



**NORGE**

(19) [NO]

**[B]** (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 165548

STYRET FOR DET  
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.<sup>8</sup> C 08 F 228/02, 220/02

(83)

(21) Patentsøknad nr.	854676	(86) Internasjonal søknad nr.	-
(22) Inngivelsesdag	22.11.85	(86) Internasjonal inngivelsesdag	-
(24) Løpedag	22.11.85	(85) Videreføringsdag	-
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.		(41) Alment tilgjengelig fra	26.05.86
		(44) Utlegningsdag	19.11.90
(71)(73) Søker/Patenthaver	<b>CALCON CORPORATION,</b> Route 60-Campbell's Run Road, Robinson Township, PA, US.	(72) Oppfinner	SHIH-RUEY TO. CHEN, Coraopolis, PA, CHRISTINE A. COSTELLO, Amherst, MA, GARY F. MAIZ, Revere, MA, US.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 23.11.84, US, nr. 674215.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **POLYMERER FOR ANVENDELSE SOM  
FILTRERINGSKONTROLLHJELPEMIDDEL  
I BORESLAM.**

(57) Sammendrag  
Polymer som har en egenviskositet på 1,0 til 7,0 dl/g, fortrinnsvis 1,5 til 5,0 dl/g, i 1,0M NaCl, fremstilt fra:  
(A) 2,5 til 45 vekt% av minst én umettet carboxylsyre eller et salt derav,  
(B) 5,0 til 85 vekt% av minst én umettet sulfonsyre eller et salt derav,  
(C) 2,5 til 15 vekt% av minst én umettet kationholdig monomer, og  
(D) 0 til 90 vekt% av minst én umettet ikke-ionisk monomer.  
Polymeren i blanding med en vandig leiredispersjon og anvendelse av blandingen som et filtreringshjelpemiddel i boreslam.

(56) Anførte publikasjoner BRD (DE) off. skrift nr. 3027236,  
BRD (DE) patent nr. 3123732.

Det er velkjent ved gjennom boring av jordformasjoner for å tappe underjordiske forekomster som f.eks. gass eller olje, å utføre gjennom boringen ved hjelp av brønnboringsredskaper og en borevæske. Borevæsken tjener til å avkjøle og smøre borekronene, frakte det utborede materiale til overflaten etterhvert som borevæsken sirkulerer inn og ut av brønnen, bære i det minste en del av vekten av borerøret og borekronen, gi en hydrostatisk trykkehøyde for å forhindre utrasing av veggene i borehullet, avsette på overflaten av borehullet en filterkake som virker som et tynt, halvtett lag for å forhindre uønsket passering gjennom borehullet av væsker, og utføre andre funksjoner som er velkjente innen boreteknikken. Det er viktig at borevæsken oppviser en forholdsvis lav filtreringshastighet eller et forholdsvis lite væsketap i tillegg til å ha ønskelige rheologiske egenskaper, som f.eks. viskositet og gelstyrke. Det er også viktig at borevæskesystemet bør holdes så enkelt og billig som mulig for å unngå uønskede utgifter ved boringen av brønnen.

Borevæske har også en virkning på friksjonen mellom borerøret og borehullet, og jo høyere friksjonskoeffisienten mellom borerøret og formasjonen som det bores i, er, dvs. jo lavere grad av smøreevne hos borevæsken, jo større er den påkrevde kraft som trengs for å rotere borerøret i borehullet fylt med borevæsken. Når det videre gjelder dette forhold, så betyr en borevæske med en lav grad av smøreevne eller en høy friksjonskoeffisient mellom borerøret og det ukledde brønnhull, at det fås en stor grad av motstand på borerøret, slik at brukstiden for borerøret minskes. Smøreegenskapene til borevæsken inntar derfor en økt viktighet for fagfolk innen teknikken, ikke bare med hensyn til slitasjen på lagrene i borekronen, men også med hensyn til friksjonen mellom borerøret og det ukledde borehullet.

Boring av en olje- eller gassbrønn utføres vanligvis ved hjelp av roterende anlegg. Dette anlegget avhenger av rotasjonen til en kjede av borerør til bunnen hvortil det er festet en flergrenet borekrone. Kronen skjærer inn i jorden og forårsaker at det utborede materiale samles opp som uavbrudt boremateriale. Derfor må en borevæske brukes til å

frakte disse materialene til overflaten for fjerning, slik at kronen får fortsette å virke og at bunnhullet holdes rent og fritt for materialer til enhver tid. Av og til brukes det andre boreanlegg enn det roterende anlegg, men disse krever en borevæske for å fjerne materialene fra borehullet og utføre funksjoner som er forbundet med borevæsker.

Oljeproduserende formasjoner er vanligvis porøse lag med varierende grad av permeabilitet for strømmen av fluider som f.eks. olje, vann eller gass. Følgelig bestemmes produksjonshastigheten for olje stort sett ved hjelp av strømningshastigheten gjennom disse gjennomtrengelige formasjoner, noe som igjen er avhengig av porøsiteten eller permeabiliteten til sanden eller stenen som er tilstede. Ved boring gjennom et slikt porøst lag er det ønskelig å bruke en borevæske med slike egenskaper at store mengder væsker eller faste stoffer forhindres fra å trenge gjennom den porøse formasjonen. Borevæskens evne til å forhindre for stor væskegjennomtrengning i formasjonen kalles filtreringskontroll.

Ved siden av filtreringskontrollen, må en akseptabel polymer opprettholde en egnet rheologi (strømningsegenskaper) hos borevæsker. Gary and Darley, ed., Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids, 4. utgave, side 12, fastslår: "Strømningsegenskapene til borevæskene spiller en dyptgripende rolle for boreoperasjonens vellykkethet. Disse egenskapene er hovedsakelig ansvarlig for fjerning av de utborede materialer, men påvirker fremskridelsen av boringen på mange andre måter. Utilfredsstillende utførelse kan føre til slike alvorlige problemer som gjentetting av hullet, oppfylling av hullets bunn med materialer fra boringen, redusert gjennomtrengningshastighet, hullutvidelse, fastkjøring av rør, tap av sirkulasjon og til og med utblåsning".

Materialer som tidligere er blitt brukt for å kontrollere vandige borevæskers filtreringshastigheter ved hjelp av plugging, fremstilling av filterkaker og lignende metoder, har omfattet slike materialer som forgelatinert stivelse, natriumcarboxymethylcellulose (CMC), natriumpolyakrylater og lignitter. Hvert av disse materialer har visse begrensninger. F.eks. blir lignitt ineffektivt ved høye saltkonsentrasjoner. Varmenedbrytning av CMC tiltar når temperaturen når opp i

• 150°C.

Akryl- og methakrylderivater, som f.eks. de som kopolymeriseres med hydrokarbonsubstituerte styrener, som f.eks.  $\alpha$ -methylstyren, para-methylstyren, 2,4-dimethylstyren og lignende har vært benyttet i borevæsker. F.eks. beskriver US patentskrift nr. 2 718 497 bruken av polymerer av disse stoffene med forholdsvis høy molekylvekt for å kontrollere vanntapsegenskapene hos vannholdige slam og leiredispersjoner. Videre beskriver US patentskrift nr. 2 650 905 bruken av vannoppløselige sulfonerte polystyrenderivater for filtreringskontroll i vannbaserte borevæsker.

Akrylsyrederivater som f.eks. kopolymerer av akrylamid og natriumakrylatderivater, har ofte vært brukt kommersielt som flokkuleringsmidler for borevæsker og er beskrevet i US patentskrifter nr. 3 558 545 og 3 472 325. På samme måte er en kopolymer avledet av akrylsyre og akrylamid beskrevet i US patentskrift nr. 3 323 603 som et flokkuleringsmiddel for vandige borevæsker. Bruken av polyakrylat for filtreringskontroll har imidlertid i noen områder vært begrenset av dets følsomhet for kalsiumioner.

US patentskrift nr. 4 293 427 beskriver et kopolymeradditiv fremstilt fra (1) en (meth)akrylamidoalkylsulfonsyre eller et alkalimetallsalt derav og (2) et (meth)akrylamid eller N-alkyl-(meth)akrylamid. Kopolymeren kan være kryssbundet med et kvaternært ammoniumsalt.

Foreliggende oppfinnelse er rettet mot en polymer med en grenseviskositet på 1,0 til 7,0 dl/g i 1,0 M NaCl som er fremstilt fra:

- (A) 2,5 til 45 vekt% av minst én umettet carboxylsyre eller et salt derav,
- (B) 5,0 til 85 vekt% av minst én umettet sulfonsyre eller et salt derav, og én eller flere ytterligere bestanddeler, idet polymeren er kjennetegnet ved at de ytterligere bestanddeler består av:
- (C) 2,5 til 15 vekt% av minst én umettet kationholdig monomer og
- (D) 0 til 90 vekt% av minst én umettet ikke-ionisk monomer.

165548

4

Grenseviskositeten til polymeren ifølge oppfinnelsen er fortrinnsvis 1,0 til 5,0 dl/g i 1,0 M NaCl.

Polymeren ifølge oppfinnelsen er fortrinnsvis fremstilt fra 25 til 35 vekt% av bestanddel (A), 25 til 40 vekt% av bestanddel (B), 5 til 10 vekt% av bestanddel (C) og 15 til 45 vekt% av bestanddel (D).

Hvilken som helst umettet carboxylsyre eller et salt derav kan brukes ved fremstilling av polymeren. Eksempler omfatter akrylsyre, methakrylsyre, vinylleddiksyre, allylleddiksyre, 4-methyl-4-pentensyre,  $\alpha$ -haloakrylsyre, maleinsyre, itakonsyre, fumarsyre,  $\beta$ -hydroksyethylakrylat,  $\beta$ -carboksyethylakrylat, salter derav og blandinger derav. De foretrukkede carboxylsyregruppeholdige monomerer er akrylsyre og methakrylsyre.

Hvilken som helst umettet sulfonsyre eller et salt derav kan brukes. Eksempler omfatter 2-akrylamido-2-methylpropylsulfonsyre (AMPS), 2-methakrylamido-2-methylpropylsulfonsyre (MAMPS), styrensulfonsyre (SSA), vinylsulfonsyre (VSA), sulfoalkylakrylater eller -methakrylater, allylsulfonsyre (ASA), methallylsulfonsyre (MASA), 3-methakrylamido-2-hydroksypropylsulfonsyre, salter og blandinger derav. De foretrukkede sulfonsyrer er AMP og MAMPS.

Hvilken som helst umettet kationholdig forbindelse kan brukes. Bestemte eksempler på de mest foretrukkede kationholdige monomerer omfatter kvaternære ammoniumforbindelser som f.eks. diethyl-diallyl-ammoniumklorid (DEDAAC), dimethyl-diallyl-ammoniumklorid (DMAAC), methakryloyloxyethyl-trimethyl-ammonium-methylsulfat (METAMS), methakrylamido-propyl-trimethyl-ammoniumklorid (MAPTAC), akryloyloxyethyl-trimethyl-ammoniumklorid (AETAC), methakryloyloxyethyl-trimethyl-ammoniumklorid (METAC), akrylamidomethylpropyl-trimethyl-ammoniumklorid (AMPTAC), akrylamidomethylbutyl-trimethyl-ammoniumklorid (AMBTAC) og blandinger derav. De foretrukkede kationholdige monomerer er DMAAC og DEDAAC.

Polymeren kan også fremstilles ved polymerisering av en monomer som inneholder et tertiært amin som endegruppe med derpå

følgende kvaternisering av nitrogenatomene i polymeren for å danne de kationiske mer-enhetene. Likeledes kan svovel- og fosforholdige monomerer bli metylert i utstrakt grad for å danne kationer.

5 Det kan eventuelt brukes en hvilken som helst ikke-ionisk monomer. Eksempler omfatter: akrylamid og dets derivater som f.eks. methakrylamid, og N,N-dimethylakrylamid. Den foretrukkede ikke-ioniske monomer er akrylamid. Blandinger av ikke-ioniske monomerer kan brukes ved fremstillingen  
10 av polymeren.

Polymerene kan fremstilles ved å blande monomerene fortrinnsvis i nærvær av en fri-radikal-initiator. En hvilken som helst fri-radikal-initiator kan brukes. Eksempler omfatter peroxyder, azo-initiatorer og redox-systemer. Polymerisasjonen  
15 kan også initieres fotokjemisk. De foretrukkede katalysatorer er blandinger av persulfat, bisulfitt og hvilke som helst initiator av azo-type som f.eks. 2,2'-azobis-(2-amidinopropan)-hydroklorid.

Polymeren kan fremstilles ved hjelp av hvilken som helst av en lang rekke fremgangsmåter, f.eks. i oppløsning, oppslemming, løs masse og emulsjoner.

Temperaturen er ikke kritisk. Reaksjonen vil vanligvis oppstå mellom 10 og 100°C. Avhengig av temperaturen tar reaksjonen vanligvis fra 1 til 12 timer. Måling av restmonomer  
25 vil bekrefte når reaksjonen er fullstendig.

pH i reaksjonsblandingen er ikke kritisk. pH er vanligvis i området fra 4,5 til 9,0.

Det prosentvise innhold av faste stoffer i reaksjonsblandingen er ikke kritisk. Det foretrukkede område er 1 til  
30 50 vekt% faste stoffer.

Molekylvekten til polymerer er vanskelig å måle nøyaktig. Polymerene identifiseres i stedet ved hjelp av grenseviskositet. Grenseviskositeten til polyamfolytten ifølge foreliggende oppfinnelse er som nevnt 1,0 til  
35 7,0 dl/g, fortrinnsvis 1,5 til 5,0 dl/g, i 1,0 M NaCl.

165548

6

• Eksempler 1 - 11

Polymerene ifølge eksemplene ble fremstilt ved å blande monomerene angitt i tabell I ved de mengder, den initiator, de temperaturer (start og topp) og de tidsrom som er angitt.

5 Eksempler for sammenligning:

Eksempel A: en AM/AMPS-copolymer med vektforhold 67/33 fremstilt ifølge US patentskrift nr. 4 293 427,

Eksempel 1. Ingen akrylat- og kation-enheter i polymeren.

10 Eksempel B: en AM/AMPS-kopolymer med vektforhold 67/33 med 1,48 vekt% METAMS-kryssbinder fremstilt ifølge US patentskrift nr. 4 293 427,

Eksempel 1. Ingen akrylatenhet i polymeren.

Eksempel C: en AA/AM/DMDAAC-terpolymer med vektforhold 47/43/10.  
15 Ingen AMPS i polymeren.

Eksempel D: en handelspolymer av carboxymethylcellulosestype (Drispac Superlo <sup>®</sup> ).

20

25

30

35

Tabell I. REAKSJONS BETINGELSER

Eksemp.	Polymerer (vekt%) *				INITIATOR		t <sub>i</sub> (°C)	t <sub>p</sub> (°C)	t <sub>total</sub> (Minutter)
	AA <sup>a</sup>	AMPS <sup>b</sup>	AM <sup>c</sup>	DMDAAC <sup>d</sup>	Mengde	Type			
1	60	30	—	5	.16%	SPS	22	87	47
2	30	30	35	5.0	.32%	SPS	14	80	27
3	35	25	35	5.0	.32%	SPS	25	98	8
4	25	25	45	5.0	.32%	SPS	24	98	8
5	25	35	35	5.0	.32%	SPS	23	87	12
6	35	35	25	5.0	.32%	SPS	24	87	11
7	30	30	30	10.0	.16%	SPS	19	83	15
8	30	30	30	5.0	.16%	SPS	22	84	31
9	30	30	30	5.0	.16%	SPS	21	83	38
10	30	30	30	5.0	.004%	V-50 <sup>h</sup>	21	85	40
11	30	30	30	5.0	.16%	SPS	19	77	35

\* Polymer-konsentrasjon = 28%

a AA = akrylsyre

b AMPS = 2-akrylamido-2-methyl-propyl-sulfonsyre

c AM = akrylamid

d DMDAAC = dimethyldialkyl-ammoniumklorid

e METAC = methakryloyloxymethyl-trimethyl-ammoniumklorid

f SPS = natriumpersulfat

g SMBS = natriummetabisulfitt

h V-50 = 2,2'-azobis-(2-aminopropan)hydroklorid

Forsøk

Dette forsøk viser effektiviteten av polymeren ifølge foreliggende oppfinnelse som et filtreringskontrollmiddel ved høy temperatur. Polymeren ifølge eksempel 9 ble tilsatt til et modifisert gipsslam med følgende sammensetning:

	Dl H <sub>2</sub> O	350 ml
	Bentonitt	14 g
	"Rev"-støv	30 g
	Gips	4 g
10	Kaustisk middel	0,75 g
	Lignosulfat	3,0 g
	Polymerprøve	1,0 g

Hver prøve ble lagret i 16 timer ved en temperatur på 163°C og deretter nedkjølt. Målingene av de rheologiske egenskaper og API-filtratet ble avlest. En handelsprøve av carboxymethylcellulose, identifisert som sammenligningsprøve D, ble også undersøkt. Resultatene fra disse prøvene er vist i tabell II.

20

Tabell II

<u>Prøve</u>	<u>Varmelagring</u>	<u>PV</u>	<u>YP</u>	<u>GELS</u>	<u>FL</u>
Eksempel 9	Ingen	7	3	0/2	9,8
" 9	163°C, 16 timer	4	1	0/1	19,8
25 Sammenlign.prøve D	Ingen	8	2	0/4	9,4
" "	D 163°C, 16 timer	4	5	0/5,9	47,6
Basisslam	Ingen	3	10	7/12	57,4
"	1162°C, 16 timer	6	9	4/14	56,6

30

35

P a t e n t k r a v

1. Polymer med en grenseviskositet på 1,0 til 7,0 dl/g i 1,0 M NaCl som er fremstilt fra:

(A) 2,5 til 45 vekt% av minst én umettet carboxylsyre eller et salt derav,

(B) 5,0 til 85 vekt% av minst én umettet sulfonsyre eller et salt derav, og én eller flere ytterligere bestanddeler,

k a r a k t e r i s e r t v e d at de ytterligere bestanddeler består av:

(C) 2,5 til 15 vekt% av minst én umettet kationholdig monomer og

(D) 0 til 90 vekt% av minst én umettet ikke-ionisk monomer.

2. Polymer ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den har en grenseviskositet på 1,5 til 5,0 dl/g i 1,0 M NaCl.

3. Polymer ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den er fremstilt fra 25 til 35 vekt% av bestanddel (A), 25 til 40 vekt% av bestanddel (B), 5 til 10 vekt% av bestanddel (C) og 15 til 45 vekt% av bestanddel (D).

4. Polymer ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at carboxylsyren er valgt fra gruppen bestående av akrylsyre og methakrylsyre, sulfonsyren er valgt fra gruppen bestående av 2-akrylamido-2-methyl-propyl-sulfonsyre og 2-methakrylamido-2-methyl-propyl-sulfonsyre, den kationholdige monomeren er valgt fra gruppen bestående av dimethyldiallyl-ammoniumklorid og diethyldiallyl-ammoniumklorid, og den ikke-ioniske polymer er akrylamid.

5. Polymer ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den kationholdige

165548

10

- monomer er en monomer som inneholder et fremspringende tertiært amin som ble kvaternisert etter polymeriseringen.

5

10

15

20

25

30

35