

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

E21B 33/138

C08L 33/26

C09K 7/02 C08K 5/00

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 93104206.2

[45]授权公告日 1999 年 5 月 12 日

[11]授权公告号 CN 1043372C

[22]申请日 93.4.12 [24]颁证日 99.2.27

[21]申请号 93104206.2

[30]优先权

[32]92.4.13 [33]US[31]867,635

[73]专利权人 菲利浦石油公司

地址 美国俄克拉何马

[72]发明人 A·阿哥哈-莫拉迪

[56]参考文献

EPA1390137 1990.10.3 E21B43/25

EPA1475325 1992.3.18 E21B43/27

EPA2447967 1991.9.25 E21B43/25

审查员 44 05

[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 任宗华

权利要求书 8 页 说明书 28 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种用于降低高温地下构造中渗透性的组
合物和方法

[57]摘要

公开了能延缓胶凝过程并提高凝胶强度的可胶凝组合物和方法,该组合物包括(1)一种水分散性第一交联化合物,选自对氨基水杨酸,糠醇, RArOC(O)R' 和 HOArC(O)R'' , Ar 指有或无取代的苯基; R 是氢或羧基; R' 是 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基; R'' 是氢,苯基或 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基;当 R 为羧基时, R 和 C(O)OR'' 分别相对于 OC(O)R' 基团和 OH 基可处于邻、间或对位;(2)水分散性第二交联化合物,选自醛和能产生醛的化合物;(3)含有丙烯酰胺的水溶性聚合物;和(4)水。

ISSN 1000-8424

权 利 要 求 书

1.一种组合物包括：（1）一种水分散性第一交联化合物，选自包括糠醇，化学式为 RArOC(O)R' 和 HOArC(O)OR'' 的化合物，其中 Ar 指非取代或取代的苯基；R 是氢或羧基；R' 是 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 的烷基；R'' 是氢，苯基，或 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 的烷基，并且，当 R 是羧基时，R 和 C(O)OR'' 可分别相对于 OC(O)R' 基和 OH 基处于邻、间或对位；（2）一种水分散性第二交联化合物，选自包括醛和能产生醛的化合物；（3）一种水溶性含丙烯酰胺的聚合物；和（4）水。

2.根据权利要求 1 的组合物，其中所述第一交联化合物可选自包括糠醇，乙酸苯酯，丙酸苯酯，丁酸苯酯，水杨酸，对羟基苯甲酸，对羟基苯甲酸甲酯，对羟基苯甲酸乙酯，对羟基苯甲酸己酯，邻羟基苯甲酸甲酯的化合物及其混合物。

3.根据权利要求 2 的组合物，其中所述第一交联化合物是乙酸苯酯。

4.根据权利要求 2 的组合物，其中所述第一交联化合物是对羟基苯甲酸甲酯。

5.根据权利要求 1 的组合物，其中所述第一交联化合物在组合物中的用量范围为从 0.005 % 至 5.0 %（重量）。

6.根据权利要求 5 的组合物，其中所述第一交联化合物在组合物中的用量范围为从 0.01 % 至 2.0 %（重量）。

7.根据权利要求 6 的组合物，其中所述化学式为 RArOC

(O) R' 和 HOArC (O) OR'' 的化合物在组合物中的用量范围为从 0.03 % 至 1.0 % (重量)。

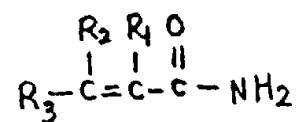
8. 根据权利要求 1 的组合物, 其中所述第二交联化合物是六亚甲基四胺。

9. 根据权利要求 1 的组合物, 其中所述第二交联化合物在组合物中的用量范围为从 0.005 % 至 5.0 % (重量)。

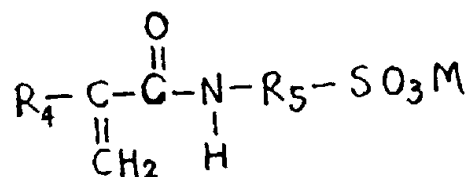
10. 根据权利要求 9 的组合物, 其中所述第二交联化合物在组合物中的用量范围为从 0.01 % 至 2.0 % (重量)。

11. 根据权利要求 10 的组合物, 其中所述第二交联化合物在组合物中的用量范围为 0.03 % 至 1.0 % (重量)。

12. 根据权利要求 1 的组合物, 其中所述聚合物含有 100 % 到 5 % (摩尔) 的一种单体, 该单体选自由如下分子式所代表的单体类:

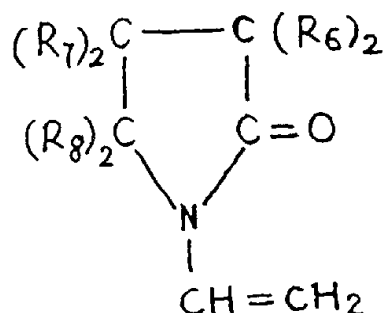


其中, R_1 , R_2 和 R_3 独立地选自氢或有 1 到 3 个碳原子的烷基类, 和含有 0 % 到 95 % (摩尔) 的另一种单体, 该单体选自包括(a)由如下分子式所代表的那些单体



其中, R_4 选自包括氢或有 1 到 6 个碳原子的烷基类, R_5 选自有 1 到 6 个碳原子的亚烷基类或有 6 到 10 个碳原子的亚芳基类,

M 选自氢，铵，钾或钠；或者(b)由如下分子式所代表的一种单体：



其中， R_6 ， R_7 和 R_8 独立地选自氢或有1到2个碳原子的烷基类；或者(c)一种单体，该单体选自包括丙烯酸，丙烯酸钠，丙烯酸钾，丙烯酸铵，甲基丙烯酸，甲基丙烯酸钠，甲基丙烯酸钾，甲基丙烯酸铵，N，N-二甲基丙烯酰胺，乙烯磺酸，乙烯磺酸钠，乙烯磺酸钾，乙烯磺酸铵，乙烯基·苄基磺酸，乙烯基·苄基磺酸钠，乙烯基·苄基磺酸钾，乙烯基·苄基磺酸铵，乙烯基乙酸盐，丙烯腈，甲基丙烯腈，乙烯基烷基醚，氯乙烯，顺丁烯二酸酐，乙烯基取代的季铵阳离子化合物，（丙烯酰氧基乙基）二乙基甲基硫酸铵甲酯，丙烯酸钠一类化合物；或者(d)以上各化合物的混合物。

13.根据权利要求12的组合物，其中所述聚合物选自包括丙烯酰胺均聚物，甲基丙烯酰胺均聚物，丙烯酰胺和N-乙烯基-2-吡咯烷酮的二元共聚物，丙烯酰胺和N，N-二甲基丙烯酰胺的二元共聚物，丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺的二元共聚物，丙烯酰胺和丙烯酸的二元共聚物，丙烯酰胺和丙烯酸钠的二元共聚物，丙烯酰胺和丙烯酸钾的二元共聚物，甲基丙烯酰胺和丙烯酸的二元共聚物，丙烯酰胺和N-乙烯基-2-吡咯烷酮的二元共聚物，

丙烯酰胺和 2 - 丙烯酰胺基 - 2 - 甲基丙基磺酸钠的二元共聚物, N - 乙烯基 - 2 - 吡咯烷酮、丙烯酰胺和 2 - 丙烯酰胺基 - 2 - 甲基丙基磺酸钠的三元共聚物, 及丙烯酰胺、N, N - 二甲基丙烯酰胺和 2 - 丙烯酰胺基 - 2 - 甲基丙基磺酸钠的三元共聚物化合物。

14. 根据权利要求 13 的组合物, 其中所述聚合物是 N - 乙烯基 - 2 - 吡咯烷酮、丙烯酰胺和 2 - 丙烯酰胺基 - 2 - 甲基丙基磺酸钠的三元共聚物。

15. 根据权利要求 1 的组合物, 其中所述聚合物在组合物中的用量范围为从 0.05 % 至 10 % (重量)。

16. 根据权利要求 15 的组合物, 其中所述用量范围为从 0.1 % 至 5 % (重量)。

17. 根据权利要求 16 的组合物, 其中所述用量范围为从 0.2 % 至 4 % (重量)。

18. 根据权利要求 1 的组合物, 其中: 所述第一交联化合物选自包括糠醇, 乙酸苯酯, 丙酸苯酯, 丁酸苯酯, 水杨酸, 对羟基苯甲酸, 对羟基苯甲酸甲酯, 对羟基苯甲酸乙酯, 对羟基苯甲酸己酯, 邻羟基苯甲酸甲酯化合物及它们的混合物; 所述聚合物选自包括丙烯酰胺均聚物, 甲基丙烯酰胺均聚物, 丙烯酰胺和 N - 乙烯基 - 2 - 吡咯烷酮的二元共聚物, 丙烯酰胺和 N, N - 二甲基丙烯酰胺的二元共聚物, 丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺的二元共聚物, 丙烯酰胺和丙烯酸的二元共聚物, 丙烯酰胺和丙烯酸钠的二元共聚物, 丙烯酰胺和丙烯酸钾的二元共聚物, 甲基丙烯酰胺和丙烯酸的二元共聚物, N - 乙烯基 - 2 - 吡咯烷酮、丙烯酰胺和 2

- 丙烯酰胺基 - 2 - 甲基丙基磺酸钠的三元共聚物, 及 N, N - 二甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺和 2 - 丙烯酰胺基 - 2 - 甲基丙基磺酸钠的三元共聚物化合物。

19. 根据权利要求 18 的组合物, 其中所述第一交联化合物是乙酸苯酯; 所述第二交联化合物是六亚甲基四胺; 所述聚合物是 N - 乙基 - 2 - 吡咯烷酮、丙烯酰胺和 2 - 丙烯酰胺基 - 2 - 甲基丙基磺酸钠的三元共聚物。

20. 根据权利要求 18 的组合物, 其中所述第一交联化合物为对羟基苯甲酸甲酯; 所述第二交联化合物为六亚甲基四胺; 所述聚合物为 N - 乙基 - 2 - 吡咯烷酮、丙烯酰胺和 2 - 丙烯酰胺基 - 2 - 甲基丙基磺酸钠的三元共聚物。

21. 根据权利要求 1 的组合物, 其中所述第一交联化合物在组合物中的用量范围为从 0.005 % 至 5.0 % (重量); 所述第二交联化合物在组合物中的用量范围为从 0.005 % 至 5.0 % (重量); 所述聚合物在组合物中的用量范围为从 0.05 % 至 10 % (重量), 所述组合物的其余部分为所述的水。

22. 根据权利要求 21 的组合物, 其中所述的第一交联化合物在组合物中的用量范围为从 0.01 % 至 2.0 % (重量); 所述第二交联化合物在组合物中的用量为从 0.01 % 至 2.0 % (重量); 所述聚合物在组合物中的用量范围为从 0.1 % 至 5 % (重量); 该组合物的其余部分为所述的水。

23. 根据权利要求 22 的组合物, 其中所述的第一交联化合物在组合物中的用量范围为从 0.03 % 至 1.0 % (重量); 所述第二交联化合物在组合物中的用量范围为从 0.03 % 至 1.0 % (重量); 所

述聚合物在组合物中的用量范围为从 0.2 % 至 4 % (重量); 该组合物的其余部分为所述的水。

24. 根据权利要求 1 的组合物, 其中所述组合物包括: (1) 0.03 % 至 1.0 % (重量) 对羟基苯甲酸甲酯; (2) 0.03 % 至 1.0 % (重量) 六亚甲基四胺; (3) 由 0.2 % 至 4 % (重量) N - 乙烯基 - 2 - 吡咯烷酮、丙烯酰胺和 2 - 丙烯酰胺基 - 2 - 甲基丙烯酸钠单体所组成的三元共聚物, 其中所述各单体的比例分别为 30: 15: 55 (重量百分比) 和 (4) 94 % 至 99.7 % 的水; 其中所述重量百分比均以所述组合物的总重量为基准。

25. 根据权利要求 1 的组合物, 其中所述的组合物包括: (1) 0.03 % 至 1.0 % (重量) 的乙酸苯酯; (2) 0.03 % 至 1.0 % (重量) 的六亚甲基四胺 (3) 0.2 % 至 4 % (重量) 的由 N - 乙烯基 - 2 - 吡咯烷酮、丙烯酰胺和 2 - 丙烯酰胺基 - 2 - 甲基丙烯酸钠单体所组成的三元共聚物, 其中所述单体的重量百分比分别为 30: 15: 55; 和 (4) 94 % 至 99.7 % (重量) 的水; 其中所述的重量百分比均以组合物总重量为基准。

26. 根据权利要求 1 的组合物, 其中所述的组合物包括: (1) 0.03 % 至 1.0 % (重量) 水杨酸苯酯; (2) 0.03 % 至 1.0 % (重量) 的六亚甲基四胺 (3) 由 0.2 % 至 4 % (重量) 的 N - 乙烯基 - 2 - 吡咯烷酮、丙烯酰胺和 2 - 丙烯酰胺基 - 2 - 甲基丙烯酸钠单体所组成的三元共聚物, 其中所述单体的重量百分比分别为 30: 15: 55; 和 (4) 94 % 至 99.7 % (重量) 的水; 其中所述的重量百分比均以组合物总重量为基准。

27. 一种降低高温地下构造中水淹或油层采竭区域渗透性的方

法，该方法包括注入一种组合物到所述构造中并在所述构造中形成凝胶体，其中所述组合物包括：（1）水分散性第一交联化合物，该交联化合物选自包括糠醇；化学式为 RArOC(O)R' 和 HOArC(O)OR'' 的化合物，其中 Ar 指非取代和取代的苯基；R 是氢或羧基；R' 是 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 的烷基；R'' 是氢，苯基或 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 的烷基；并且当 R 是羧基时，R 和 C(O)OR'' 相对于 OC(O)R' 基团和 OH 基可以处于邻、间或对位；（2）水分散性第二交联化合物，该交联化合物可选自包括醛和能产生醛的一类化合物；（3）含有丙烯酰胺的水溶性聚合物；和（4）水。

28.根据权利要求 27 的方法，其中所述组合物包括：（1）0.03 % 至 1.0 %（重量）对羟基苯甲酸甲酯；（2）0.03 % 至 1.0 %（重量）的六亚甲基四胺；（3）由 0.2 % 至 4 %（重量）的 N - 乙烯基 - 2 - 吡咯烷酮、丙烯酰胺和 2 - 丙烯酰胺基 - 2 - 甲基丙基磺酸钠单体所组成的三元共聚物，其中所述单体的重量百分比分别为 30：15：55；和（4）94 % 至 99.7 %（重量）的水；其中所述的重量百分比均以组合物总重量为基准。

29.根据权利要求 27 的方法，其中所述组合物包括：（1）0.03 % 至 1.0 %（重量）乙酸苯酯；（2）0.03 % 至 1.0 %（重量）的六亚甲基四胺；（3）由 0.2 % 至 4 %（重量）N - 乙烯基 - 2 - 吡咯烷酮、丙烯酰胺和 2 - 丙烯酰胺基 - 2 - 甲基丙基磺酸钠单体所组成的三元共聚物，其中所述单体的重量百分比分别为 30：15：55；和（4）94 % 至 99.7 %（重量）的水；其中所述的重量百分比均以组合物总重量为基准。

30.根据权利要求 27 的方法，其中所述注入是在温度范围为从

65.6 °C 到 176.7 °C 的地下构造中进行的。

31. 根据权利要求 30 的方法, 其中所述注入是在温度范围为从 93.3 °C 到 148.9 °C 的地下构造中进行的。

说 明 书

一种用于降低高温地下构造中渗透性的组合物和方法

本发明涉及通过有机交联剂使水溶性聚合物胶凝的方法及能提高胶凝水溶性聚合物凝胶强度的可胶凝组合物。

专业技术人员熟知胶凝水溶性聚合物可用于提高石油采收率的操作中。它们已用来改变井下构造的渗透性能,从而提高注水操作的效率。

将含有适宜交联剂的聚合物水溶液注入井下构造中。它们渗入具有最高渗水性区域并胶凝。在随后的注水操作中注入井下构造中任何流体则会离开胶凝体,转而进入具有较低渗水性的构造区域。

以水分散性酚类化合物和水分散性醛共同作为交联剂,应用于提高石油采收率的操作中,使水溶性聚合物胶凝。例如,美国专利 4,799,548 公开了使用酚类化合物和醛形成胶凝水溶性聚合物的方法。然而,水溶性聚合物与这些化合物一起被注入到井下构造中后,水溶性聚合物迅速地完全胶凝。往往因为聚合物在有机会透入整个构造之前就胶凝,所以仅仅只有靠近井孔的区域受到处理。此外,聚合物形成的凝胶体不可能长时间经受储油层内高温和高盐度环境从而有效地改变井下构造的渗透性能。这些胶凝聚合物在构造内受到

各种机械力作用,从而促使凝胶易于被破坏。当胶凝体被破坏时,石油产量就减少,需要用更多的水溶性聚合物对构造进行重新处理。

因此,生产出一种能延缓水溶性聚合物胶凝速率的组合物以及提供一种能提高水溶性聚合物凝胶强度的方法,是对上述技术的一个重要贡献。

本发明的一个目的是提供一种能延缓有机交联剂胶凝水溶性聚合物速率的组合物。本发明的另一个目的是提供一种能提高水溶性聚合物凝胶体胶凝强度的组合物。本发明的再一个目的是提供一种能长时间耐高温的水溶性聚合物的凝胶组合物。

本发明的优点是采用基本上对环境低毒性的交联剂。下面公开的材料及权利要求书更全面地说明了本发明,于是本发明的其它目的、特征、优点及其它方面就显而易见了。

根据本发明所提供的可胶凝组合物,它含有:(1)一种水分散性第一交联化合物,可选自包括乙酰水杨酸、对氨基水杨酸、糠醇、 $R\text{ArOC}(\text{O})\text{R}'$ 和 $\text{HOArC}(\text{O})\text{OR}''$ 一类化合物,其中 Ar 指非取代或取代的苯基;R 是氢或羧基;R' 是 C_1-C_6 的烷基;R'' 是氢,苯基,或 C_1-C_6 的烷基;并且,当 R 是羧基时,R 和 $\text{C}(\text{O})\text{OR}''$ 分别对于 $\text{OC}(\text{O})\text{R}'$ 基和 OH 基可处于邻、间、对位;(2)一种水分散性第二交联化合物,可选自包括醛和能产生醛的一类化合物;(3)一种含有丙烯酰胺的水溶性聚合物;和(4)水。

根据本发明的另一个实施方案,降低高温地下构造中水淹或油

层采竭区域渗透性的方法包括将含有：(1)一种水分散性第一交联化合物，选自包括乙酰水杨酸、对氨基水杨酸、糠醇、 $R\text{ArOC(O)}R'$ 和 $\text{HOArC(O)}OR''$ 一类化合物，其中 Ar 指非取代或取代的苯基，R 是氢或羧基； R' 是 C_1-C_6 的烷基； R'' 是氢，苯基，或 C_1-C_6 的烷基；并且，当 R 是羧基时，R 和 $\text{C(O)}OR''$ 分别相对于 $\text{OC(O)}R'$ 基团和 OH 基可处于邻、间或对位；(2)一种水分散性第二交联化合物，选自包括醛和能产生醛的一类化合物；(3)一种含有丙烯酰胺的水溶性聚合物；和(4)水的凝胶组合物注入井下构造中并形成凝胶体。

用于本发明的第一交联化合物是水分散性的，选自包括乙酰水杨酸，对氨基水杨酸，糠醇， $R\text{ArOC(O)}R'$ 和 $\text{HOArC(O)}OR''$ 的一类化合物，其中，Ar 是非取代或取代的苯基；R 是氢或羧基； R' 是 C_1-C_6 烷基；并且 R'' 是氢，苯基或 C_1-C_6 烷基。这里所用的“水分散性”一词是指组合物中的一个组分，该组分确实能溶解于水中或者分散在水中形成稳定的悬浮液。适宜的第一交联化合物包括：对氨基水杨酸，糠醇，乙酸苯酯，丙酸苯酯，丁酸苯酯，水杨酸，水杨酸苯酯，乙酰水杨酸，对羟基苯甲酸，对羟基苯甲酸甲酯，邻羟基苯甲酸甲酯，对羟基苯甲酸乙酯，邻羟基苯甲酸，对羟基苯甲酸己酯，及其混合物，但不限于这些化合物。目前优选的水分散性第一交联化合物是乙酸苯酯，水杨酸苯酯，和对羟基苯甲酸甲酯。

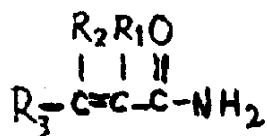
在本发明中，任何水分散性醛，它的衍生物，或者能够转化为醛的化合物均可作为第二交联化合物，因此，适宜的第二交联化合物可

选自包括脂族单醛,芳族单醛,脂族二醛,芳族二醛。以及它们的衍生物的一类化合物。优选的醛及其衍生物选自包括甲醛,仲甲醛,乙醛,丙醛,癸醛,戊二醛,对苯二醛,六亚甲基四胺一类化合物,及它们的混合物。

在组合物中,水分散性第一交联化合物的用量范围以组合物总重量计约 0.005% 至 5.0% (重量),优选是约 0.01% 至约 2.0% (重量),最优选 0.03 至 1.0% (重量)。组合物中第二交联化合物的用量范围为约 0.005% 至约 5.0% (重量),优选是约 0.01% 至约 2.0% (重量),最优选是 0.03% 至 1.0% (重量)。

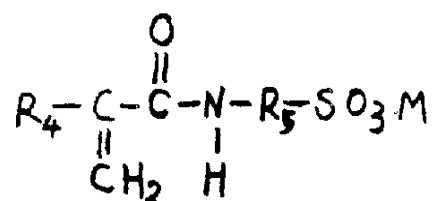
在本申请中所用的“包含丙烯酰胺的水溶性聚合物”一词指的是那些确实是水溶性的或者在水或其它含水介质中能分散并形成胶态悬浮液的均聚物,二元共聚物,或者三元共聚物,这些胶态悬浮液能被泵入井下构造中并胶凝。

适宜于在本发明使用的含丙烯酰胺的水溶性聚合物包括那些含有 5% 到 100% (摩尔) 至少一种具有如下分子式的单体:

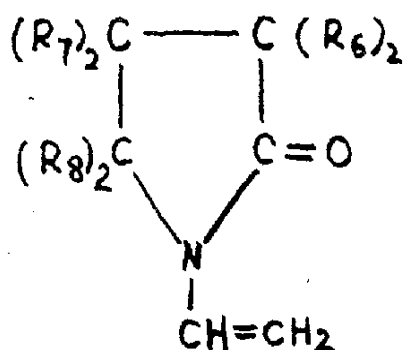


其中, R_1 , R_2 和 R_3 选自包括氢或有 1 到 3 个碳原子的烷基,其中丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺是优选的实施例;含有 0% 到 95% (摩尔) 的至少一种单体,该单体选自包括:(a) 由如下分子式所代表的那些单

体:



其中, R_4 选自包括氢或者有 1 到 6 个碳原子的烷基基团, R_5 选自自由包括 1 到 6 个碳原子的亚烷基基团或者有 6 到 10 个碳原子的亚芳基基团, M 选自包括氢、铵、钾或钠一类基团, 其中 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙基磺酸或 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙基磺酸钠是优选的实施例; 或者 (b) 由如下分子式所代表的单体:



其中, R_6 , R_7 和 R_8 独立地选自包括氢或有 1 到 2 个碳原子的烷基一类基团, N -乙烯基-2-吡咯烷酮, 是优选的实施例; 或者 (c) 至少一种单体, 该单体选自包括丙烯酸, 丙烯酸钠, 丙烯酸钾, 丙烯酸铵, 甲基丙烯酸, 甲基丙烯酸钠, 甲基丙烯酸钾, 甲基丙烯酸铵, 乙

烯基磺酸, 乙烯基磺酸钠, 乙烯基磺酸钾, 乙烯基磺酸铵, 乙烯基苄磺酸, *N,N*-二甲基丙烯酰胺, 乙烯基苄磺酸钠, 乙烯基苄磺酸钾, 乙烯基乙酸盐, 丙烯腈, 甲基丙烯腈, 乙烯基烷基醚, 氯乙烯, 顺丁烯二酸酐, 乙烯基取代的阳离子季铵化合物, (丙烯酰氧基-乙基)二乙基甲基硫酸铵甲酯或者(d)以上各类化合物的混合物。

上述任何单体的聚合反应及其产生的聚合物是本领域技术熟练人员所熟知的。许多参考文献公开了这些聚合反应的方法, 例如, 参见美国专利 4,244,826。

这些单体聚合成水溶性的含丙烯酰胺聚合物的方法或所得的聚合物对实施本发明并不是关键性的。聚合反应可以通过化学物质、辐照或其它任何专业技术人员知道的方法进行引发。

本发明所使用的含有丙烯酰胺的水溶性聚合物的分子量并不关键。然而, 目前优选使用分子量为至少约 100,000 的聚合物, 更优选的为至少 100,000 至 20,000,000。分子量的上限并不重要只要聚合物仍然是水可分散性的, 并能泵入井下构造中均可。

目前优选使用的含有丙烯酰胺的水溶性聚合物类选自包括丙烯酰胺均聚物, 甲基丙烯酰胺均聚物, 丙烯酰胺和丙烯酸共聚物, 丙烯酰胺和丙烯酸钾的共聚物, 丙烯酰胺和丙烯酸钠的共聚物, 丙烯酰胺和 *N,N*-二甲基丙烯酰胺的共聚物, 丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺的共聚物, 丙烯酰胺和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙基磺酸钠的共聚物, 丙烯酰胺与 *N*-乙基-2-吡咯烷酮的共聚物, 丙烯酰胺、*N*,

N-二甲基丙烯酰胺和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙基磺酸盐的三元共聚物以及丙烯酰胺、N-乙基-2-吡咯烷酮和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙基磺酸钠的三元共聚物一类化合物。在上述聚合物中,如果至少含有 5%(摩尔)丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺,则聚合物中单体的比例并不关键。

特别优选的实施例是丙烯酰胺均聚物,丙烯酰胺和丙烯酸钠的共聚物,丙烯酰胺和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙基磺酸钠的共聚物,丙烯酰胺和 N-乙基-2-吡咯烷酮的共聚物,及 N-乙基-2-吡咯烷酮、丙烯酰胺与 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙基磺酸钠的三元共聚物。然而,本发明的实施例中也可以使用有更多亚基的其它聚合物。此外,混合使用由上述单体所得的均聚物,二元共聚物,三元共聚物及四元共聚物也在本发明的范畴内。

在组合物中含有丙烯酰胺的水溶性聚合物的用量为约 0.05%(重量)至约 10%(重量),优选是约 0.1%至约 5%(重量),最优选是 0.2%(重量)至 4%(重量)。组合物中聚合物的浓度在一定程度上取决于聚合物的分子量,对特定浓度的聚合物,其分子量越高,所得的凝胶体的粘度越高。

本发明的组合物的其它部分一般是水。

可采用任何适宜的方法制造本发明的组合物。因此,可采用任何适宜的混合方法及组合物中各组分的加入顺序。然而,一般优选方案是聚合物在与其它组分接触之前将其分散在水中,混合顺序可随着

使用的聚合物类型变化而改变。

专业技术人员熟知采用胶凝聚合物来改变井下构造的渗水性能。一般，将含有聚合物和交联剂的水溶液泵入井下构造中，则它渗入构造中高渗水性区域并通过在该区胶凝而改变该区域的渗水性能。

可用类似的方法使用本发明。将含丙烯酰胺的水溶性聚合物，醛化合物和芳族化合物的水溶液泵入井下构造中，以使它发生胶凝时能以同样方式改变井下构造的渗透性能。本发明的优点在于：因为延缓了聚合物的胶凝过程，聚合物有机会渗入更深层的构造区域并影响其渗水性能，而该深层的构造区域由于其远离注入处，通常未受到处理。此外，所得凝胶体的强度有了提高。

在本发明的实施例中，所处理的井下构造的性质并不关键。本发明的组合物可用于或注入于淡水，咸水，或盐水中，其温度范围可在约 21.2 °C 至约 204.4 °C，优选是约 65.6 °C 至约 176.7 °C，最优选是 93.3 °C 到 148.9 °C。

下面的具体实施例说明了本发明的优点，但不能因此使本发明受到不适当的限制。

实施例 I

本实施例的目的是说明由苯酚和甲醛胶凝水溶性聚合物，并以此作为对照实施例。

将 11.3ml 含有 32.4wt % 由 30wt % N - 乙烯基 - 2 - 吡咯烷酮， 15wt% 丙烯酰胺，和 55wt % 2 - 丙烯酰胺基 - 2 - 甲基丙基磺酸钠组成的活性三元共聚物的变型乳液与 500ml 人造海水混合，从而制得 0.7 % 的该三元共聚物溶液，所用的人造海水配方如

下:

NaHCO_3	3.69 克
Na_2SO_4	77.19 克
NaCl	429.00 克
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	29.58 克
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	193.92 克
蒸馏水	适量到 18 升

把 88 % 苯酚(0.233g)和 0.511ml37 % 甲醛的等分试样加入到 100ml 上述的聚合物和人造海水混合物中,使苯酚和甲醛的浓度均达到 2,000ppm. 同样,把 0.582 克苯酚和 1.278ml 甲醛加入到 100ml 聚合物和人造海水混合物中,使苯酚和甲醛的浓度均为 5,000ppm .

接着,将上述两种溶液样品各自装在 3 个安瓿瓶(2.2cm × 22.5cm)中,其加入量都为 20ml. 在氮气氛下密封这 6 个安瓿瓶,然后把它们垂直放入带有释压孔的有分隔间的铝盒中,然后将这些铝盒放入烘箱中,烘箱分别加热并恒定在 93.3 °C, 121.1 °C 和 148.9 °C, 定时将安瓿瓶从烘箱中取出来,在防护罩保护下测定凝胶体的机械强度。

随着交联增加,开始出现小的微胶凝体或微粒,即形成非常少量的凝胶体. 微粒凝胶继续增长,接着出现球状颗粒,称为少量胶凝. 接着出现更大凝胶体,称为部分胶凝,然后产生具有可测量舌形长度的更强的凝胶体. 测量舌形长度的方法为: 将每个安瓿瓶水平地放在安全罩后,让热胶凝的组合物流动到它的平衡位置,然后测量所形成的舌长度. 当胶凝过程随着时间进行时,

产生的凝胶体强度更大，舌形长度更短。此外，当一些凝胶体脱水收缩时，通过测量安瓿瓶处于垂直位置时的液体高度来测定安瓿瓶中的液体含量。凝胶体的机械强度可用数字式表示如下：

$$\text{凝胶强度百分比} = (AL - TL) \times 100/AL$$

式中，AL 即安瓿瓶高度(Cm)，TL 即从凝胶体所接触的瓶管整个圆周处到凝胶体扩展到的最远点的舌形长度（以 Cm 计）。因此，最强的凝胶体可能有 100 % 的胶凝强度，最弱的凝胶体的胶凝强度为 0 %，所得舌形长度见表 I。

表 I

93.3 °C, 121.1 °C 和 148.9 °C 下, 苯酚和甲醛作为交联剂时,
0.7 % 三元共聚物溶液在人造海水中的胶凝过程

温度 交联剂浓度 (ppm)	舌形长度或凝胶体长度 (以厘米计)					
	93.3 °C		121.1 °C		148.9 °C	
	2,000	5,000	2,000	5,000	2,000	5,000
停放时间(天)						
0.3	T	VT	19.6	14.5	13.3	15.8
0.9	VSG	16.6	13.5	12.5	5.0	1.5
1.0	VSG	16.6	14.0	13.0	4.6	1.3
1.1	VSG	16.5	14.6	13.0	5.0	1.2
1.8	15.6	12.5	10.6	11.5	3.2	1.1
2.1	16.0	12.5	12.2	7.8	2.8	2.2
2.8	15.2	11.2	9.5	9.5	2.6	1.8
3.1	14.8	6.8	7.7	9.3	0.9	0.8
4.0	11.8	5.2	7.0	4.7	2.2	1.2
6.9	5.5	6.5	4.3	5.0	0.9	3.0+0.5L
8.1	7.0	7.0	6.0	3.8	1.0	7.0GL+0.5L
8.8	7.6	7.5	7.5	4.0	1.0	5.0GL+0.5L
9.9	7.5	7.8	5.9	3.5	0.8	-
13.8	9.5	7.5	3.4	2.4	0.7	2.1GL+1.0L
21.9	9.0	7.5	3.2	2.0	4.0	3.0GL+1.0L
28.0	10.5	11.2	2.2	1.8	11.7GL+0.2L	7.5GL+1.7L
35.0	11.5	10.5	2.6	2.0	11.5GL+0.3L	7.3GL+2.0L
63.0	10.8	10.5	2.5	2.5+0.1L	9.2GL+1.0L	7.0GL+2.0L
93.0	11.4	11.5GL	3.5	3.3+0.1L	9.4GL+1.5L	6.5GL+4.0L
157.0	-	-	6.0	5.0+0.2L	8.3GL+1.5L	5.6GL+2.7L
197.0	12.5	12.7	6.5	6.3+0.3L	8.8GL+1.5L	5.7GL+2.7L
233.0	13.5	12.6	7.2	6.8+0.3L	9.0GL+1.5L	6.4GL+4.0L
265.0	12.6GL	15.9GL	6.5	7.1+0.3L	9.3GL+1.5L	Terminated
303.0	17.0GL	12.7GL	9.7	7.3+0.3L	9.3GL+1.5L	-
379.0	14.4GL+0.2L	16.3GL	8.5	7.6+0.3L	10.8GL+1.6L	-

表 I (续)

93.3 °C, 121.1 °C 和 148.9 °C 下, 苯酚和甲醛作为交联剂时,
0.7 % 三元共聚物溶液在人造海水中的胶凝过程

温度 交联剂浓度 (ppm)	舌形长度或凝胶体长度 (以厘米计)					
	93.3 °C		121.1 °C		148.9 °C	
	2,000	5,000	2,000	5,000	2,000	5,000
停放时间(天)						
510.0	13.7GL+0.4L	15.6GL	10.3	7.9+0.3L	14.0GL+1.8L	-
562.0	17.0GL+0.5L	15.7GL	11.2	8.7+0.3L	6.9GL+2.7L	-
633.0	18.6GL+0.4L	15.6GL	12.6	9.3+0.4L	7.4GL+2.7L	-
791.0	16.6GL+0.2L	13.7GL	12.5+0.2L	8.7+0.5L	7.7GL+3.7L	-
912.0	19.0GL+0.4L	16.6GL	16.2GL+0.2L	9.9+0.4L	6.9GL+4.0L	-
1109.0	18.7GL+0.4L	16.2G:	16.0GL+0.3L	10.5+0.4L	7.0GL+4.0L	-
1289.0	18.6GL+0.4L	16.5GL	14.7GL+0.3L	11.4+0.3L	Terminated	-
1535.0	18.2GL+0.4L	15.3GL	14.1GL+0.4L	12.8GL+0.4L	-	-

*所给数据即各交联剂浓度

T = 稠 VT = 极稠 VSG = 极少胶凝 GL = 凝胶体长度 L =
从凝胶体分离出的液体高度 (当安瓿瓶处于垂直位置)。

由表 I 可以看出, 当苯酚和甲醛的浓度均为 2, 000PPM 时, 在 93.3 ℃ 下经过 1535 天后, 产生比较差的凝胶体 (根据 18.2Cm 的胶凝长度和 0.4Cm 的液体高度), 液体越高, 脱水收缩程度越大。脱水收缩是不希望的特征。同样, 在苯酚和甲醛各自的浓度均为 5, 000ppm 时, 胶凝产生得更快, 形成更短的凝胶体。

从表 I 还可以看出, 在给定的交联剂浓度下 (2, 000PPM), 在较高温度下 (121.1 ℃), 胶凝速率增加, 从而使舌形长度减短, 胶凝强度增加。然而, 在 148.9 ℃ 的温度下, 在经过 63 天后, 可观察到过度的脱水收缩 (1.0Cm 高液体), 然后, 在经过 1109 天后, 凝胶体排出 4.0Cm 高的液体, 此时脱水收缩严重。

实施例 II

本实施例证明用一种醛的前体, 六亚甲基四胺 (HMTA) 来代替甲醛, 能产生类似的胶凝过程。

除了将 HMTA 代替组合物中的甲醛, 如实施例 I 所示方法进行实验。结果列于表 II。

表 II

93.3 °C, 121.1 °C 和 148.9 °C 下, 苯酚和六亚甲基四胺作为交联剂时, 0.7 % 三元共聚物溶液在人造海水中的胶凝过程

温度 交联剂浓度 (ppm)	舌形长度或凝胶体长度 (以厘米计)					
	93.3 °C		121.1 °C		148.9 °C	
	2,000	5,000	2,000	5,000	2,000	5,000
停放时间(天)						
0.3	T	VT	PG	21.8	22.1	23.0
0.9	VSG	PG	13.5	6.5	13.2	5.7
1.0	VSG	21.6	13.5	8.0	14.0	Terminated
1.1	VSG	20.4	13.0	5.2	13.8	-
1.8	PG	20.0	12.4	5.5	11.2	-
2.1	15.2	19.1	11.4	5.8	9.7	-
2.8	18.0	18.2	6.7	6.0	9.7	-
3.1	18.0	19.4	11.0	5.8	9.5	-
4.0	14.7	10.0	7.6	6.0	9.6	-
6.9	8.0	6.5	9.8	7.5	9.8	-
8.1	8.0	5.8	7.4	6.1	8.9	-
8.8	13.8	5.8	9.8	7.0	7.0	-
9.9	10.5	6.2	9.0	7.6	7.4	-
13.8	14.5	8.5	8.5	5.0	7.0	-
21.9	8.3	9.8	8.0	4.5	6.0	-
28.0	14.2	10.0	5.2	4.5	4.7	-
35.0	11.0	10.0	7.0	3.3	8.5	-
63.0	10.5	10.5	8.0	3.0	4.0	-
93.0	9.3	14.5	6.2+0.2L	3.4+0.1L	14.0GL+0.8L	-
157.0	-	-	12.3	2.0	9.7GL+2.1L	-

表 II (续)

温度 交联剂浓度 (ppm)	舌形长度或凝胶体长度 (以厘米计)					
	93.3 °C		121.1 °C		148.9 °C	
	2,000	5,000	2,000	5,000	2,000	5,000
停放时间(天)						
197.0	5.9	5.4	4.5+0.3L	1.7	12.5GL+2.5L	
233.0	7.2	3.8	8.6+0.8L	2.9	7.5GL+3.7L	-
265.0	7.7	11.0	9.3+0.8L	4.5	10.6GL+3.6L	-
303.0	4.3	7.8	11.5+0.9L	2.8	Terminated	-
379.0	17.0GL	11.0	10.6GL+1.1L	3.9	-	-
510.0	11.2GL+1.5L	7.8+0.3L	10.5GL+1.1L	4.0+0.3L	-	-
562.0	12.5GL+1.5L	8.9+0.5L	11.3GL+1.1L	4.4+0.4L	-	-
633.0	14.1GL+1.7L	9.4+0.4L	11.1GL+1.1L	3.7+0.3L	-	-
791.0	12.7GL+1.5L	7.5+0.3L	11.0GL+1.0L	5.2+0.2L	-	-
912.0	13.5GL+1.7L	10.3+0.5L	14.0GL+1.1L	5.5+0.3L	-	-
1109.0	12.9GL+2.2L	9.9+0.6L	11.1GL+1.4L	5.8+0.4L	-	-
1289.0	12.7GL+1.9L	9.5+0.5L	13.5GL+1.2L	12.4GL+0.3L	-	-
1535.0	11.9GL+1.9L	9.4+0.6L	11.3GL+1.8L	12.2GL+0.2L	-	-

*所给数据即各交联剂浓度

T = 稠 VT = 极稠 VSG = 极少胶凝 PG = 部分胶凝 GL = 凝胶体长度 L = 从凝胶体分离出的液体高度 (当安瓿瓶处于垂直位置) 。

由表 II 可以看出，在同样的浓度和温度下，用 HMTA 和苯酚作为交联剂所形成的凝胶体，其质量类似于用苯酚 - 甲醛交联系统形成的凝胶体。

实施例 III

本实施例证明含有 HMTA 与对羟基苯甲酸甲酯的本发明组合物，能形成比用苯酚和甲醛或用苯酚和 HMTA 作为交联剂更优质的凝胶体。

除了交联剂是对羟基苯甲酸甲酯和 HMTA，及所测交联剂浓度为 3,500ppm，而不是 5,000ppm 之外，如实施例 I 所述方法进行实验。实验结果如表 III 所示。

表 III

93.3 °C, 121.1 °C 和 148.9 °C 下, 对羟基苯甲酸甲酯 与六亚甲基四胺为交联剂时, 0.7 % 三元聚合物在人造海水中的胶凝过程。

温度 交联剂浓度* (ppm)	舌形长度或凝胶体长度 (以厘米计)					
	93.3 °C		121.1 °C		148.9 °C	
	2,000	3,500	2,000	3,500	2,000	3,500
停放时间(天)						
0.2	T	T	T	T	VSG	VSG
0.9	T	T	VSG-SG	VSG-SG	PG	SG
1.0	T	VT	S-PG	S-PG	PG	SG
1.2	T	VT	S-PG	S-PG	PG	SG
3.9	VSG	SG	SG	SG	PG	S-PG
6.9	SG	S-PG	SG	S-PG	PG	19.8
11.9	S - PG	PG	S-PG	S-PG	16.9	11.2
18.1	PG	21.0	PG	PG	16.5	3.9
21.9	PG	20.0	PG	PG	VSG	12.4
29.0	PG	16.8	PG	16.0	VSG	11.4GL
61.0	16.1	11.1	5.2	2.5	VSG	15.0GL+1.0L
71.0	16.0	11.1	4.0	2.3	VSG	15.0GL+1.7L
89.0	15.9	13.2	2.2	1.4	VSG-SG	19.0GL+1.0L
110.0	16.4	15.2	2.2	1.1	VSG	12.0GL+1.0L
120.0	16.4	15.1	2.5	1.6	VSG	14.1GL+1.5L
155.0	16.2	15.4	2.5	2.3	VSG	8.8GL+1.5L
279.0	13.0	8.5	3.5	0.0	NG	11.0GL+1.5L
383.0	12.7	7.3	4.7	3.4	Thin	16.5GL+2.0L
550.0	7.9	4.0	4.7	5.6	Thin	11.5GL+2.0L
775.0	2.1	1.8	4.4	2.6	Terminated	Terminated
1022.0	2.7	1.8	3.2	2.6	-	-

*所给数据即各交联剂的浓度。

T = 稠, VSG = 极少量胶凝, SG = 少量胶凝, S - PG = 从少量胶凝到部分胶凝, PG = 部分胶凝, GL = 凝胶体长度, L = 从凝胶体分离出的液体高度 (当安瓿瓶处于垂直位置)。

从表 III 的结果可以看出：与表 I 或表 II 所得到的凝胶体相比，实施例 III 获得了强度大大增强的凝胶体（即舌形长度更短），从表 III 还可以看出：含有 2,000ppm 对羟基苯甲酸甲酯和 2000ppm 六亚甲基四胺的组合物在 93.3 °C 下经过 550 天停放或在 121.1 °C 下经过 71 天停放后，才能形成牢固的凝胶体（舌形长度短）。然而，表 III 的结果显示出在 148.9 °C 下发生一定脱水收缩。表 III 的结果还说明了 HMTA 和对羟基苯甲酸甲酯是适宜于在高温下形成牢固的凝胶和延缓胶凝过程的有效交联剂。

实施例 IV

本实施例表明用含丙烯酰胺的聚合物，乙酸苯酯，和甲醛的组合物可得到优质的凝胶体。

除了使用乙酸苯酯代替苯酚，及每种交联剂仅使用一种浓度（1, 000ppm）之外，如实施例 I 所述方法进行实验。结果见表 IV。

表 IV

93.3 ℃, 121.1 ℃ 和 148.9 ℃ 下, 1, 000ppm 乙酸苯酯和 1,000ppm 甲醛作为交联剂时, 0.7 % 三元聚合物在人造海水中的胶凝过程。

停放时间(天)	舌形长度或凝胶体长度(GL)(以厘米计)		
	93.3 ℃	121.1 ℃	148.9 ℃
0.2	T	T	T
0.9	T	T	T
1.2	T	T	T
1.9	T	T	T
4.9	T	T	2.4
6.2	T	T	1.1
9.1	T	T	0.4
15.1	T	S-PG	0.6
20.1	T	3.1	0.5
37.0	T	0.0	0.8
47.0	T	0.0	0.9
54.0	T	0.0	0.8
98.0	稀	0.0	0.8
210.0	1.7	0.0	0.7
279.0	3.5	0.0	1.0
481.0	5.5	0.0	4.2+0.3L
706.0	10.0GL	0.0	-
950.0	9.7GL	0.0	-

T = 稠, SG - PG = 少量胶凝到部分胶凝, GL = 凝胶体长度, L = 从凝胶体分离出的液体高度 (当安瓿瓶处于垂直位置时)。

同样，从表 IV 可以看出：即使交联剂浓度非常低时（1,000ppm），用本发明的组合物能形成牢固的凝胶。例如，在 121.1 °C 下停放 20 天后就可以形成强度为 100 % 的凝胶（即舌形长度 0.0）。

实施例 V

本实施例说明含丙烯酰胺的三元共聚物，水杨酸和 HMTA 的本发明的可胶凝组合物，可以生成牢固的凝胶。

除了用水杨酸代替对羟基苯甲酸甲酯外，如实施例 III 所述的方法进行实验。同样，列于表 V 中的结果说明；在 121.1 °C 下本发明的各含 2,000ppm 交联剂的组合物的胶凝作用可延缓到停放 31 天之后发生，并且，经过 157 天之后，能形成牢固的凝胶（舌形长度为 0.7）。

表 V

93.3 ℃, 121.1 ℃ 和 148.9 ℃ 下, 水杨酸和六亚甲基四胺作为交联剂, 0.7 % 三元共聚物在人造海水中的胶凝过程。

温度 交联剂浓度* *(ppm)	舌形长度或凝胶体长度 (以厘米计)					
	93.3 ℃		121.1 ℃		148.9 ℃	
	2,000	3,500	2,000	3,500	2,000	3,500
停放时间(天)						
0.3	T	T	T	T	T	T
0.8	T	T	T	T	T	VT
1.0	T	T	T	T	T	VT
1.2	T	T	T	T	T	VT
1.8	T	T	T	T	T	VT
2.2	T	T	T	T	VSG	VSG
2.8	T	T	T	T	VSG-SG	VSG - SG
3.1	T	T	T	T	S-PG	S - PG
5.9	T	T	T	T	6.6	12.0
8.9	T	T	T	T	4.5	4.5
13.8	T	T	T	T	3.9	1.7
16.9	T	T	T	T	3.5	1.8
23.9	T	T	T	T	10.8	2.5
31.0	稀	T	T	VSG	11.0	2.8
62.0	..	T	6.2	18.7	6.8	4.7
91.0	..	T	2.9	12.2	12.8	3.4
112.0	..	T	2.3	6.3	12.8	3.6
122.0	..	T	2.1	4.0	13.6	3.5
157.0	T	VT	1.5	3.6	14.8	3.5
281.0	NG	VT	0.7	2.0	19.0GL	9.5
384.0	NG	VT	0.6	2.3	BG	6.5
582.0	VSG	VT	0.6	1.9	BG	11.5
770.0	11.5	14.5	0.5	2.1	终止	11.5
1024.0	6.0	14.1+0.3L	0.5	2.2		12.2

*所给数据即各交联剂的浓度

T = 稠, VT = 极稠, VSG = 极少胶凝, BG = 凝胶体破坏,
S - PG = 少量胶凝到部分胶凝, VSG - SG = 极少量胶凝到少

量胶凝，GL = 凝胶体长度，L = 从凝胶体分离出的液体高度(当安瓿瓶处于垂直位置时)

同样，表 V 所示的结果说明：甚至在 148.9 °C 温度下 (3, 500ppm 浓度时)，本发明的聚合物能延缓胶凝过程并形成牢固的凝胶。

实施例 VI - X

实施例 VI - X 进一步说明了本发明含丙烯酰胺三元聚合物和适当交联化合物的可胶凝组合物也能形成牢固的凝胶。

除了用表 VI - X 中所示的交联剂及其浓度代替实施例 I 中的外，如实施例 I 所述的方法进行实验。如表 VI - X 所示，本发明的一些组合物直到在高温下停放数月后才能胶凝并最终形成牢固的凝胶 (舌形长度短)，特别是那些含有乙酸苯酯和 HMTA (表 V III)，与水杨酸苯酯和 HMTA (表 X) 的组合物，它们在 121.1 °C 下形成舌形长度为 0 的凝胶。

表 VI

93.3 ℃, 121.1 ℃和 148.9 ℃下, 乙酰水杨酸和六亚甲基四胺作为交联剂时, 0.7 % 三元聚合物在人造海水中的胶凝过程。

温度 交联剂浓度* *(ppm)	舌形长度或凝胶体长度GL(以厘米计)					
	93.3 ℃		121.1 ℃		148.9 ℃	
	2,000	3,500	2,000	3,500	2,000	3,500
停放时间(天)						
0.2	T	T	T	T	T	T
0.8	T	T	T	T	T	T
1.0	T	T	T	T	T	T
1.2	T	T	T	T	T	T
3.2	T	T	T	VT	T	T
3.8	T	T	T	VT	T	VSG
4.8	T	T	T	T	S - PG	S - PG
7.9	T	T	T	T	VSG	VSG
15.0	T	T	T	T	VSG	VSG
47.0	T	T	18.0	PG	VSG	VSG
57.0	T	T	13.6	16.5	VSG	VSG
75.0	稀	稀	5.6	6.9	VSG - SG	5.5GL+5.0L
96.0	..	..	4.0	4.4	VSG - SG	4.6GL+5.6L
106.0	..	..	3.4	3.2	VSG - SG	5.5GL+5.0L
141.0	..	..	3.4	2.6	VSG - SG	4.9GL+5.0L
369.0	..	NG	2.3	1.9	稀	3.3GL+5.2L
536.0	..	S - PG	1.7	1.7	..	2.9GL+5.3L
762.0	..	13.2	2.2	2.3	终止	2.5GL+4.5L
1008.0	终止	5.3	1.5	1.7	-	2.4GL+4.5L

*所给数据即各交联剂浓度

T = 稠, VT = 极稠, VSG = 极少量胶凝, S - PG = 少量胶凝到部分胶凝, NG = 无胶凝, PG = 部分胶凝, L = 从凝胶分离出的液体高度(当安瓿瓶处于垂直位置时)

表 VII

93.3 °C, 121.1 °C 和 148.9 °C 下, 交联剂乙酸苯酯和甲醛浓度各为 1,000ppm 时, 0.7 % 三元共聚物在人造海水中的胶凝过程。

停放时间(天)	舌形长度或凝胶体长度(GL)(厘米)		
	93.3 °C	121.1 °C	148.9 °C
0.2	NG	NG	NG
0.8	NG	NG	NG
1.0	NG	NG	NG
1.2		NG	NG
1.9	T	NG	NG
2.9	T	NG	SG
3.2	T	NG	PG
6.0	T	NG	4.5
10.0	T	NG	3.1
17.0	T	S-PG	2.5
24.0	T	15.2	2.6
29.0	T	8.7	2.5
42.0	NG	5.5	4.9
55.0	NG	4.8	10.6
83.0	NG	3.2	15.1
146.0	VSG	2.6	*
261.0	PG	2.6	-
324.0	17.9	2.8	-
367.0	17.1	2.9	-
416.0	16.5	2.9	-
574.0	14.2	3.3	-
680.0	12.3	3.3	-
1070.0	13.7	5.6	-

T = 稠, NG = 无胶凝, VSG = 极少量胶凝, S - PG = 少量胶凝到部分胶凝, PG = 部分胶凝

*安瓿瓶被意外打破

表 VIII

93.3 °C, 121.1 °C 和 148.9 °C 下, 乙酸苯酯和六亚甲基四胺作为交联剂时, 0.7 % 三元聚合物在人造海水中的胶凝过程。

温度 交联剂浓度* *(ppm)	舌形长度或凝胶体长度(GL) (厘米)					
	93.3 °C		121.1 °C		148.9 °C	
	1,950	3,400	1,950	3,400	1,950	3,400
停放时间(天)						
0.2	NG	T	T	T	VSG	VSG
0.9	T	T	T	T	VSG	VSG
1.2	T	T	VSG	VSG	VSG	VSG
3.9	VSG	VT	VSG	T	VSG	S-PG
7.9	VSG	VSG	VSG	T	VSG	7.2
11.2	VSG	VSG	VSG	T	S-PG	5.2
15.0	VSG-SG	VSG	VSG	T	S-PG	4.0
18.9	VSG-SG	VSG	VSG	VSG	PG	3.0
77.0	S-PG	S-PG	PG	1.7	6.9	2.0
127.0	S-PG	PG+0.5L	3.8	0.0	7.5	0.0
153.0	PG	PG+0.8L	2.8	0.0	15.8	3.5
197.0	PG	13.5GL+1.1L	1.8	0.2	17.5GL	3.2
246.0	PG	12.9GL+1.8L	1.8	0.2	17.5GL	3.8
298.0	12.0GL+2.3L	13.1GL+1.5L	1.3	0.0	PG	4.6
405.0	14.0GL+1.8L	11.7GL+1.8L	1.5	0.0	SG	11.5
510.0	14.0GL+2.1L	10.7GL+1.6L	1.2	0.0	终止	13.0+0.2L
677.0	14.0GL+2.2L	8.5GL+1.8L	1.7	0.0	-	PG
898.0	11.1GL+2.1L	2.9	2.5	0.0	-	BG
1142.00	6.1+2.1L	2.6	3.1	0.0	-	终止

*所给数据即各交联剂浓度

T = 稠, VT = 极稠, VSG = 极少量胶凝, S - PG = 少量胶凝到部分胶凝, PG = 部分胶凝, BG = 凝胶体破坏, GL = 凝胶体长度, L = 从凝胶体分离出的液体的高度 (当安瓿瓶处于垂直位置时)

表 IX

93.3 °C, 121.1 °C 和 148.9 °C 下, 4 - 氨基水杨酸和六亚甲基四胺作为交联剂时, 0.7 % 三元共聚物在人造海水中的胶凝过程。

温度 交联剂浓度* *(ppm)	舌形长度或凝胶体长度(GL) (厘米)					
	93.3 °C		121.1 °C		148.9 °C	
	2,000	3,500	2,000	3,500	2,000	3,500
停放时间(天)						
0.2	6.9	13.2	4.7	4.0	5.6	5.1
0.8	3.9	3.6	6.0	4.9	8.1	8.0
1.2	4.0	3.8	5.0	5.1	7.5	7.8
2.0	4.0	3.6	6.0	5.8	13.5	8.5
4.9	4.0	3.7	6.8	6.4	10.8	12.9
5.9	4.7	4.4	6.8	10.3	12.3	5.2
12.0	3.8	6.0	6.5	10.6	14.4	12.1
19.0	4.2	4.0	6.7	7.3	14.9	13.2
47.0	6.3	5.7	11.1	7.5	PG	PG
75.0	5.2	9.4	8.4	7.2	PG+3.7L	PG+3.5L
138.0	6.5	8.8	10.8	6.3	-	-
239.0	4.2	3.7	5.7	7.3	终止	终止
316.0	4.8	3.4	8.7	4.7	-	-
359.0	4.3	3.9	12.5	4.8	-	-
391.0	4.4	7.8	7.8GL+1.0L	7.3	-	-
408.0	6.4	7.9	10.7GL+1.6L	7.2	-	-
566.0	4.2	6.7	6.8GL+2.1L	8.7+0.1L	-	-
672.0	4.4	4.0	6.7GL+2.2L	9.0+0.1L	-	-
884.0	6.1	7.7	6.8GL+2.3L	2.6+0.1L	-	-

*所给数据即各交联剂浓度

PG = 部分胶凝, L = 从凝胶体分离出的液体的高度(当安瓿瓶处于垂直位置时)

表 X

93.3 ℃, 121.1 ℃和 148.9 ℃下, 水杨酸苯酯和
六亚甲基四胺 作为交联剂时, 0.7 % 三元聚合物在人造海水中的
胶凝过程。

温度 交联剂浓度* *(ppm)	舌形长度或凝胶体长度 (以厘米计)					
	93.3 ℃		121.1 ℃		148.9 ℃	
	1,950	3,400	1,950	3,400	1,950	3,400
停放时间(天)						
0.2	NG	NG	NG	NG	NG	NG
0.9	NG	NG	NG	NG	VSG	VSG
1.1	NG	NG	NG	NG	VSG	VSG
1.9	NG	NG	NG	NG	VSG-SG	VSG - SG
4.9	T	T	NG	NG	7.7	7.8
8.9	T	VSG	T	T	4.5	4.1
12.2	T	VSG	T	T	4.0	3.4
16.0	T	VSG	NG	NG	3.5	1.7
19.9	T	VSG	NG	NG	3.0	0.9
77.0	T	VSG	4.8	2.7	10.1	1.9
128.0	VSG	VSG	1.9	0.0	3.6	0.0
162.0	VSG	VSG	1.4	0.0	11.1	4.5
198.0	VSG	VSG	1.3	0.3	11.1	1.8
247.0	VSG-SG	S - PG	1.1	0.4	12.2	2.2
299.0	VSG-SG	S - PG	0.6	0.0	12.9	2.1
406.0	NG	NG	0.6	0.0	15.8	2.1
511.0	SG	S - PG	1.0	0.0	PG	3.3
678.0	SG	S - PG	0.9	0.0	BG	3.6+0.4L
899.0	SG	SG	1.1	0.0	终止	8.9+0.4L
1142.0	终止	终止	1.5	0.0	终止	9.5

*所给数据即各交联剂近似浓度。

T = 稠, VT = 极稠, NG = 无胶凝, VSG = 极少量胶凝,
VSG - SG = 极少量胶凝到少量胶凝, BG = 胶凝破坏, S - PG
= 少量胶凝到部分胶凝, PG = 部分胶凝, GL = 凝胶体长度, L
= 从凝胶体分离出的液体高度 (当安瓿瓶处于垂直位置时)。

以上各实施例的结果很清楚地说明：本发明非常适于实现各目标并达到已提出的和其内在的目标和优点。技术人员对此可以进行改进，但这种改进应包括在由说明书和权利要求书所定义的本发明的精神之内。