙醇、丁醇等，較佳為可使用甲醇。醇溶液中之聚合物之濃度可任意設定，例如可為10質量%以上80質量%以下。

【0047】

繼而，向上述溶液中添加鹼性觸媒，進行皂化反應。作為鹼性觸媒，例如可例舉氫氧化鈉、氫氧化鉀、甲醇鈉、乙醇鈉、甲醇鉀等鹼金屬之氫氧化物、醇化物等。該等之中，較佳為使用氫氧化鈉。鹼性觸媒之添加量並無特別限定，較佳為相對於聚合物設為1.0~100.0毫莫耳當量，更佳為5.0~30.0毫莫耳當量。皂化時之反應溫度並無特別限定，較佳為10~70℃，更佳為30~55℃。反應時間亦無特別限定，例如可為20分鐘以上~2小時。

【0048】

皂化度可根據PVA之用途適當地調整，例如可設為72~99 mol%，較佳為設為75~99 mol%。再者，於皂化反應後，亦可視需要進行用以去除乙酸鈉等雜質之洗淨步驟、及乾燥步驟。

【0049】

<油井水泥用添加劑>

於一實施方式中，可提供包含上述PVA之油井水泥用添加劑，可適宜於油井、氣井、地熱發電用蒸氣井等之固井時使用。

【0050】

於挖掘坑井時進行之固井為向挖掘之坑井與插入於其中之鋼管之間隙注入水泥之作業。作為固井方法，廣泛採用如下方法：將水泥與流體損耗添加劑等各種添加劑以乾燥狀態混合後，一面藉由高壓水進行漿化，一面進行泵注入。

【0051】

當使用PVA作為流體損耗降低劑時，可減少於固井期間自水泥漿中失去所含有之水分(即，降低流體損耗)，維持水泥漿之流動性。於流體損耗較大之情形時，水泥漿之流動性喪失，不易進行充分之固井。

【0052】

流體損耗之評價為由美國石油協會(API)所定義之油井水泥評價項目中之一個項目。於Recommended Practice for Testing Well Cements(固井水泥試驗之推薦實施規程), API Recommended Practice 10B-2, April 2013中記載有流體損耗之試驗方法。

【0053】

<油井用水泥組合物>

於一實施方式中，可提供含有油井水泥與上述油井水泥用添加劑之油井用水泥組合物。上述油井水泥只要是於油井、氣井、地熱發電用蒸氣井等之固井時所使用之水泥即可，並無特別限定。

【0054】

上述組合物之油井水泥用添加劑之含量較佳為0.01~10% bwoc，更佳為0.05~5% bwoc。藉由設為此種範圍，有效地降低流體損耗。再者，「bwoc」(by weight of cement，以水泥重量計)意指水泥重量基準，係指僅以水泥之固形物成分為基準之水泥組合物中所添加之乾燥狀態之添加劑的重量。

【0055】

<油井用水泥漿>

於一實施方式中，亦可提供含有油井水泥、上述油井水泥用添加劑、及水之油井用水泥漿。上述水泥漿之水之含量較佳為20~40質量%。

【0056】

關於使水泥漿中含有油井水泥用添加劑之方法，並無特別限定。例如可例舉於製備含有油井水泥與添加劑之組合物後將該組合物與水進行混合之方法；不製備組合物而將油井水泥、添加劑、及水加以混合之方法等。

[實施例]

【0057】

以下，基於實施例對本發明更詳細地進行說明。再者，以下所說明之實施例示出了本發明之代表性實施例的一例，本發明並不限定於以下之實施例。

【0058】

<PVA之製備>

[實施例1]

於具備回流冷凝器、滴液漏斗、攪拌機之聚合罐中，添加乙酸乙烯

酯100質量份、甲醇70.2質量份(表中記載為「初始甲醇」)、作為三官能性單體之異氰尿酸三烯丙酯(TAIC)0.16質量份、作為起始劑之PEROYL NPP(日本油脂公司製造) 5.0×10^{-6} 質量份，於氮氣氛圍下一面攪拌，一面於沸點下進行聚合。於聚合率達到30%之時間點，添加26.1質量份之甲醇(表中記載為「後添甲醇」)，進行聚合直至聚合率達到44%。繼而，將未反應之乙酸乙烯酯單體去除至聚合系統外，而獲得聚乙酸乙烯酯-TAIC共聚物之甲醇溶液。

【0059】

向所獲得之乙酸乙烯酯-TAIC共聚物之甲醇溶液中，添加氫氧化鈉之甲醇溶液(氫氧化鈉相對於共聚物為0.008莫耳%)。其後，於45°C下進行45分鐘皂化反應，而獲得皂化度91.3 mol%之PVA。

【0060】

又，實驗中以目視確認於系統內是否殘餘不溶之附著物。將未目視確認到附著物之情形評價為「○」(Good)，將觀察到若干附著物之情形評價為「△」(Poor)，將觀察到較多附著物之情形評價為「×」(NG)。

【0061】

[實施例2~6、比較例1~4]

除了將添加量如下述表1所示般進行變更以外，按照與實施例1相同之順序獲得實施例2~6及比較例1~4之PVA。再者，比較例2及3分別再現了專利文獻3之實施例3及5。又，比較例4再現了專利文獻4之實施例5。即，於比較例中，未進行甲醇之分添。

【0062】

<PVA之物性測定>

[共聚量、不飽和量]

按照上述之方法，使用微量全氮分析裝置「TN-2100H」(日東精工Analytech公司製造)計算。

【0063】**[皂化度]**

依據日本工業標準JIS K 6726：1994「3.5皂化度」所記載之方法進行測定並計算。

【0064】**[平均聚合度]**

依據日本工業標準JIS K 6726：1994「3.7平均聚合度」進行測定並計算。其中，於將以測定平均聚合度為目的所調整之約1質量%之PVA水溶液注入至奧士華黏度計前，藉由300 mesh(網眼0.045 mm)之過濾器進行過濾。又，用於計算平均聚合度之PVA濃度使用過濾後之濃度值。

【0065】**[黏度]**

將如上所述地製備之各實施例、比較例之組合物製成調節為4質量%之水溶液，將其作為黏度測定用試樣。使用該試樣，依據日本工業標準JIS K 6726：1994「4.2黏度之測定」進行測定並計算。

【0066】**[流體損耗之測定]**

PVA之流體損耗降低效果係依據美國石油協會(API)標準10B-2(2013年4月)之流體損耗評價方法進行測定。將具體之測定順序示於以下。

【0067】

於G類之油井水泥中摻合表中所記載之量之PVA與硬化延遲劑(Flotek Industries公司製造之「CR-270」)0.4% bwoc，按照美國石油協會(API)標準10B-2(2013年4月)所記載之順序將該等與水進行混合，獲得水之含量為30質量%之水泥漿。將所獲得之水泥漿投入至流體損耗評價試驗機「Model7120」(Chandler Engineering公司製造)中，按照美國石油協會(API)標準10B-2(2013年4月)所記載之順序，於表中所記載之溫度、1000 psi之加壓下進行試驗，算出流體損耗量。

【0068】

評價如表2所示，將溫度設定為40°C至140°C之範圍內，將PVA添加量設定為0.4~1.2%bwoc之範圍內，以此進行評價。表中，「-」表示未實施流體損耗之測定。

【0069】

[表1]

			實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	
配方	乙酸乙酯	[質量份]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	共聚單體	種類	TAIC	TAIC	TAIC	TAIC	TAIC	TAIC	TAIC	TAIC	TAIC	TAIC	
		[質量份]	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.036	0.036	0.036	0.33
	初始甲醇	[質量份]	70.2	66.7	66.7	66.7	66.7	60.0	10.3	22.1	22.1	150.0	
	後添甲醇	[質量份]	26.1	29.6	41.8	41.8	41.8	60.0	0	0	0	0	
	總甲醇	[質量份]	96.3	96.3	108.5	108.5	108.5	120	10.3	22.1	22.1	150	
	聚合率	[%]	44	51	55	55	55	60	43	50	50	69	
附著量	[-]	○	○	○	○	○	○	△	×	×	△		
PVA物 性	共聚量	[mol%]	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.12	0.023	0.023	0.023	0.16	
	不飽和量	[mol%]	0.14	0.11	0.11	0.11	0.11	0.09	0.04	0.03	0.03	0.12	
	皂化度	[mol%]	91.3	87.9	88.3	79.2	88.3	89.1	88.8	79.7	87.6	80.1	
	平均聚合度	[-]	3010	3160	3460	3460	3460	3410	2790	2900	2900	2720	
	4%黏度	[mPa·s]	52	61	100	112	100	144	48.3	56.7	53.2	46.4	
	不飽和性部位平均反應數	[個]	1.7	1.9	1.9	1.9	1.9	2.1	1.3	1.6	1.6	2.4	
	45 μm透過率	[%]	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
	0.45 μm透過率	[%]	<1	<1	<1	<1	<1	<1	94	96	92	9.2	
	500 μm上	[質量%]	0.3	0.1	0.2	0.2	0.2	0.4	0.3	0.1	0.1	0.1	
	75 μm下	[質量%]	11.1	14.6	7.5	9.8	35	10.5	10.4	9.8	9.8	10.8	

【0070】

[表2]

流體 損耗 [mL]	溫度 [°C]	PVA添加量 [%bwoc]		實施	實施	實施	實施	實施	實施	比較	比較	比較	比較
				例1	例2	例3	例4	例5	例6	例1	例2	例3	例4
	40	0.4	[cc]	22	18	14	19	16	15	32	23	14	28
	60	0.6	[cc]	26	24	22	34	26	23	68	120	16	34
	80	0.8	[cc]	47	32	31	42	32	29	72	180	24	44
	100	0.5	[cc]	144	62	58	89	138	54	388	663	344	122
	100	0.8	[cc]	82	33	34	54	53	31	243	330	68	71
	120	1.2	[cc]	78	31	38	104	99	34	399	455	340	680
	140	1.2	[cc]	248	58	52	377	167	51	665	690	640	-

【0071】

根據實施例之結果，確認到本發明之油井水泥用添加劑之流體損耗降低性能良好，而且不產生不溶於溶劑之附著物，可於不過度提高系統內之黏度之情況下製造。另一方面，於比較例中，亦確認到任一性能有不足。

【0072】

(附記1)

一種聚乙稀醇系聚合物，其特徵在於：

其係藉由使乙稀酯單體與三官能性單體之共聚物皂化而獲得者，且

聚乙稀醇系聚合物之藉由JIS K 6726：1994所記載之方法測得之平均聚合度為3000～6000，

三官能性單體之不飽和性部位之平均反應數為1.7～2.3。

【0073】

(附記2)

如附記1所記載之聚乙稀醇系聚合物，其特徵在於：上述聚乙稀醇系聚合物之聚合性不飽和性部位之量相對於乙稀醇單元與乙酸乙稀酯單元之合計為0.05～0.30 mol%。

【0074】

(附記3)

如附記1或2所記載之聚乙炔醇系聚合物，其特徵在於：上述聚乙炔醇系聚合物之三官能性單體單元之量相對於乙炔醇單元與乙酸乙炔酯單元之合計為0.05～0.30 mol%。

【0075】

(附記4)

如附記1至3中任一項所記載之聚乙炔醇系聚合物，其特徵在於：上述聚乙炔醇系聚合物之4%水溶液之黏度為40～200 mPa.s。

【0076】

(附記5)

如附記1至4中任一項所記載之聚乙炔醇系聚合物，其特徵在於：上述聚乙炔醇系聚合物之皂化度為75～99 mol%。

【0077】

(附記6)

如附記1至5中任一項所記載之聚乙炔醇系聚合物，其中上述聚乙炔醇系聚合物之1.0質量%水溶液之網眼45 μm過濾器通過率以固形物成分換算為95質量%以上，上述聚乙炔醇系聚合物之1.0質量%水溶液之孔徑0.45 μm膜濾器通過率以固形物成分換算為5質量%以下。

【0078】

(附記7)

如附記1至6中任一項所記載之聚乙炔醇系聚合物，其中上述聚乙炔醇系聚合物之粒度75 μm以下為20質量%以下，粒度500 μm以上為10質量

%以下。

【0079】

(附記8)

一種油井水泥用添加劑，其包含如附記1至7中任一項所記載之聚乙
烯醇系聚合物。

【0080】

(附記9)

一種聚乙炔醇系聚合物之製造方法，其特徵在於包含如下步驟：

向乙炔酯單體與三官能性單體之混合物中添加起始劑，於有機溶劑
中進行第一聚合反應直至達到第一聚合率；

於上述第一聚合反應後，添加有機溶劑，進行第二聚合反應直至達
到較上述第一聚合率更高之第二聚合率；及

對於上述第二聚合反應後所獲得之上述乙炔酯單體與上述三官能性
單體之共聚物之溶液，添加有機溶劑中加有鹼性觸媒之溶液，進行皂化反
應，藉此獲得基於JIS K 6726：1994所記載之方法測得之平均聚合度為
3000～6000且上述三官能性單體之不飽和性部位之平均反應數為1.7～2.3
之聚乙炔醇系聚合物。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種聚乙烯醇系聚合物，其特徵在於：

其係藉由使乙烯酯單體與三官能性單體之共聚物皂化而獲得者，且

聚乙烯醇系聚合物之藉由JIS K 6726：1994所記載之方法測得之平均聚合度為3000～6000，

三官能性單體之不飽和性部位之平均反應數為1.7～2.3。

【請求項2】

如請求項1之聚乙烯醇系聚合物，其中上述聚乙烯醇系聚合物之聚合性不飽和性部位之量相對於乙烯醇單元與乙酸乙烯酯單元之合計為0.05～0.30 mol%。

【請求項3】

如請求項1或2之聚乙烯醇系聚合物，其中上述聚乙烯醇系聚合物之三官能性單體單元之量相對於乙烯醇單元與乙酸乙烯酯單元之合計為0.05～0.30 mol%。

【請求項4】

如請求項1或2之聚乙烯醇系聚合物，其中上述聚乙烯醇系聚合物之4%水溶液之黏度為40～200 mPa.s。

【請求項5】

如請求項1或2之聚乙烯醇系聚合物，其中上述聚乙烯醇系聚合物之皂化度為75～99 mol%。

【請求項6】

如請求項1或2之聚乙烯醇系聚合物，其中上述聚乙烯醇系聚合物之

1.0質量%水溶液之網眼45 μm 過濾器通過率以固形物成分換算為95質量%以上，聚乙烯醇系聚合物之1.0質量%水溶液之孔徑0.45 μm 膜濾器通過率以固形物成分換算為5質量%以下。

【請求項7】

如請求項1或2之聚乙烯醇系聚合物，其中上述聚乙烯醇系聚合物之粒度75 μm 以下為20質量%以下，粒度500 μm 以上為10質量%以下。

【請求項8】

一種油井水泥用添加劑，其包含如請求項1或2之聚乙烯醇系聚合物。

【請求項9】

一種聚乙烯醇系聚合物之製造方法，其特徵在於包含如下步驟：

向乙烯酯單體與三官能性單體之混合物中添加起始劑，於有機溶劑中進行第一聚合反應直至達到第一聚合率；

於上述第一聚合反應後添加有機溶劑，進行第二聚合反應直至達到較上述第一聚合率更高之第二聚合率；及

對於上述第二聚合反應後所獲得之上述乙烯酯單體與上述三官能性單體之共聚物之溶液，添加有機溶劑中加有鹼性觸媒之溶液，進行皂化反應，藉此獲得基於JIS K 6726：1994之方法測得之平均聚合度為3000～6000且上述三官能性單體之不飽和性部位之平均反應數為1.7～2.3之聚乙烯醇系聚合物。