

Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

207 726

Int.Cl.³

3(51)

C 08 F220/56

C 09 K 7/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 08 F/ 2489 601
(31) 216.671

(22) 14.12.81
(32) 15.12.80

(44) 14.03.84
(33) US

(71) siehe (73)

(72) KUEHLEIN, KLAUS, DR, DIPL.-CHEM., DE; ENGELHARDT, FRIEDRICH, DR, DIPL.-CHEM., DE; RIEGEL, ULRICH, DE; HALASZ, SIGMAR VON, DR, DIPL.-CHEM., DE; DAWSON, JEFFERY C., DIPL.-CHEM., US; REED, ANTHONY R., DIPL.-CHEM., US

(73) CASSELLA AG, FRANKFURT/MAIN, DE; DRESSER INDUSTRIES, INC., DALLAS, US

(74) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 62111/11/39/36 1020 BERLIN WALLSTRASSE 23/24

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES WASSERLOESLICHEN COPOLYMERISATS

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen Copolymerisats, das bei der Stimulierung von Erdgas- und Erdölbohrungen durch Drucksäuerung mit einer Säurelösung den dabei verwendeten Säuren als Reibungsverminderer zugesetzt wird. Das erfindungsgemäße Copolymerisat enthält in seinem Makromolekül mindestens 5 Gew.-% von Einheiten, die eine Formylaminogruppe der Formel a) aufweisen, worin R¹ Wasserstoff, Methyl oder Hydroxymethyl ist, und mindestens 10 Gew.-% von Einheiten, die eine Aminocarbonylgruppe der Formel b) aufweisen. Das Copolymerisat setzt sich in statistischer Verteilung zu 5 bis 50 Gew.-% aus Einheiten der Formel I, 10 bis 95 Gew.-% aus Einheiten der Formel II und 0 bis 85 Gew.-% aus Einheiten der Formel III zusammen. R¹ = Wasserstoff, Methyl oder Hydroxymethyl; R² = Wasserstoff oder Methyl; X = Cyan, Carboxyl u. a. Formeln a), b), I, II und III

248960 1 -1-

Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen
Copolymerisats

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen Copolymerisats, das bei der Stimulierung von Erdgas- und Erdölbohrungen durch Drucksäuerung mit einer Säurelösung und den dabei verwendeten Säuren als Reibungsverminderer zugesetzt wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Eine bekannte Stimulationstechnik für Erdöl- und Erdgasbohrungen, die zum Zwecke der Steigerung der Förderrate und der Gesamtausbeute aus unterirdischen Carbonatformationen eingesetzt wird, ist die sogenannte Drucksäuerung. Carbonatformationen in diesem Sinne sind beispielsweise Dolomit, Kalkstein oder andere Lagergesteine, die kalkartiges Material enthalten. Die Drucksäuerung wird in der Regel so durchgeführt, daß eine wäßrige Säure, welche gegebenenfalls noch sogenannte Stützmittel enthalten kann, in die zu stimulierende Bohrung eingepumpt wird, und zwar unter einem Druck, der den Formationsdruck übersteigt. Dies hat zur Folge, daß neue Risse und Kanäle, sogenannte Frakturen, in die Formation gesprengt werden. Bei der Technik der Drucksäuerung werden durch die eingepreßte Säure zusätzlich die Oberflächen der Gesteinsfrakturen angeätzt, und, sofern die Säure zusätzlich ein Stützmittel enthält, wird dieses Stützmittel in die geöffneten Frakturen hineintransportiert. Sowohl die unregelmäßige Anätzung der heterogenen Fraktur-Oberfläche als auch die Einlagerung des Stützmaterials führen dazu, daß die Frakturen nach Druckent-

248960 1 - 2 -

lastung sich nicht mehr vollständig schließen können. In jedem Fall entsteht so ein besser durchlässiger Kanal, der es dem Erdöl bzw. Erdgas gestattet, nach Druckentlastung auf die Förderbohrung zuzufließen.

Bei der Technik der Drucksäuerung ist es erforderlich, die Säure, das sogenannte Fluid, mit großer Geschwindigkeit in die Bohrung einzupumpen, damit sich der erforderliche Sprengdruck für das Gestein aufbauen kann. Hierbei zeigt es sich, daß ein gravierender Anteil des Injektionsdruckes durch Reibungskräfte verlorenght, die zwischen dem in turbulenter Strömung einfließenden Fluid und den Leitungswänden auftreten. Da dieser Druckverlust, der sogenannte Reibungsdruck, mit der Injektionsgeschwindigkeit ansteigt, wird mit steigender Injektionsgeschwindigkeit ein immer geringerer Druckanteil als Behandlungsdruck hydraulisch auf die Formation übertragen. Durch Zusatz geringer Konzentrationen von Polymeren zu dem Behandlungsfluid wird nun die Strömung des eingepumpten Fluids laminarisiert, so daß auch bei hohen Injektionsgeschwindigkeiten der Reibungsdruck erheblich vermindert und somit ein wesentlich größerer Anteil des Kopfdruckes auf das Lagergestein übertragen wird.

Gebräuchliche Reibungsverminderer, die bei der Durchführung der Drucksäuerung eingesetzt werden, sind Polysaccharide, wie z. B. Hydroxyethylzellulose, Xanthan-Gummi (Stoffwechselprodukt von *Xanthomonas campestris*) hydroxypropyliertes Guar gummi (aus den Samen von *Cyanopsis tetragonolobus*) oder synthetische Polymere auf der Basis von Polyacrylamid.

Beim Einsatz von Polysacchariden als Reibungsverminderer ergeben sich dadurch Probleme, daß diese Verbindungen in hochkonzentrierten Säuren wenig beständig sind. Normalerweise

248960 1 - 3 -

werden Polysaccharide in starken Säuren hydrolysiert oder abgebaut, wobei die reibungsvermindernde Wirkung verloren geht. Auch der Einsatz von synthetischen Polyacrylamiden als Reibungsverminderer hat technische Nachteile:

In Gegenwart von starken Säuren werden Polyacrylamide schnell zu unlöslichen Abbauprodukten hydrolysiert. Diese fallen aus den Behandlungsfluids aus und können durch Verstopfung der Fraktion zu einer Behinderung des Öl- bzw. Gasflusses und damit zu einer schweren Schädigung der Lagerstätte führen.

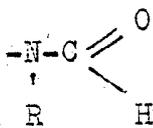
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuartiger Reibungsverminderer, die säurestabil sind und keine unlöslichen Abbauprodukte liefern, so daß eine Steigerung der Fördermenge ermöglicht wird.

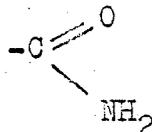
Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften aufzufinden, die als Reibungsverminderer in für die Drucksäuerung vorgesehenen Säuren geeignet sind.

Erfindungsgemäß wird ein Copolymerisat zur Verfügung gestellt, welches in statistischer Verteilung in seinem Makromolekül mindestens 5 Gew.-% von Einheiten enthält, die eine Formylaminogruppe (A) aufweisen und mindestens 10 Gew.-% von Einheiten, die eine Aminocarbonylgruppe (B) enthalten.



(A)



(B)

248960 1 - 4 -

Das erfindungsgemäße Copolymerisat kann als verbesserter Reibungsverminderer für die Drucksäuerung von unterirdischen, kalkhaltigen Formationen eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Polymerisat ist säurelöslich, und auch seine Abbauprodukte sind sowohl säurelöslich als auch stabil.

Vorzugsweise setzen sich die neuen erfindungsgemäßen Copolymerisate zusammen aus 5 bis 50 Gew.-% von Einheiten der Formel I



10 bis 95 Gew.-% von Einheiten der Formel II



und 0 bis 85 Gew.-% von Einheiten der Formel III



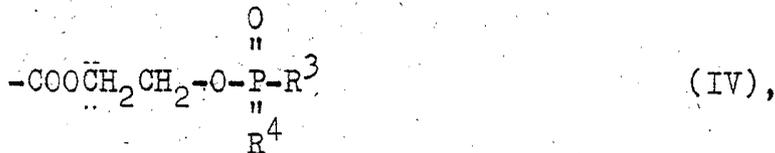
worin R^1 für Wasserstoff, Methyl und oder Hydroxymethyl und R^2 für Wasserstoff oder Methyl steht und X Cyan, Carboxyl, oder dessen Alkali oder Ammoniumsalze, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkoxy-carbonyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen; N-Methylolamidocarbonyl

248960 1

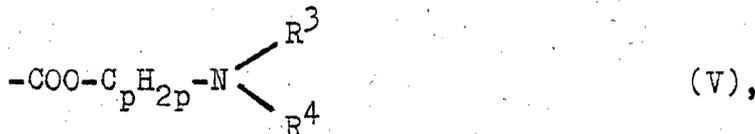
- 5 -

62 111/11

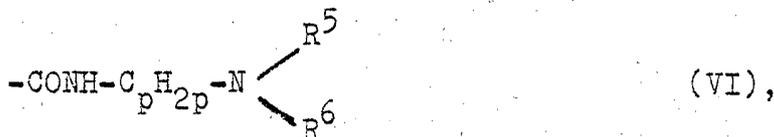
der Formel $\text{HOCH}_2\text{NH-CO-}$, dessen Methylolgruppe ebenfalls mit Alkanolen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen veräthert sein kann; Alkanoylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls durch Methylol oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen N-substituiert sein kann; Pyrrolidonyl-(1); Phenyl; Pyridinium; die Sulfonsäuregruppe; Sulfoalkylamido-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen; die Phosphonsäuregruppe, wobei Sulfonsäure und Phosphonsäuregruppen auch als Alkali- oder Ammoniumsalze vorliegen können; einen Rest der Formel IV



worin R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für Alkyl mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, Kohlenstoffatomen stehen; einen Rest der Formel V



worin R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben und p für eine Zahl von 1 bis 4 steht; oder einen Rest der Formel IV



worin R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und für Alkyl mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, Kohlenstoffatomen stehen

248960 1 - 6 -

und p für eine Zahl von 1 bis 4 steht; sowie die den Formeln V und VI entsprechenden, beispielsweise durch Dimethylsulfat oder Methylchlorid quaternisierten Gruppen bedeutet.

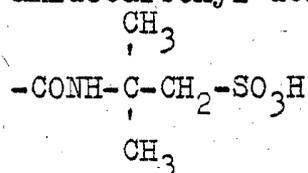
Die erfindungsgemäßen Copolymerisate sind statistisch, d. h., daß die Verteilung der Einheiten I bis III in dem Makromolekül statistisch ist.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Copolymerisate mehrere verschiedene Einheiten der Formeln I und III enthalten, z. B. verschiedene Einheiten der Formel III, die sich durch unterschiedliche Bedeutung der Reste X oder R² voneinander unterscheiden. In der Regel hat in einem einzelnen Makromolekül X nicht mehr als 3, vorzugsweise nicht mehr als zwei, verschiedene Bedeutungen. Copolymerisate dieser Art werden hergestellt, indem man mehrere verschiedene Comonomere, in der Regel nicht mehr als drei, vorzugsweise nicht mehr als zwei, die sich durch unterschiedliche Bedeutungen des Restes X und/oder R² voneinander unterscheiden, bei der Copolymerisation eingesetzt. In der Regel haben die Copolymerisate dieser Erfindung K-Werte (Vergl. Fikentscher, "Cellulosechemie" Bd 13, S. 58 (1932) zwischen 25 und 250, was Molekulargewichten zwischen 20.000 und 15×10^6 entspricht. Als Reibungsverminderer bevorzugt sind solche erfindungsgemäßen Copolymerisate, die K-Werte zwischen 50 und 200 aufweisen entsprechend Molekulargewichten zwischen 100.000 und 4×10^6 .

Bevorzugte erfindungsgemäße Copolymerisate bestehen aus 5 bis 30 Gew.-% von Einheiten der Formel I, 50 bis 80 Gew.-% von Einheiten der Formel II und 1 bis 60 Gew.-% von Einheiten der Formel III.

248960 1 - 7 -

Weiterhin sind solche Copolymerisate bevorzugt, in denen R² Wasserstoff oder Methyl bedeutet, oder solche, in denen X Carboxyl, die Sulfonsäuregruppe, 3-Sulfo-2-methyl-propyl-(2)-amidocarbonyl der Formel



Alkanoylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls mit Methylol oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen N-substituiert sein kann, Pyrrolidonyl-(1) oder einen Rest der oben angegebenen und definierten Formeln V oder VI bedeutet, wobei jede Säuregruppe auch als Natrium-Kalium- oder Ammoniumsalz vorliegen kann.

Besonders bevorzugt für den Einsatz als Reibungsverminderer bei der Stimulation von Erdgas- oder Erdölbohrungen sind solche erfindungsgemäßen Copolymerisate, in die die Einheiten der Formel I durch Mitverwendung von N-Vinylformamid und die Einheiten der Formel III durch Mitverwendung von N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinylpyrrolidon oder 2-Acrylamido-2-methyl-propan-sulfonsäure oder Mischungen davon bei der Copolymerisation eingeführt wurden.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate sind leicht in Wasser oder wäßrigen Säuren löslich und können daher leicht gehandhabt werden. Beim Einsatz in Drucksäuerungsverfahren können die Polymerisate der Säure in Form von wäßrigen 0,5 bis 6 Gew.-%igen Lösungen zugesetzt werden (Polymerisatlösungen mit einer Konzentration über 6 Gew.-% sind zu viscos und daher schwierig zu handhaben), in Form von Kohlenwasserstoff-

248960 1 - 8 -

Dispersionen, die Emulgiermittel und 20 bis 50 Gew.-% des Polymerisats enthalten, oder in Form von Öl-in-Wasser oder Wasser-in-Öl-Emulsionen, die Emulgatoren und 20 bis 50 Gew.-% des Polymerisats enthalten. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Copolymerisate in Form einer Wasser-in-Öl-Emulsion mit dem höchstmöglichen Polymergehalt, normalerweise 20 bis 75 Gew.-%, eingesetzt. Öle, die für die Herstellung dieser Wasser-in-Öl-Emulsionen geeignet sind, sind beispielsweise verzweigte oder unverzweigte Paraffin-Kohlenwasserstoff-Fraktionen mit einem Siedebereich von 150 bis 250 °C. Je nach der Monomeren-Zusammensetzung und den daraus resultierenden Eigenschaften wirken die erfindungsgemäßen Copolymerisate in Konzentrationen von 0,06 bis 0,12 Gew.-%, bei Temperaturen von normaler Raumtemperatur bis zu Temperaturen oberhalb 80 °C als hocheffektive Reibungsverminderer, wobei die Wirkungsdauer lange Zeit, beispielsweise mehr als 10 Tage anhält. Selbst beim Eintreten von hydrolytischem Abbau von Seitenketten des Copolymerisats bleiben die Abbauprodukte säurelöslich und scheiden sich nicht aus der Lösung aus. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Copolymerisate mit Säuren kombiniert, die unter Normalbedingungen flüssig sind und insbesondere mit anorganischen oder starken niederen organischen Säuren. Beispiele für Säuren, die gemeinsam mit dem erfindungsgemäßen Copolymerisat eingesetzt werden können, sind Fluorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Monochloressigsäure, Dichloressigsäure oder Trichloressigsäure. Am gebräuchlichsten ist der Einsatz von Chlorwasserstoffsäure, die in Konzentrationen von 3 bis 28 Gew.-% eingesetzt wird, je nach den erforderlichen Behandlungsbedingungen und den Eigenschaften der Lagerstätte.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate werden hergestellt durch Copolymerisation von 5 bis 50 Gew.-% eines gegebenen-

248960 1

62 111/11

- 9 -

falls N-substituierten Vinylformamids der Formel Ia



10 bis 95 Gew.-% Acrylamid und 0 bis 85 Gew.-% eines ethylenisch ungesättigten Monomers der Formel IIIa



worin R^1 , R^2 und X die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Vorzugsweise werden 5 bis 30 Gew.-% des Vinylformamids der Formel (Ia), 50 bis 80 Gew.-% Acrylamid und 1 bis 60 Gew.-% des Monomers der Formel IIIa copolymerisiert. Eine besonders bevorzugte Zusammensetzung ist 10 bis 20 Gew.-% N-Vinylformamid, 50 bis 70 Gew.-% Acrylamid und 10 bis 40 Gew.-% eines Monomers der Formel IIIa.

Sollen Copolymere hergestellt werden, die mehrere verschiedene Reste X und/oder R^2 in der Komponente III aufweisen, so werden zur Copolymerisation mehrere verschiedene, in der Regel 3, oder vorzugsweise 2, verschiedene Comonomere der Formel IIIa eingesetzt.

Die Copolymerisation kann nach allen bekannten Polymerisationsverfahren im Bereich von pH 4 bis 12, vorzugsweise 6 bis 9, durchgeführt werden.

Zur Einstellung des pH-Wertes werden zweckmäßigerweise alkalisch reagierende Salze von Alkalimetallen, z. B. Alkalikarbo-

nate, Alkalihydrogenkarbonate, Alkaliborate, Di- oder Tri-Alkaliphosphate, Alkalihydroxide, Ammoniak oder organische Amine der Formel NR_3^7 eingesetzt, worin R^7 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyethyl ist und wobei mindestens einer der Reste R^7 verschieden ist von Wasserstoff. Bevorzugte Basen zur Einstellung des pH-Wertes sind die oben genannten Alkali-Verbindungen, insbesondere Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumkarbonat, Natriumhydrogenkarbonat, Kaliumkarbonat und Kaliumhydrogenkarbonat und Natrium- oder Kaliumborate. Eine weitere bevorzugte Base ist NH_3 .

Die Polymerisationsreaktion kann initiiert werden durch energiereiche elektromagnetische oder korpuskulare Strahlung oder durch Substanzen, die Radikale bilden. Dementsprechend sind als Polymerisationsinitiatoren geeignet organische Per-Verbindungen, wie z. B. Benzoylperoxid, Alkylhydroperoxid, wie z. B. Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid, Dialkylperoxide, wie z. B. Di-, tert. Butylperoxid oder anorganische Per-Verbindungen, wie z. B. Kalium- oder Ammoniumpersulfat und Wasserstoffperoxid, ferner Azoverbindungen, wie z. B. Azo-bis-isobutyronitril, 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid oder Azo-bis-isobutyramid. Es ist vorteilhaft, die organischen oder anorganischen Per-Verbindungen in Kombination mit reduzierenden Substanzen einzusetzen. Beispiele für geeignete reduzierende Substanzen sind Natriumpyrosulfit, Natriumhydrogensulfit oder Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Sulfoxylaten. Besonders vorteilhaft läßt sich die Polymerisation unter Einsatz von Mannich-Addukten von Sulfinsäuren, Aldehyden und Amino-Verbindungen ausführen, wie sie beispielsweise im deutschen Patent 1.301.566 beschrieben worden sind.

248960 1 - 11 -

Es ist weiterhin bekannt, den Polymerisationsansätzen kleine Mengen von sogenannten Moderatoren zuzusetzen, die den Verlauf der Reaktion dadurch harmonisieren, daß sie das Reaktionsgeschwindigkeits-Zeitdiagramm abflachen. Sie führen damit zu einer Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Reaktion und ermöglichen damit, einheitliche Produkte mit äußerst geringen Qualitätsabweichungen herzustellen. Beispiele für geeignete Moderatoren dieses Typs sind Nitrilo-tris-propionylamid oder Hydrohalogenide von Monoalkylaminen, Dialkylaminen oder Trialkylaminen, wie z. B. Dibutylaminhydrochlorid. Auch bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate können solche Moderatoren mit Vorteil verwendet werden.

Weiterhin können den Polymerisationsansätzen sogenannte Regulatoren zugesetzt werden; das sind solche Verbindungen, die das Molekulargewicht der hergestellten Polymerisate beeinflussen. Brauchbare bekannte Regulatoren sind z. B. Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol und Amylalkohole, Alkylmercaptane, wie z. B. Dodecalmercaptan und tert.-Dodecalmercaptan, Isooctylthioglycolat und einige Halogenverbindungen, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Methylenchlorid.

Üblicherweise wird die Polymerisation in einer Schutzgasatmosphäre ausgeführt, vorzugsweise unter Stickstoff.

Die Reaktion kann in Lösung, in Emulsion oder unter den Bedingungen der Fällungspolymerisation bei Temperaturen von 20 bis 120 °C, vorzugsweise von 40 bis 100 °C, ausgeführt werden. Wenn Wasser als Lösungsmittel für die Polymerisationsreaktion eingesetzt wird, so verläuft sie in Lösung, und eine wäßrige viskose Lösung des Copolymerisats wird erhalten.

248960 1 - 12 =

Das Reaktionsprodukt kann isoliert werden entweder durch Abdestillieren des Wassers aus der Lösung oder durch Vermischen der wäßrigen Lösung mit organischen Lösungsmitteln, die mit Wasser vollständig mischbar sind, in denen aber das Copolymerisat unlöslich ist. Bei der Zugabe solcher organischen Lösungsmittel zu der wäßrigen Polymerlösung fällt das entstandene Polymerisat bzw. Copolymerisat aus und kann von der flüssigen Phase, z. B. durch Filtration, abgetrennt werden. Vorzugsweise wird jedoch die erhaltene wäßrige Lösung des Polymerisats bzw. Copolymerisats direkt für den weiteren Gebrauch eingesetzt, gegebenenfalls nach Einstellung auf eine bestimmte gewünschte Konzentration.

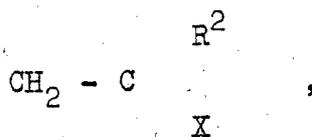
Wenn die Copolymerisation in einem organischen Lösungsmittel, wie z. B. in einem niederen Alkanol, z. B. in tert.-Butanol, durchgeführt wird, so verläuft sie unter den Bedingungen der Fällungspolymerisation. In diesem Fall fällt das entstandene Polymerisat bzw. Copolymerisat im Verlauf der Reaktion in fester Form aus und kann leicht in üblicher Weise, wie z. B. durch Absaugen und anschließendes Trocknen, isoliert werden. Selbstverständlich ist es auch möglich und in manchen Fällen bevorzugt, das Lösungsmittel aus dem Reaktionsansatz heraus zu destillieren.

Monomere, welche in die Copolymerisate Einheiten der Formel I einführen, sind N-Vinalformamid, N-Vinyl-N-methylformamid und N-Vinyl-N-hydroxymethylformamid, wobei die beiden zuerst genannten bevorzugt sind. Durch die Mitverwendung von Acrylamid bei der Copolymerisation werden Einheiten der Formel II in das Copolymerisat eingeführt. Einheiten der Formel III werden in das erfindungsgemäße Copolymerisat eingeführt durch Mitverwendung von einem oder mehreren, vorzugsweise 2 Monomeren der Formel

248960 1

62 111/11

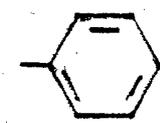
- 13 -



worin R^2 und X die folgenden Bedeutungen haben:

R^2	-H	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-H
X	-CN	-CN	-COOH ⁽¹⁾	-COOH ⁽¹⁾	-COOCH ₃	-NH-CHO
R^2	-CH ₃	-H	-CH ₃	-H	-CH ₃	
X	-COOCH ₃	-COOC ₂ H ₅	-COOC ₂ H ₅	-COOC ₄ H ₉	-COOC ₄ H ₉	
R_2	-H	-H	-CH ₃	-H	-CH ₃	
X	-COOC ₆ H ₁₃	-COOC ₂ H ₄ OH	-COOC ₂ H ₄ OH	-COOC ₃ H ₆ OH	-COOC ₃ H ₆ OH	
R_2	-H	-CH ₃	-H	-CH ₃		
X	-CONHCH ₂ OH	-CONHCH ₂ OH	-CONHCH ₂ OCH ₃	-CONHCH ₂ OCH ₃		
R_2	-H		-CH ₃		-H	
X	-CONHCH ₂ OC ₂ H ₅		-CONHCH ₂ OC ₂ H ₅		-CONHCH ₂ OC ₄ H ₉	
R_2	-H	-H	-H		-CH ₃	
X	-NHCOCH ₃	-NHCOC ₂ H ₅	-NHCOC ₃ H ₇		-N-CHO CH ₂ OH	
R_2	-H	-H	-H		-CH ₃	-H
X	-N-COCH ₃ CH ₂ OH	-N-COC ₂ H ₅ CH ₂ OH	-N-COC ₃ H ₇ CH ₂ OH		-N-CHO CH ₃	-N-CHO CH ₂ OH

R ²	-H	-H	-H
X	$\begin{array}{c} -\text{N}-\text{COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{N}-\text{COC}_3\text{H}_6 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{N}-\text{COC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

R ₂	-H	-H	-CH ₃	-H	-H
X	$\begin{array}{c} -\text{N}-\text{COCH}_3 \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$				-SO ₃ H ⁽¹⁾

R ₂	-CH ₃	-H	-CH ₃
X	-SO ₃ H ⁽¹⁾	-PO ₃ H ₂ ⁽¹⁾	-PO ₃ H ₂ ⁽¹⁾

R ²	-H	-H
X	-CONH-CH ₂ SO ₃ H ⁽¹⁾	-CONHCH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₃ H ⁽¹⁾

R ²	-H	-H
X	-CONHC ₂ H ₄ -SO ₃ H ⁽¹⁾	-CONHCH(CH ₃)-CH ₂ -SO ₃ H ⁽¹⁾

R ₂	-H	-H
X	-CO-NH-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -SO ₃ H ⁽¹⁾	-CO-NH-CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ H ⁽¹⁾

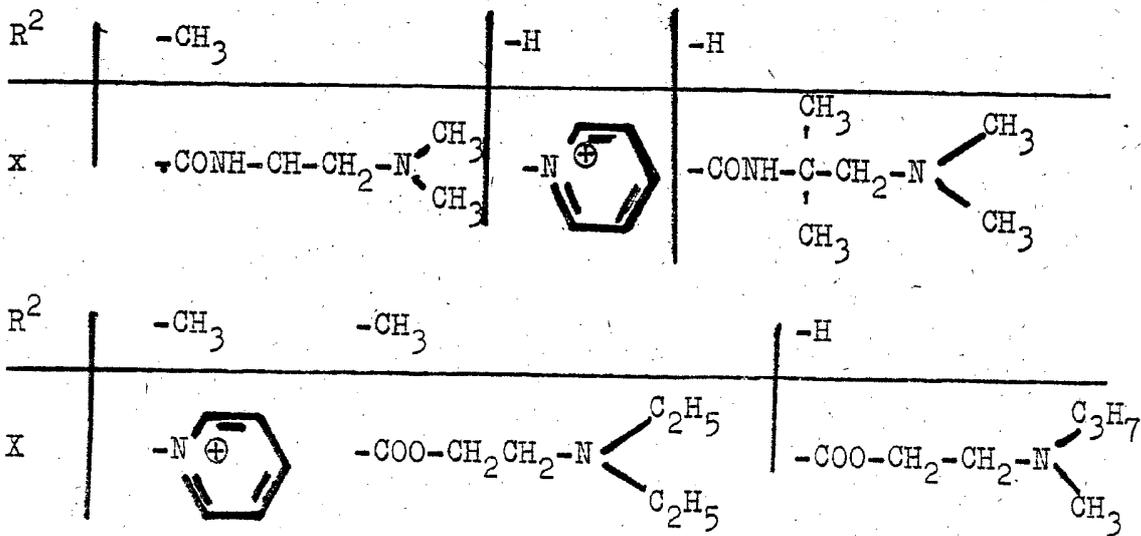
R ²	-H
X	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CO}-\text{NH}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}^{(1)} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

R ²	-CH ₃	-CH ₃
X	-CONH-C ₂ H ₄ SO ₃ H ⁽¹⁾	-CO-NH-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ SO ₃ H ⁽¹⁾
R ₂	-H	-CH ₃
X	-COO-CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃) ₂	-COO-CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃) ₂
R ²	-H	-CH ₃
X	-COO-CH ₂ CH ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂	-COO-CH ₂ CH ₂ -N(C ₃ H ₇)(CH ₃)
R ²	-H	-H
X	-COO-CH ₂ CH ₂ -N(C ₄ H ₉) ₂	-COO-CH ₂ CH ₂ -N(C ₄ H ₉)(CH ₃)
R ²	-H	-CH ₃
X	-COO-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃) ₂	-COO-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃) ₂
R ²	-H	-CH ₃
X	-COO-CH(CH ₃)-CH ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂	-COO-CH(CH ₃)-CH ₂ -N(CH ₃) ₂

248960 1 - 16 -

R ²	-H	-CH ₃
X	-CONH-CH ₂ CH ₂ -N $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$	-CONH-CH ₂ CH ₂ -N $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$
R ²	-H	-CH ₃
X	-CONH-CH ₂ CH ₂ -N $\begin{matrix} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	-CONH-CH ₂ CH ₂ -N $\begin{matrix} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$
R ²	-H	-H
X	-CONH-CH ₂ CH ₂ -N $\begin{matrix} \diagup \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$	-CONH-CH ₂ CH ₂ -N $\begin{matrix} \diagup \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagdown \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix}$
R ²	-H	-H
X	-CONH-CH ₂ CH ₂ -N $\begin{matrix} \diagup \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$	-CONH-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -N $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$
R ²	-CH ₃	-H
X	-CONH-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -N $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$	-CONH- $\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$ -CH ₂ -N $\begin{matrix} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$

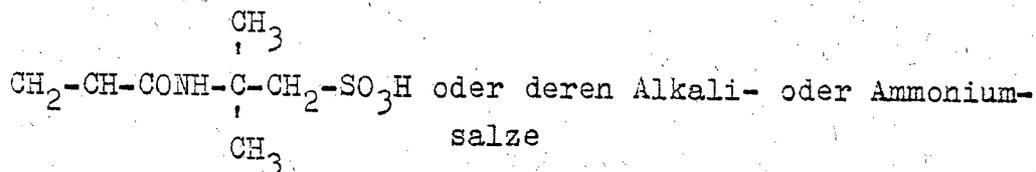
248960 1 - 17 -



- (1) Da N-Vinylamide unter sauren Bedingungen nicht beständig sind, müssen Ansätze, die saure Substanzen enthalten, vor der Polymerisation neutralisiert werden, beispielsweise mit den oben angegebenen anorganischen oder organischen Basen oder basischen Comonomeren.

Beispiele für bevorzugte Monomere, die Einheiten der Formel III in die erfindungsgemäßen Copolymerisate einführen, sind:

N-Vinylformamid,
 N-Vinyl-N-methyl-formamid,
 N-Vinyl-acetamid,
 N-Vinyl-N-methyl-acetamid,
 N-Vinylpyrrolidon,
 Acrylsäure, Alkali- oder Ammoniumsalze der Acrylsäure,

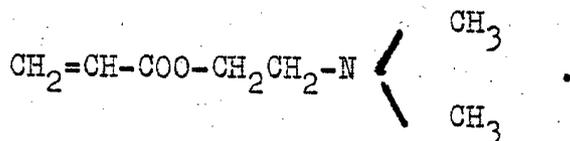
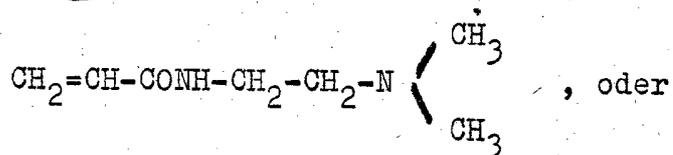


248960

1

62 111/11

- 18 -



Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Copolymerisate sind unseres Wissens neu mit Ausnahme derjenigen, in denen X eine Sulfogruppe oder eine Sulfoalkyl-amidocarbonylgruppe oder ein Salz einer dieser Gruppen bedeutet (Vgl. US-PS 4 048 077).

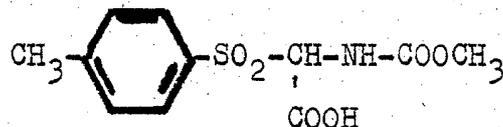
Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Copolymerisate können auch zur Verdickung bzw. zum Gelieren von Säurelösungen eingesetzt werden, z. B. beim Verfahren der Drucksäuerung, wie es in unserer gleichzeitig eingereichten Patentanmeldung mit dem Titel "Wasserlösliche vernetzbare Polymerzusammensetzung, ihre Herstellung und ihre Verwendung" sowie in der prioritätsgleichen US-Patentanmeldung mit dem Titel "Water-soluble Crosslinkable Polymer Compositions Containing a Metal Compound, Their Preparation and Use", von Jeffery C. Dawson, Robert R. Mc-Daniels and Lawrence Sedillo beschrieben wird.

Ausführungsbeispiel

Die folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulichen die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate.

Die Abkürzungen, die in den Beispielen und den Tabellen verwendet werden, haben die folgenden Bedeutungen:

AM:	Acrylamid
VIMA:	N-Vinyl-N-methylacetamid
AMPS:	2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, wobei der Exponent 1. das Ammoniumsalz, 2. das Salz mit Dimethyl-β-hydroxyethylamin, 3. das Kaliumsalz und 4. das Natriumsalz bedeutet,
AS:	Acrylsäure
MAS:	Methacrylsäure
MAM:	N-Methylol-acrylamid
VSSNa:	Na-Salz der Vinylsulfonsäure
NMVA:	N-Methylol-vinylacetamid
VIA:	Vinylacetamid
VIFA:	Vinylformamid
VIMFA:	Vinyl-methyl-formamid
MVIFA:	N-Methylol-vinylformamid
MVIA:	N-Methylol-vinylacetamid
VPA:	Vinylphosphonsäure
A:	Ammoniumperoxidisulfat
B:	Eine Kombination von Ammoniumperoxidisulfat + Dibutylammonium-hydrochlorid +



C: Azo-isobutyronitril.

Beispiel 1

In einem 2-l-Kolben, ausgerüstet mit Wasserbad, Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinlaß werden 400 ml entionisiertes Wasser und 17,7 ml einer 25 gew.-%igen wäßrigen

Ammoniaklösung vorgelegt. Unter Einleiten eines schwachen Stickstoffstroms werden 9,3 g Acrylamido-methylpropansulfonsäure und, sobald eine klare Lösung vorliegt, 60 g Acrylamid, 18,6 g N-Vinylpyrrolidon und 14,7 g N-Vinylformamid zugesetzt. Der pH-Wert der Lösung beträgt 6,5. Der Ansatz wird auf 50 °C erwärmt und die Polymerisation durch Zusatz von 5 ml einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Ammoniumperoxidisulfat ausgelöst. Nach einer Induktionsperiode von etwa 10 Min. startet die Reaktion, die Temperatur steigt auf 65 °C an, und die Mischung wird viskos. Der Ansatz wird anschließend auf 80 °C angewärmt und bei dieser Temperatur 2 Stunden lang gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man eine hochviskose Lösung des Copolymerisats.

Beispiel 2

In einem 2-l-Kolben, ausgerüstet mit Wasserbad, Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr, werden 500 ml tert.-Butanol vorgelegt und 20 g AMPS unter Rühren darin suspendiert.

Dann werden 2,2 l Ammoniakgas eingeleitet und 65 g Acrylamid und 15 g N-Vinylformamid zugefügt. Unter Einleiten eines schwachen Stickstoffstromes wird die Mischung auf 50 °C angewärmt und 1 g Azo-iso-butyronitril zugesetzt. Nach einer Induktionsperiode von einigen Minuten startet die Polymerisationsreaktion. Die Temperatur steigt dabei auf 81 °C, und das Polymerisat fällt aus. Die Reaktionsmischung wird noch weitere 2 Stunden auf 80 °C gehalten, wobei eine viskose Suspension entsteht. Das Polymerisat kann durch Absaugen isoliert und bei 50 °C im Vakuum getrocknet werden. Es ist jedoch auch möglich, das Polymerisat durch Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck zu isolieren. Das

248960 1 - 21 -

erhaltene Polymerisat stellt ein weißes leichtes Pulver dar, das in Wasser leicht löslich ist. Der K-Wert nach Fikentscher ist 148.

Gemäß den vorstehenden Ausführungsbeispielen können auch die Copolymerisate der folgenden Tabellen 1 und 2 hergestellt werden:

Tabelle I

Beisp. Nr.	Konzentration des Monomeren (Gew.-%)		AMPS	VIFA	VIMA	VIA	MAM	MVIA	MVIFA	weit. Zus.	K- Wert	Reak- tions- medium	Konz. Gew.-%	pH Wert	Katy- lysa- tor	Anfangs- tempera- tur °C
	AM	AS														
3	65	20	15								155	Was- ser	18	5	A	50
4	65	20	15								129	"	18	8.4	A	50
5	65	20		15							193	"	18	4.8	A	50
6	65	20		15							149	"	18	8	A	50
7	65	20		15							169	"	18	4.8	A	50
8	65	20		15							124	"	18	8.3	A	50
9	65	20							15		154	"	18	4.9	A	50
10	65	20							15		122	"	18	8.0	A	50
11	90.6										130	"	21	10	B	20
12	81.1										111	"	21	9.8	B	20
13	81.1										140	"	21	7.8	B	20
14	65	20		15							208.5	"	18	8.3	A	40
15	65	20		15							188	"	18	4.9	A	40
16	65	20		15							199	"	18	8.2	A	40
17	65	20		15							216.5	"	18	4.9	A	40

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Konzentration des Monomeren (Gew.-%)

Beisp.-Nr.	AM	AS	VIFA	VIMFA	VIMA	VIA	MAM	MVIA	MVIFA	weit. Zus.	K- Wert	Reak- tions- medium	Konz. Gew.-%	pH Wert	Kata- lyses- for	Anfangs- tempera- tur
18	50									60.5	Was- ser	25	4.0	A	23	
19	20									51	"	25	4.2	A	23	
20										25	"	25	8	A	23	
21	65	20								203	"	18	7	A	40	
22	65	20								201	"	18	8	A	40	
23	65	20						15		223	"	18	7	A	40	
24	65	20						15		223	"	18	8	A	40	
25	65						20			182	"	18	7	A	40	
26	65						20			187	"	18	7	A	40	
27	90.6									130	"	21	10.1	B	35	
28	81.2						9.4			175	"	21	7.9	B	35	
29	65									164	"	10	5	A	40	
30	65									120	"	5	5	A	40	
31	71.7						9.4			136	"	21	8.0	B	35	
32	71.7						9.4			143	"	21	8.3	B	35	

Bo- rax

"

"

62 111/11

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Konzentration des Monomeren (Gew.-%)

Beisp. AM	AS	AMPF	VIFA	VIMFA	VIMA	VIA	MAM	MVIA	MVIFA	weilt. K- Zus.	K- Wert	Reak- tions- medium	Konz. Gew.-%	pH Wert	Kata- lysa- tor	Anfangs- tempera- tur °C
33	65	15									188	Wasser	18	8	A	40
34	61	14									174	"	18	8.2	A	40
35	56.8	13.2									171	"	18	8	A	40
36	65	15									144	"	10	8	A	40
37	61	14									139	"	10	8	A	40
38	56.8	13.2									131	"	10	8	A	40
39	56.8	13.2							30		139.5	"	10	8.1	A	40
40	71.7	9.4							18.9	Bo- rax	188	"	21.6	8.4	B	35
41	71.7	9.4							18.9	"	149	"	21.6	7.9	B	35
42	65	20						15			151	"	10	7.3	A	40
43	65	20						15			143	"	10	7	A	40
44	80	20						20		Bo- rax	92	"	21.6	7.5	B	35
45	70.5	9.4						20.1			131	"	21.6	7.5	B	35
46	60	20						15	5		186	"	17	4.8	A	40
47	60	20						15	5		172.7	"	17	4.8	A	40

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Beisp.	AM	AS	Konzentration des Monomeren (Gew.-%)			K- Zus.	Wert	Reak- tions- medium	Konz. Gew.-%	pH Wert	Kata- lysa- tor	Anfangs- tempera- tur °C
			AMPF	VIFA	VIMFA							
48	60	20			5	210.9	Wasser	17	4.8	A	40	
49	60	20			5	198	"	17	4.8	A	40	
50	60	20			5	164	"	17	4.7	A	40	
51	51.8	13.2			5	132.8	"	10	4.8	A	40	
52	51.8	13.2			5	131.5	"	10	4.8	A	40	
53	51.8	13.2			5	117.4	"	10	4.8	A	40	

Tabelle II

Konzentration der Monomeren (Gew.-%)

Beisp.	AM	AS	AMPS	VIFA	VIMFA	VIMA	VIA	MAM	MVIA	MVIFA	weit. Zus.	K- Wert	Reak- tions- medium	Konz. Gew. %	pH- Wert	Kata- lya- tor	Anfangs- tempera- tur °C
54	65	20		15								148	tert- Butanol	20	9.1	0	50
55	65		20	15								178	"	20	9.1	0	50
56	65	20			15							142	"	20	9.0	0	50
57	65		20		15							176	"	20	9.1	0	50
58	65	20			15							131.5	"	20	9.2	0	50
59	65		20		15							157	"	20	8.8	0	50
60	65	20				15						141	"	20	8.9	0	50
61	60	20			15			5				144.5	"	17.5	9.0	0	50
62	60		20		15			5				179.5	"	17.5	9.6	0	50
63	60	20			15				5			177	"	17.5	9.3	0	50
64	60		20		15				5			181.5	"	17.5	8.9	0	50
65	60		20		15				5			146.2	"	17.5	8.6	0	50
66	60		20		15				5			182.7	"	17.5	8.9	0	50

Beispiel 67

In einem 500-ml-Kolben, ausgerüstet mit Wasserbad, Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinlaß, wird eine Lösung von 0,23 g Sorbitan-monolaurat, 1,09 Sorbitan-monostearat, 0,14 g Sorbitan-monooleat und 3,61 g Polyoxyethylen-Sorbitan-monostearat in 56,4 g einer geradkettigen Paraffinkohlenwasserstoff-Fraktion (Norpar 13 der Firma Exxon) vorgelegt. Unter Einleiten von Stickstoff wird die Lösung auf 60 °C erwärmt.

In einem separaten Gefäß wird durch Auflösen von 33,6 g Acrylamid 5,4 g AMPS, 6,6 g N-Methyl-N-vinylacetamid, 6,6 g N-Vinylformamid und 7,8 g Vinyl-pyrrolidon in einer Mischung von 78,8 g entionisiertem Wasser und 2,6 ml 10 gew.-%iger Natriumhydroxyd-Lösung eine Monomerenlösung hergestellt. Der pH-Wert dieser Lösung beträgt 7,4. Die Monomerenlösung wird mit 23 mg 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid versetzt und dann unter kräftigem Rühren zügig in die vorgelegte organische Emulgatorenlösung eingetropft, wobei eine milchig weiße Emulsion erhalten wird. Sobald die Temperatur des Ansatzes wieder auf 60 °C angestiegen ist, wird die Rührgeschwindigkeit auf etwa 60 Umdrehungen pro Min. reduziert. Nach einer Induktionszeit von 10 Min. beginnt ein Temperaturanstieg. Bei etwa 80 °C wird die Emulsion transparent, und die Rührgeschwindigkeit wird vergrößert. Die Temperatur steigt weiter bis auf max. 97 °C. Nachdem der Ansatz wieder auf 80 °C abgekühlt ist, wird bei dieser Temperatur noch 2 Stunden lang nachgerührt. Man erhält eine stabile Emulsion, die 30 Gew.-% aktives Polymerisat enthält.

Beispiel 68

In einem 1-l-Polymerisationsgefäß werden 67 g einer deodorierten Kerosinfraktion mit einem Siedebereich von 190 bis 240 °C (Exsol D, Verkaufsprodukt der Esso Chemie, Deutschland) auf eine Temperatur von 60 °C erwärmt. Unter schwachem Rühren werden darin 0,27 g Sorbitan-monolaurat, 1,3 g Sorbitan-monostearat, 0,17 g Sorbitan-monooleat und 4,3 g Polyoxyethylen-Sorbitan-monostearat nacheinander gelöst. Unter weiterem schwachem Rühren und Einleiten eines Stickstoffstromes wird dann die Lösung auf 60 °C erwärmt. In einem zweiten Gefäß werden in 94 ml Wasser, 6,4 g AMPS, 44,8 g Acrylamid, 9,2 g Vinylpyrrolidon und 10,6 g N-Vinyl-formamid unter Rühren aufgelöst. Die so erhaltene Lösung wird durch tropfenweise Zugabe von 10 gew.-%iger wäßriger Natriumhydroxydlösung auf einen pH-Wert von 8 bis 10 eingestellt und mit 0,1 g Ammoniumpersulfat versetzt. Die so erhaltene wäßrige Monomerenlösung wird unter schnellem Rühren durch einen Tropftrichter in die vorgelegte organische Emulgatorlösung eingetropft und emulgiert. Die Polymerisationsreaktion startet nach etwa 30 Min. unter Anstieg der Temperatur. Im Verlauf von 15 Min. steigt die Temperatur auf 80 bis 90 °C. Nach Abklingen der Polymerisation wird die Lösung noch weitere 2 Stunden bei 80 °C gerührt. Man erhält eine stabile Emulsion mit einem Polymerisatgehalt von 30 Gew.-%. Das Molekulargewicht des Polymerisats beträgt 95.000.

Beispiel 69

1,85 g Sorbitan-monostearat werden in einem technischen isomeren Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Siedebereich von 200 bis 240 °C gelöst. Diese Lösung wird in einem 2-l-Reak-

tionskolben, ausgerüstet mit Rührer, Thermometer und Gaseinlaßrohr, vorgelegt.

In einem separaten Gefäß wird dann eine Monomerenlösung hergestellt durch Auflösung von 25 g Acrylamid, 3,7 g Acrylsäure und 9,2 g N-Vinylformamid in 40 ml entionisiertem Wasser, und der pH-Wert dieser Lösung wird durch Zugabe einer wäßrigen 20 gew.-%igen Natriumhydroxydlösung auf 8,5 eingestellt. Unter kräftigem Rühren wird die wäßrige Monomerenlösung langsam in die organische Sorbitan-monostearat-Lösung einlaufen gelassen, und danach wird die Luft in dem Reaktionsgefäß durch Stickstoff verdrängt.

Nach Zusatz von 0,07 g 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril, gelöst in Aceton, wird die Emulsion langsam unter Rühren auf 60 °C erwärmt. Nach 2,5 Stunden ist die Polymerisation abgeschlossen, und man erhält eine stabile Emulsion des Copolymerisats.

Beispiel 70

67 g einer technischen isomeren Kohlenwasserstoff-Fraktion mit einem Siedebereich von 200 bis 240 °C werden in einem 1-l-Polymerisationsgefäß vorgelegt und auf 60 °C erwärmt. Unter Rühren werden darin 0,27 g Sorbitanmonolaurat, 1,3 g Sorbitan-monostearat, 0,17 g Sorbitan-monooleat und 4,3 g Polyoxyethylen-Sorbitan-monostearat nacheinander gelöst.

In einem separaten Gefäß werden unter Rühren in 94 ml Wasser 12,8 g VIMA, 39,8 g Acrylamid, 12,0 g Vinylpyrrolidon und 6,6 g N-Vinylformamid gelöst. Der pH-Wert dieser Lösung wird tropfenweise durch Zusatz von 10 gew.-%iger wäßriger Natriumhydroxylösung auf 8 bis 10 eingestellt, und anschließend

werden 0,1 g Ammoniumpersulfat zugefügt. Diese Monomerenlösung wird dann unter starkem Rühren durch einen Tropftrichter in die vorgelegte organische Emulgatorlösung eingetropft und darin emulgiert. Die Polymerisationsreaktion startet nach etwa 30 Min., wobei im Verlauf von 15 Min. die Reaktionstemperatur auf 80 bis 90 °C steigt. Nach Abklingen der Reaktion wird die Lösung noch 2 Stunden bei 80 °C nachgerührt. Man erhält eine stabile Emulsion mit einem Polymerisatgehalt von 30 Gew.-%. Das Molekulargewicht des Polymerisats beträgt 95.000.

Gemäß den Ausführungsbeispielen 68 und 70 können auch die Produkte der folgenden Tabelle III hergestellt werden, die ebenfalls als wertvolle Reibungsverminderer für wäßrige Säuren eingesetzt werden können.

Tabelle III

AM	AS	AMPS	VF		η /rel.	K-Wert
65	20		15		6,59	148
65	20		15		10,05	165,8
65	20		15		9,36	163
65		20		5 NMA	17,27	186
60		20	15	5 NMVA	11,97	172,7
60		20	15	5 NMVF	11,0	169,4
60		20	15	5 NMVF	7,0	151,2
60		20	15	5 NMVF	9,47	164
60	20		15	5 NMA	35,0	210,9
60	20		15	NMVF	24,43	193
51.8	13,2		30	5 NMA	4,66	132,8
51.8	13,2		30	5 NMVA	4,53	131,5
51.8	13,2		30	NMVF	3,41	117,4

248960 1 - 31 -

62 111/11

AM	AS	AMPS	VF		η /rel.	K-Wert
51.8	13,2		30	5 NMA	12,16	173
51.8	13,2		30	5 NMVA	9,1	162,32
51.8	13,2		30	5 NMVF	9,3	163,16
60	20		15	5 NMA	31,44	207,4
51.8	13,2		30	5 NMVF	3,57	119,0
65		10	5	20 VIP	29,3	204

Alle Mengenangaben in Tabelle III sind Gewichtsteile.

Beispiel 71

Um die reibungsvermindernde Eigenschaft der erfindungsgemäßen Copolymerisate zu demonstrieren, wurden Strömungsversuche mit 7,5 gew.-%iger Salzsäure einmal ohne und einmal mit einem Zusatz des nach Ausführungsbeispiel 1 hergestellten erfindungsgemäßen Copolymerisats durchgeführt.

Zur Durchführung des Experiments wurde eine Rohrschleife benutzt, in der das Fluid durch eine Reihe von Rohren bekannter Länge und bekannter Durchmesser mit einer bestimmten Durchflußgeschwindigkeit umgepumpt wird. Dabei werden an beiden Enden eines gegebenen, definierten Rohrabschnitts die hydromechanischen Drucke gemessen. Da man die Durchflußgeschwindigkeit und die Druckdifferenzen an dem betreffenden Rohrabschnitt kennt, ist es somit möglich, den Reibungsdruck verschiedener Fluids in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit des Fluids in dem Rohr graphisch darzustellen.

248960 1 - 32 -

Der erste Versuch wurde mit 208 l 7,5 gew-%iger Salzsäure, die 760 ml eines handelsüblichen Korrosionsinhibitors enthielt, durchgeführt, wobei Pumpgeschwindigkeiten von 38 bis 57 l/min bei Verwendung eines Rohres mit einem Innendurchmesser von 0,925 cm, 19 bis 170 l/min bei Verwendung eines Rohres mit einem Innendurchmesser von 1,25 cm und 19 bis 454 l/min unter Benutzung eines Rohres von 2,66 cm Innendurchmesser angewendet wurden. Nach dieser Versuchserie wurden 224 g des in Ausführungsbeispiel 1 hergestellten Copolymerisats zu der 7,5 gew-%igen Salzsäure zugefügt entsprechend einer Copolymerisatskonzentration von 0,1 Gew.-% in der Säure. Mit dieser polymerisathaltigen Säure wurde das Durchflußexperiment wiederholt.

Beispiel 72

Um die Säurelöslichkeit erfindungsgemäßer Copolymerisate zu zeigen, wurden sie im Vergleich mit handelsüblichen Reibungsverminderern dem folgenden Versuch unterworfen:

In drei 225-ml-Gefäße wurden je 200 ml 15 gew-%iger Salzsäure eingefüllt. Der Säure im Gefäß 1 wurden dann 2,0 g des erfindungsgemäßen Polymerisats hergestellt nach Beispiel 2, im Gefäß 2 wurden 2,9 g einer handelsüblichen Reibungsverminderer-Emulsion LFR-1 und im Gefäß 3 wurden 3,2 g einer handelsüblichen Reibungsverminderer-Emulsion LFR-2 zugesetzt. Die Handelsprodukte LFR-1 und LFR-2 sind Copolymere von Acrylamid und Acrylsäure mit Molekulargewichten von 500.000 bis 2.000.000. Die Polymerisat-Gehalte der Emulsionen LFR-1 und LFR-2 sind unbekannt, es ist jedoch anzunehmen, daß Unterschiede zwischen den beiden Produkten bestehen in bezug auf die Menge des aktiven Copolymerisats, das Comonomerenverhältnis der Polymerisate

und den Typ des Emulgiermittels. Die Proben in den drei Gefäßen wurden 24 Std. lang auf 60 °C erwärmt. Nach dieser Zeit war die Lösung im Gefäß 1, die das erfindungsgemäße Copolymerisat enthält, nach wie vor völlig klar, das Copolymerisat demnach vollständig löslich. In den Gefäßen 2 und 3 dagegen hatten sich jeweils weiße Niederschlagspfropfen gebildet. Die ausgeschiedenen Festkörper wurden abgesaugt und mit Wasser und anschließend mit Methanol ausgewaschen. Danach wurden die Filterrückstände in Vakuum bei 40 °C über Nacht getrocknet. Die erhaltenen Mengen sind der folgenden Tabelle IV zu entnehmen.

Tabelle IV

Probe	Anfangsgewicht	Gewicht der unlöslichen Abscheidung	% unlösliche Abscheidung
Erfindungsgemäßes Copolymer	2,0	0	0
LFR-1 Emulsion	2,90 g ⁺	1,15 g	39,6 g
LFR-2 Emulsion	3,20 g ⁺	0,82 g	25,6 g

⁺ Das angegebene Gewicht bezieht sich in diesen Fällen auf Emulsion, nicht auf reines Polymerisat.

Beispiel 73

Für die Drucksäuerung wird eine Erdgasbohrung in West Texas ausgewählt. Die Bohrung hat ein Produktionsintervall zwischen einer Tiefe von 1100 bis 1120 Meter. Die Sohlen-Temperatur

in diesem Intervall beträgt 43°C , die Durchlässigkeit der Formation durchschnittlich $0,15\text{ md}$ (millidarcy). Die Rohrweite beträgt $6,0\text{ cm}$; die spontane Produktivität der Bohrung beträgt vor der Behandlung ca. 168 m^3 Gas pro Tag.

Das einzusetzende Drucksäuerungsfluid wird hergestellt, indem man zunächst 3785 l 28 gew.-%ige Salzsäure mit 35960 l frischem Wasser mischt und dann der erhaltenen verdünnten Säure $79,5\text{ l}$ ($0,2\text{ Gew.-%}$) der nach Beispiel 3 hergestellten Polymeren-Emulsion zufügt. Das so erhaltene Fluid wird mit einer Geschwindigkeit von $1589,8\text{ l/min}$ unter einem Druck von $310,5\text{ bar}$ in die Bohrung eingepreßt. Nach 25 Minuten ist das Einpumpen beendet, und die Bohrung wird verschlossen, um der Säure Gelegenheit zu geben, mit dem Gestein zu reagieren.

Nach 60 Minuten wird der Druck am Kopf der Bohrung entlastet und die Förderung wiederhergestellt. Eine Messung der Förderate ergibt eine wesentliche Zunahme der Produktivität der Bohrung.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen Copolymerisats, das sich in statistischer Verteilung zusammensetzt zu 5 bis 50 Gew.-% aus Einheiten der Formel I



10 bis 95 Gew.-% aus Einheiten der Formel II

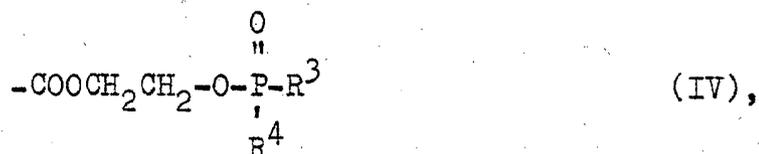


0 bis 85 Gew.-% aus Einheiten der Formel III

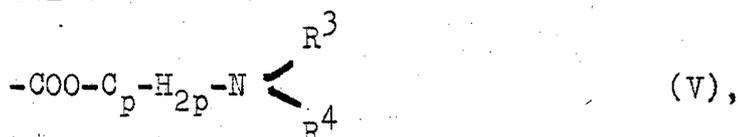


worin R^1 für Wasserstoff, Methyl und Hydroxymethyl und R^2 für Wasserstoff oder Methyl steht und X Cyan, Carboxyl, oder dessen Alkali oder Ammoniumsalze, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkoxy-carbonyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen; N-Methylolamidocarbonyl der Formel $\text{HOCH}_2\text{NH}-\text{CO}-$, dessen Methylolgruppe gegebenenfalls mit Alkanolen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen veräthert sein kann; Alkanoylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls durch Methylol oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen N-substituiert sein kann; Pyrrolidonyl-(1);

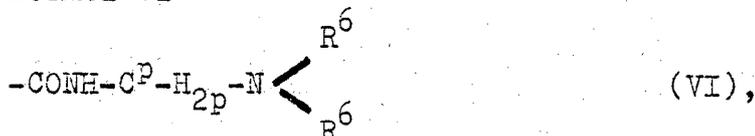
Phenyl; Pyridinium; die Phosphonsäuregruppe oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze; einen Rest der Formel IV



worin R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen; einen Rest der Formel V



worin R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben und p für eine Zahl von 1 bis 4 steht; oder einen Rest der Formel VI



worin R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen und p für eine Zahl von 1 bis 4 steht; sowie die den Formeln V und VI entsprechenden quaternisierten Gruppen bedeutet, gekennzeichnet dadurch, daß man 5 bis 50 Gew.-% eines gegebenenfalls N-substituierten Vinylformamids der Formel Ia



10 bis 95 Gew.-% Acrylamid und 0 bis 85 Gew.-% eines ethylenisch ungesättigten Monomers der Formel IIIa

248960 1

62 111/11

- 37 -



worin R^1 , R^2 und X die oben angegebenen Bedeutungen haben, im Bereich von pH 4 bis 12 unter Initiierung durch Radikalbildner oder energiereiche Strahlung copolymerisiert.

2. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man 5 bis 30 Gew.-% des Vinylformamids der Formel (Ia), 50 bis 80 Gew.-% Acrylamid und 1 bis 60 Gew.-% des Monomers der Formel IIIa copolymerisiert.
3. Verfahren gemäß einem der Punkte 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß man ein ethylenisch ungesättigtes Monomeres der Formel IIIa einsetzt, worin das X Carboxyl, Alkanoylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls mit Methylol oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen N-substituiert sein kann, Pyrrolidonyl-(1) oder einen Rest der oben angegebenen und definierten Formeln V und VI bedeutet, wobei die Carboxylgruppe auch als Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz vorliegen kann.
4. Verfahren gemäß einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß man dem erhaltenen Copolymerisat oder der erhaltenen wäßrigen Lösung des Copolymerisats so viel Wasser zusetzt, daß eine 0,5 bis 6 gew.-%ige Lösung erhalten wird.
5. Verfahren gemäß einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Polymerisation in der wäßrigen Phase einer Wasser-in-Öl-Emulsion durchgeführt wird.