



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **302801**

(13) B1

(51) Int Cl⁶ B 01 F 17/48, E 21 B 33/138

Patentstyret

(21) Søknadsnr	911604	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	23.04.91	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	23.04.91	(30) Prioritet	24.04.90, US, 513539
(41) Alm. tilgj.	25.10.91		
(45) Meddelt dato	27.04.98		

(73) Patenthaver	Phillips Petroleum Co, Fifth and Keeler, Bartlesville, OK 74004, US
(72) Oppfinner	John Edward Hostettler, Bartlesville, OK, US Marshall D. Bishop, Bartlesville, OK, US
(74) Fullmektig	Onsagers Patentkontor - Defensor AS, 0103 Oslo

(54) **Benevnelse** **Stabil væskesuspensjon av vannoppløselig polymer og fremgangsmåte til dens fremstilling**

(56) **Anførte publikasjoner** US 4726912

(57) **Sammendrag**

En stabil væskesuspensjon av vannoppløselig polymer og en fremgangsmåte til dens fremstilling er beskrevet. Slike blandinger omfatter minst én isoalkansk olje, en styren/isopren-blokkopolymer, en vannoppløselig polymer og fortrinnsvis noe hydrofobt røkdannet silika blandet sammen i de riktige mengder og under de riktige betingelser.

Oppfinnelsen angår stabil væskesuspensjon av vannoppløselig polymer og fremgangsmåte til dens fremstilling.

5 Suspensjoner av vannoppløselige polymerer blir vanligvis anvendt for borefluider og sementeringsformål på oljefelter.

10 Industriens mål har vært og er fortsatt å forbedre fremgangsmåten til fremstilling og bruk av disse suspensjoner og også å forbedre deres indre virkningsgrad. Med uttrykket indre virkningsgrad menes eliminering eller stort sett bringe på et minimum dannelsen av agglomerater som ikke lett hydratiserer.

15 Forsøk på å oppfylle de ovenfor angitte målsetninger er kjent i faget. Slike anstrengelser har anvendt en rekke forskjellige metoder og midler innbefattet organofil leire, vann, overflateaktive midler, fettsyrer og en spesielt fremstilt polymer med regulert fuktighetsinnhold. Skjønt disse metoder og/eller blandinger hver for seg og samlet har bidratt til forbedringer innen faget, gjenstår det å oppfylle det endelige mål som går ut på å skaffe en ideell suspensjon, dvs. en som er lett å fremstille, forblir stabil og er anvendelig
20 over et vidt temperaturområde.

Det er en generell hensikt med oppfinnelsen å skaffe en overlegen suspensjon av en vannoppløselig polymer.

25 Det er en annen hensikt med oppfinnelsen å skaffe en stabil væskesuspensjon av en vannoppløselig polymer.

30 Det er videre en hensikt med oppfinnelsen å skaffe stabile væskesuspensjoner av vannoppløselige polymerer som er anvendelige over et vidt temperaturområde.

35 Det er nok en hensikt med oppfinnelsen å skaffe en fremgangsmåte til fremstilling av en forbedret blanding av en stabil væskesuspensjon av en vannoppløselig polymer.

Det er dessuten en hensikt med oppfinnelsen å skaffe en fremgangsmåte som er lettere å utføre enn tidligere kjente fremgangsmåter.

Disse hensikter oppnås ved en stabil væskesuspensjon av vannoppløselig polymer og en fremgangsmåte til dens fremstilling som er kjennetegnet ved det som fremgår av patentkravene.

- 5 I henhold til oppfinnelsen er der skaffet en stabil væskesuspensjon av en vannoppløselig polymer som omfatter en olje, en oljeoppløselig harpiks og en vannoppløselig polymer.

I en foretrukket utførelsesform omfatter blandingen også silika.

10

De ingredienser som er nyttige for utførelse av oppfinnelsen omfatter oljer, harpikser, polymerer og silika. Generelt sett består utførelsen av oppfinnelsen av å blande sammen en egnet olje, en egnet harpiks, en egnet polymer og fortrinnsvis egnet silika i passende mengder for å danne den nye blandingen ifølge oppfinnelsen - en stabil væskesuspensjon av vannoppløselig polymer. Den nye blanding som er dannet på denne måte krever generelt ikke ytterligere bearbeiding for å kunne brukes. På grunn av dens eksepsjonelle stabilitet kan væskesuspensjonen ifølge oppfinnelsen fremstilles og skipes til kunder klar til bruk og trenger ikke å fremstilles ute i feltet.

20

De oljer som er nyttige for utførelse av oppfinnelsen innbefatter i store trekk alle hydrokarbonoljer. Eksempler på slike oljer er vegetabiliske oljer, råoljer, diesel, petroleum, pentan, dekan, soyaolje, maisolje og lignende.

25

De foretrukne oljer for formålet med denne oppfinnelse er imidlertid petroleum, lett dieselolje, fyringsolje, mineralolje, diesel og isoalkaner. Særlig foretrukket er isoalkanene. Eksempler på klart foretrukne isoalkaner omfatter tetradekan, heksadekan, dodekan, blandede isoalkaner, blandede C₁₃-C₁₄-isoalkaner, C₁₄-isoalkan og C₁₆-isoalkan.

30

Generelt er alle oljeoppløselige harpikser nyttige for utførelse av oppfinnelsen. Eksempler på slike oljeoppløselige harpikser omfatter styren-isoprenkopolymer, styren-etylen/propylen-blokkopolymer, styren-isobutylenkopolymer, styren-butadien-kopolymer, polybutylen, polystyren, polyetylenpropylen-kopolymer og lignende forbindelser.

35

Man foretrekker imidlertid blokkopolymerer hvorav eksempler innbefatter styren-etylen/propylen-blokkopolymer, hydrogenerte styren-isopropen-blokkopolymerer og styren-butadien-kopolymer. Særlig foretrukket er hydrogenerte styren-isopren-blokkopolymerer, hvorav eksempler innbefatter materialer som selges under varemerkene "BARARESIN VIS" (varemerke til Baroid Corporation), "SHELLVIS 40" og "SHELLVIS 50" (begge varemerker til Shell Chemical Company).

Alle vannopløselige polymerer er nyttige for utførelse av oppfinnelsen. Eksempler på slike polymerer og fremgangsmåtene til fremstilling og/eller oppnåelse av disse er angitt i US-PS 4 735 659 (se spesielt f.o.m. spalte 1, linje 45 t.o.m. spalte 2, linje 60). Særlig foretrukket er karboksymetylcellulose (CMC). Nyttige er også vannopløselige xanthangummi-biopolymerer, polyakrylamider og karboksymetylhydroksyetylcellulose.

Det silika som er nyttig for utførelse av oppfinnelsen omfatter generelt røkdannede silikaer, kolloidale silikaer og utfelte silikaer. Det foretrekkes imidlertid å anvende røkdannede silikaer, hydrofilt røkdannet silika og hydrofobt røkdannet silika. Spesielt foretrukket er hydrofobt røkdannet silika. Eksempler på denne klasse silika, fremgangsmåte til fremstilling av dette og annen aktuell informasjon angående dets bruk er angitt i US-PS 4 735 659 (se særlig spalte 2, linje 61-68).

De områder for de ovenfor angitte ingredienser som er nyttige for utførelsen av oppfinnelsen er som vist i Tabell 1.

TABELL 1

5	Blandings- komponent ^(b)	Vidt område (%) ^(a)	Foretrukket område (%)	Spesielt foretrukket område (%)
	Olje	40-95	55-60	57-59
	Harpiks	0,2-10	1,8-5	2-2,5
10	Vannopløselig polymer	3-60	37-45	38-40
	Silika	0-10	0,5-1,0	0,7-1,0

15

^a Alle vekter i Tabell 1 er angitt i vektprosent.

^b Områdene for de blandingskomponenter som er vist i Tabell 1 er alle fysiske blandinger. Ingen reaksjoner finner sted og utbyttene forblir på 20 100%.

Reaksjonsbetingelsene for utførelse av oppfinnelsen er som følger. Temperaturen ligger generelt i området fra -10°C til 200°C med et foretrukket område fra 0 til 150°C og et spesielt foretrukket område fra 60°C til 70°C. Reaksjonstiden ligger generelt i det vide område 0,05 - 200 timer med et foretrukket område på 0,25 - 20 timer og et spesielt foretrukket område på 1-2 timer. Det skal bemerkes at reaksjonstiden generelt er omvendt proporsjonal med reaksjonstemperaturen, dvs. jo lavere temperatur, desto mer tid er nødvendig.

30 I en utførelsesform omfatter fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen å innføre en egnet olje i et egnet blandeapparat og å tilsette en egnet harpiks til oljen i blandeapparatet. Olje/harpiks-blandingen blir deretter blandet i 30-45 minutter ved et temperaturområde på 60-70°C. Til denne olje/harpiks-blanding blir der så satt en polymerblanding som omfatter ca. 98 vektprosent av vannopløselig polymer og 2 vektprosent hydrofobt røkdannet silika. 35 Sluttproduktet fra denne prosess som omfatter en stabil væskesuspensjon av vannopløselig polymer kan deretter samles opp ved en hvilken som helst teknikk som er kjent i faget. Skjønt rekkefølgen for blanding ikke er et kritisk trekk ved oppfinnelsen, foretrekkes det å tilsette oljen først og 40 polymeren til slutt.

Tilsetningen av et antioksidasjonsmiddel, et overflateaktivt middel, et biocid eller til og med en minimal mengde av en organofil leire til disse grunnleggende ingredienser er en valgfri mulighet som ofte vil benyttes av fagfolk.

- 5 Produktet ifølge oppfinnelsen har normalt en gelstyrke som er stor nok til å suspendere partikkelformet materiale. Dessuten utvikler denne gelstyrke seg meget hurtig eller nesten med en gang og er av den type som i faget betegnes som flate geler. Ved dette skal forstås at i motsetning til vanlige geler forblir dens gelstyrke konstant eller øker bare litt med tiden og at den har ønskelige sprøde egenskaper som viser seg ved at den renner lett.

- 15 Produktet ifølge oppfinnelsen blir primært testet ved observasjon for synerese, flytepunkt og stabilitet over et vidt temperaturområde. Synerese kan måles med en linjal eller en annen slik inndelt innretning. Dette kan oppnås ved at man stikker linjalen eller den inndelte innretning gjennom det klare væskeparti av suspensjonen inntil den kommer i berøring med den grenseflate som separerer dette parti fra det lag som inneholder suspenderte faststoffer. Tykkelsen av det klare væskelag, målet på synerese, kan deretter bestemmes direkte på linjalen eller den inndelte innretning.

- 20 De følgende eksempler viser ytterligere de forskjellige sider ved oppfinnelsen.

Oppfinnelsesblanding 1

- 25 Dette eksempel omfatter de følgende komponenter:

lett isoalkan-olje ⁽¹⁾	700 g
oljeoppløselig harpiks ⁽²⁾	20 g
vannoppløselig polymer (CMC) ⁽³⁾	387g

- 30 (1) Tilgjengelig under navnet "SOLTROL 145" (0,8 g/ml), et Phillips Petroleum Company varemerke.
- (2) Tilgjengelig under navnet "BARARESIN VIS", et Baroid Corporation varemerke.
- (3) Tilgjengelig under navnet "DRISPAC REGULAR", et Phillips
- 35 Petroleum Company varemerke.

Den oljeoppløselige harpiks ble revet opp i den lette isoalkan-olje med et Ross-blandeapparat ved en innstilling på 5 inntil temperaturen nådde 60°C. Blandeapparatet ble deretter slått av og blandingen tillatt å kjøle ned til nær værelsestemperatur. Opprivingen ble deretter fortsatt inntil hele den oljeoppløselige harpiks var innlemmet (visuell observasjon). Karboksymetylcellulosen (CMC) ble deretter blandet inn i blandingen.

Prøven ble deretter delt i tre enheter på 0,55 l. Enhet 1 ble deretter vibrert i tre dager for å simulere transport. Meget svak synerese ble notert, men ingen bunnfelling ble observert. Enhet 2 ble anbragt i en fryser på -29°C inntil temperaturen stabiliserte seg. Ingen synerese eller bunnfelling ble observert og prøven lot seg fortsatt helle. Enhet 3 ble anbragt i en ovn på 49°C og eldnet statisk i 6 måneder. Cirka 3 mm synerese ble observert, men ingen hård bunnfelling ble observert.

Dette viser at en stabil væskesuspensjon av en vannoppløselig polymer fås. Skjønt litt synerese fant sted skjedde der ingen bunnfelling. Denne blanding har bedre stabilitet enn de suspensjoner av vannoppløselige polymerer som for tiden er tilgjengelige i handelen.

Oppfinnelsesblanding 2

Denne blanding omfatter de følgende komponenter:

	lett isoalkan-olje ⁽¹⁾	9 845 g
	oljeoppløselig harpiks ⁽²⁾	351,6 g
25	vannoppløselig polymer og silika ⁽³⁾	6 803,5 g

(1) Tilgjengelig under navnet "SOLTROL 170", et Phillips Petroleum Company varemerke.

(2) Tilgjengelig under navnet "BARARESIN VIS", et Baroid Corporation varemerke.

(3) Tilgjengelig under navnet "DRISPAC PLUS", et Phillips Petroleum Company varemerke. Dette består hovedsakelig av CMC innstøvet med 2 vektprosent hydrofobt røkdannet silika.

Den oljeoppløselige harpiks ble satt til isoalkan-oljen og blandet på et Ross-blandeapparat inntil temperaturen av blandingen nådde 62°C. Blanding av vannoppløselig polymer og silika ble deretter satt til olje/harpiks-blanding

og blandet grundig. Tre prøver på 0,55 l ble deretter tatt fra blandingen. Prøve nr. 1 av disse tre prøver ble vibrert i 3 dager for å simulere transport. Ingen synerese eller bunnfelling ble observert etter en 6 måneders periode. En porsjon av prøve nr. 1 ble også varmeeldet ved 49°C i 6 måneder uten at
 5 noen synerese eller bunnfelling ble observert. Temperaturen ble deretter øket til 66°C og ingen synerese eller bunnfelling ble observert etter en 2 måneders periode. Prøve nr. 2 av disse tre prøver ble anbragt i en fryser ved -29°C inntil temperaturen stabiliserte seg. Ingen synerese eller bunnfelling ble observert og prøven forble hellbar i hele 6 måneders perioden av forsøkene.
 10 Den tredje prøve ble lagret statisk i 6 måneder uten at der ble observert noen synerese eller bunnfelling.

Dette viser at tilsetningen av silika til den grunnleggende oppfinnelsesblanding er en ønskelig og nyttig forbedring. Dette resulterer i en suspensjon
 15 av enda større stabilitet og bedre egenskaper enn den grunnleggende oppfinnelsesblanding som vist i oppfinnelsesblanding 1.

Oppfinnelsesblanding 3

Denne blanding ble fremstilt identisk med oppfinnelsesblanding 2 angitt
 20 ovenfor med unntagelse av at silika ble utelatt. Tre prøver på 0,55 l ble også samlet opp og underkastet de samme respektive betingelser som med oppfinnelsesblanding 2.

Ingen hard bunnfelling ble observert i noen av disse prøver. En synerese på
 25 ca. 0,3 mm ble imidlertid observert i de prøver som var varmeeldnet og/eller lagret statisk i 6 måneder.

Dette viser at selv om blandingen er stabil er den mindre stabil enn den
 30 blanding som inneholder silika.

Oppfinnelsesblanding 4

Denne blanding omfatter de følgende komponenter:

	lett isoalkan-olje ⁽¹⁾	560 g
	oljeoppløselig harpiks ⁽²⁾	20 g
35	vannoppløselig polymer ⁽³⁾	<u>387 g</u>
	I alt	967 g
	silika	2 vektprosent

- (1) Tilgjengelig under navnet "SOLTROL 170", et Phillips Petroleum Company varemerke.
- (2) Tilgjengelig under navnet "BARARESIN VIS", et Baroid Corporation varemerke.
- (3) Tilgjengelig under navnet "KELZAN", et Kelco Division, Merck and Company varemerke. Dette er en xanthangummi-biopolymer. Xanthangummi-biopolymeren var på forhånd innstøvet med 2 vektprosent hydrofobt røkdannet silika.

10

Den lette isoalkan-olje ble blandet med den oljeoppløselige harpiks på et Ross-blandeapparat med høy skjærkraft inntil all harpiksen på forhånd innstøvet med silikaet var innlemmet og temperaturen stabilisert på 62°C. En avdelt porsjon av prøven ble tatt ut og anbragt i en fryser ved -29°C for testing av flytpunktet. Blandingen lot seg helle ved -29°C og forble hellbar etter 6 måneder.

15

20

En avdelt porsjon av prøven ble tatt ut og anbragt i en ovn på en temperatur av 49°C i 6 måneder. Ingen synereise eller bunnfelling ble observert. Etter 6 måneder ble ovnstemperaturen øket til 66°C. Ingen økning i synereise og ingen bunnfelling ble observert 8 uker senere.

25

Det viser at stabile væskesuspensjoner av xanthangummi-biopolymerer kan fremstilles ved anvendelse av fremgangsmåten og komponentene ifølge oppfinnelsen.

Oppfinnellesblanding 5

30

Denne sammensetning ble fremstilt identisk med oppfinnellesblanding 4 bortsett fra at xanthangummi-biopolymeren ble erstattet med et polyakrylamid. Prøvene ble utprøvet under lignende betingelser som i oppfinnellesblanding 4. De resultater som ble oppnådd var lignende de som ble oppnådd med oppfinnellesblanding 4.

35

Dette eksempel viser ytterligere at en annen type vannoppløselig polymer er nyttig i utførelsen av oppfinnelsen.

Oppfinnelsesblanding 6

Denne sammensetning ble fremstilt identisk med oppfinnelsesblanding 4, bortsett fra erstatningen av xanthangummi-biopolymeren med karboksymetylhydroksyetylcellulose. Prøvene ble på samme måte utprøvet under
5 lignende betingelser som for oppfinnelsesblanding 4. Lignende resultater ble oppnådd.

10 Dette eksempel viser ytterligere at alle vannoppløselige polymerer er nyttige for utførelse av oppfinnelsen.

PATENTKRAV:

1. Stabil væskesuspensjon av vannoppløselig polymer, karakterisert ved at polymeren omfatter:

5 a) en olje valgt fra gruppen bestående av diesel, kerosen, oppvarmingsolje, dekan, tetradekan, heksadekan, dodekan, blandede C₁₃-C₁₄-isoalkaner, C₁₄-isoalkaner og C₁₆-isoalkaner, soyabønneolje og maisolje, hvor oljen er tilstede i området 40-95 vektprosent;

10 b) en oljeoppløselig harpiks valgt fra gruppen bestående av styren-isopren-kopolymerer, hydrogenerte styren-isopren-blokkopolymerer, styren-etylen/propylen-blokkopolymerer, styren-isobutylene-kopolymerer, styren-butadien-kopolymerer, polybutylen, polystyren og polyetylen-propylen-kopolymerer, hvor den oljeoppløselige harpiksen er tilstede i området 0,2-10 vektprosent;

15 c) en vannoppløselig polymer valgt fra gruppen bestående av xanthan-gummi-biopolymerer, polyakrylamider, karboksymetylcellulose, og karboksymetylhydroksyetylcellulose, hvor den vannoppløselige polymeren er tilstede i området 3-60 vektprosent,

hvor summen av alle vektprosent er 100 vektprosent.

20 2. Stabil væskesuspensjon som angitt i krav 1, karakterisert ved at det eventuelt er tilstede en silika valgt fra gruppen bestående av røkdannet silika, kolloidale silikaer og utfelte silikaer, hvor silikaen er tilstede i området 0-10 vektprosent, hvor summen av alle vektprosent er 100 vektprosent.

25 3. Stabil væskesuspensjon som angitt i krav 2, karakterisert ved at

- oljen foreligger i en mengde på 55-60 vektprosent;
 - den oljeoppløselige harpiksen foreligger i en mengde på 1,8-5 vektprosent;
 - 30 - den vannoppløselige polymeren foreligger i en mengde på 37-45 vektprosent; og
 - silikaet foreligger i en mengde på 0,5-1 vektprosent,
- hvor summen av alle vektprosent er lik 100 vektprosent.

4. Stabil væskesuspensjon som angitt i krav 2,
karakterisert ved at
- oljen foreligger i en mengde på 57-59 vektprosent;
 - den oljeoppløselige harpiksen foreligger i en mengde på 2-2,5 vektprosent;
 - den vannoppløselige polymeren foreligger i en mengde på 38-40 vektprosent; og
 - silikaet foreligger i en mengde på 0,7-1 vektprosent.
5. Stabil væskesuspensjon av vannoppløselig polymer som angitt i krav 1 eller 2,
karakterisert ved at
- den vannoppløselig polymeren er karboksymetylcellulose (CMC) som foreligger i en mengde på 38-40 vektprosent;
 - den oljeoppløselige harpiksen er en hydrogenert styren-isopren-blokkopolymer som foreligger i en mengde på 2-2,5 vektprosent; og
 - oljen er en isoalkanolje som angitt i krav 1, som foreligger i en mengde på 57-59 vektprosent.
6. Stabil væskesuspensjon som angitt i et av kravene 2-4,
karakterisert ved at silikaet er et røkdannet silika, særlig et hydrofobt, røkdannet silika.
7. Stabil væskesuspensjon av vannoppløselig polymer som angitt i et av kravene 1-6,
karakterisert ved at silikaet er hydrofobt, røkdannet silika, den vannoppløselige polymeren er karboksymetylcellulose (CMC), oljen er en isoalkanolje som angitt i krav 1, og den oljeoppløselige harpiksen er en hydrogenert styren-isopren-blokkopolymer.
8. Fremgangsmåte til fremstilling av en stabil væske for suspensjon av en vannoppløselig polymer,
karakterisert ved at den innbefatter de følgende trinn i rekkefølge:
- a) en oljeoppløselig harpiks blandes inn i en olje;
 - b) en vannoppløselige polymer settes til a) for dannelse av en blanding;
 - c) før trinn b) blandes eventuelt silika inn i blandingen i a) og/eller inn i den vannoppløselige polymeren;

- d) blandingen b) varmes opp for dannelse av en stabil væske-suspensjon; og
 - e) den resulterende suspensjon samles opp,
- 5 hvor de typer og mengder av materialer som anvendes er som angitt i hvilke som helst av krav 1-7.