

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 891919 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **891919**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08F251/00
C09K 7/02
E21B 43/22
D21H 17/24**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **21.04.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **21.04.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **27.10.1989**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuokeus - Prioritet - Priority

26.04.1988 US 186278

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • National Starch and Chemical Corporation, 10 Finderne Avenue, Bridgewater, NJ 08876, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Tsai, John Ji-Hsiung, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Boco IP Oy Ab, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä ja koostumus vesipitoisten väliaineiden paksuntamiseksi tai stabiloimiseksi polyamfoteerisilla polysakkarideilla
Förfarande och sammansättning för förtjockning eller stabilisering av vattenhaltiga medier medelst polyamfoteriska polysackarider

Menetelmä vesipitoisten väliaineiden paksuntamiseksi tai stabiloimiseksi polyamfoteerisilla polysakkarideilla

Förfarande för förtjockning eller stabilisering av vattenhaltiga medier medelst polyamfoteriska polysackarider

Keksintö kohdistuu menetelmään vesipitoisten väliaineiden paksuntamiseksi tai stabiloimiseksi lisäämällä väliaineisiin neutraalisti varautuneita polyamfolyytteja, jotka ovat polysakkaridien ja kahtaisionisen monomeerin tai kationisten/anionisten monomeeriparien välisiä oksaskopolymeereja. Näiden polyamfolyyttien tunnusomaisia piirteitä ovat dispergoituvuus veteen sekä kyky vastustaa rajaviskositeetin häviötä vesipitoisessa alustassa elektrolyyttien läsnäollessa. Keksintö kohdistuu samoin käänteisemulsio-(vesi-öljyssä)-menetelmään näiden polyamfolyyttien valmistamiseksi sekä guarikumista valmistettuun uuteen polyamfolyyttikoostumukseen, jota voidaan käyttää paksuntimena ja stabilisaattorina elektrolyyttejä sisältävissä vesipitoisissa väliaineissa.

Hyvin tunnettua on, että vesipitoisten väliaineiden reologiaa voidaan muokata ja säädellä lisäämällä vesiliukoisia polymeereja, joiden molekyylipaino on suuri, kuten polyakryyliamidia, polystyreenisulfonaattia, polysakkarideja, karboksimeetyyliseluloosaa, ksantaanikumia ja guarikumia sekä niiden johdannaisia. Hyvin tunnettua on lisäksi se, että ionisten substituenttiryhmiä liittämällä polysakkarideihin (esim. tärkkelyksiin) tai muihin polymeereihin parantaa veden ja polysakkaridin tai polymeerin pidättymistä sellaisissa sovellutuksissa kuten paperinvalmistuksessa ja öljylähteen porauksessa. Tämän ionisen substituentin luonne vaikuttaa olennaisesti polyionisen polymeerin reologiaan. Tyypillinen polyelektrolyytti on veteen erittäin hyvin liukenevaa tai dispergoituvaa. Tyypillisen polyelektrolyytin (polyanionin tai polykationin) viskositeetti

pienenee nopeasti elektrolyyttien läsnäollessa. Tyypillinen polyamfolyytti (joka sisältää anionisia ja kationisia ryhmiä) liukenee tai dispergoituu elektrolyyttiä sisältäviin liuoksiin ja se ei liukene tai se ei dispergoitu veteen, ja sen viskositeetti suurenee usein elektrolyyttien läsnäollessa.

Parannukset, joita ollaan saavutettu reologian säätelyssä liittämällä ionisia substituentteja polymeeriin, menetetään tai ne heikkenevät olennaisesti, kun polyionista polymeeria käytetään elektrolyyttiä sisältävässä väliaineessa, kuten esimerkiksi johtokyvyltään suurissa väliaineissa ("paksu massaliete"), joita saatetaan tavata paperinvalmistuksessa.

Samankaltaisiin ongelmiin törmätään elektrolyyttien läsnäollessa, kun vesiliukoisten polymeerien polyionisia johdannaisia käytetään öljynporaukseen liittyvissä toimenpiteissä, otettaessa maanalaisista öljyistä talteen suurten vesimäärien avulla sekä muissa teollisissa sovellutuksissa. Synteettisten polyionisten polymeerien, kuten polyakryyliamidin ja polystyreenisulfonaatin ionisten kopolymeerien, parantunut paksuntamiskyky pienenee huomattavasti, kun maanalaisissa öljymuodostumissa on läsnä elektrolyyttejä, kuten kalsium- tai natriumkloridia sekä magnesiumsulfaattia. Näitä elektrolyyttejä on läsnä normaalisti pohjavedessä ja porauslietteen nesteissä. Täten näiden polymeerien käyttökelpoisuus öljyn talteenotossa on myös pienentynyt huomattavasti.

Polymeerit, kuten ksantaanikumi, joiden tiedetään vastustavan tätä elektrolyyttien vaikutusta, eivät ole lämpö- tai leikkauksstabiileja, tai ne hajoavat helposti biologisesti, tai ne ovat liian kalliita tai muulla tavalla sopimattomia öljyn talteenottoon.

Lukuisissa patenttijulkaisuissa puututaan tähän öljyn talteenotto-ongelmaan. Esimerkiksi syyskuun 16. päivänä 1980 nimellä Byham et al. myönnettyssä US-patenttijulkaisussa 4 222 881

kuvataan paksuntimena käyttökelpoinen amfoteerinen polyelektrolyytti, joka on kvaternäärisen vinyylipyridiniumsulfaatin ja alfa-olefiinin tai hydratun dieenin välinen lohkokopolymeeri (siis vinyylipyridiniumsulfaatti-styreeni-lohkokopolymeeri), joka sisältää ekvimolaariset varaussuhteet. Kesäkuun 16. päivänä 1987 nimellä Siano et al. myönnettyssä US-patenttijulkaisussa 4 673 716 kuvataan akryyliamidin, öljyliukoisen korkeamman alkyliakryyliamidin ja alkalimetalliakrylaatin väliset terpolymeerit, joiden ~~molekyyli~~ paino on suuri, ja jotka kykenevät paksuntamaan vettä tai suolaliuosta.

Polymeereja, joita voidaan käyttää öljyn talteenotossa sekä muissa happoa, emästä tai suolaa sisältävissä vesipitoisissa väliaineissa, on kuvattu joulukuun 1. päivänä 1987 nimellä Peiffer et al. myönnettyssä US-patenttijulkaisussa 4 710 555. Tässä julkaisussa esitetään, että näiden akryyliamidista, natriumstyreenisulfaattista ja metakryyliamidopropyylitrimetyyliammoniumkloridista syntetoitujen polymeerien tapauksessa viskositeetin ja polymeerin pitoisuuden välinen riippuvuus on muuttumaton hapon, emäksen tai suolan läsnäollessa, ja että perinteiseen polyelektrolyyttiin ja polyamfolyyttiin liittyvä käyttäytyminen on tasapainossa. Anionisia ja kationisia ryhmiä ei ole välttämättä läsnä määrinä, jotka johtavat ekvimolaariseen varaussuhteeseen.

Heinäkuun 15. päivänä 1986 nimellä Gleason et al. myönnettyssä US-patenttijulkaisussa 4 600 515 kuvataan öljynporaukseen liittyviä fluidisovellutuksia varten akryyliamidin ja akryylihapon vesiliukoisen suolan välisiä vesi-öljyssä-emulsiokopolymeereja, joiden ~~molekyyli~~ paino on suuri, ja joiden kaksiarvoisten kationien sietokyky on parantunut. Maaliskuun 24. päivänä 1987 nimellä Chen et al. myönnettyssä US-patenttijulkaisussa 4 652 623 kuvataan öljynporaukseen sopiva polyamfolyytti, joka on syntetoitu tyydyttymättömästä karboksyylihaposta, tyydyttymättömästä sulfonihaposta, tyydyttymättömästä, kationisen ryhmän sisältävästä yhdisteestä ja ei-ionisesta

monomeerista. Tammikuun 20. päivänä 1987 nimellä Peiffer et al. myönnetyssä US-patenttijulkaisussa 4 637 882 kuvataan porauslietteet, joiden valmistamiseen käytetyt terpolymeerit perustuvat N-vinyyli-2-pyrrolidoniin, natriumstyreenisulfo-naattiin ja metakryyliamidopropyylitrimetyyliammoniumkloridiin.

Yhdessä näissä julkaisussa ei kuvata polyamfoteerisia oksaskopolymeereja, jotka on valmistettu polysakkarideista, joiden molekyylipaino on suuri, kuten tärkkelyksestä, selluloosasta tai guarikumista, ja joita voidaan käyttää elektrolyyttejä sietävinä paksuntimina tai stabilisaattoreina. Oheiset, polysakkaridiin perustuvat oksaskopolymeerit ovat reologiaa tehokkaasti sääteleviä aineita elektrolyyttien läsnäollessa. Toisin kuin perinteiset polyamfolyytit, ne liukenevat tai dispergoituvat veteen. Näiden oksaskopolymeerien etuna mainituissa viitteissä kuvattuihin yhdisteisiin verrattuna on ohessa kuvattujen muotojen taloudellisuus sekä valmistuksen ja käsittelyn helppous.

Alalla on jo kuvattu elektrolyyttejä sietävän polyamfolyytin valmistus tärkkelyksestä tai hydroksietyyliselluloosasta oksaskopolymeroimalla se vesiliukoisen kationisen/anionisen monomeeriparin ja neutraalisti varautuneen, vesiliukoisen monomeerin kanssa, katso Salamone, J.C., et al., "Aqueous Salt Absorption by Ampholytic Polysaccharides", Polymer, 26: 1234-1238 (1985). Näiden polysakkaridi-polyamfolyyttien viskositeetti suureni lisättäessä liuokseen suurenevia määriä natriumkloridia. Samoin niiden kyky absorboida vettä suureni, erityisesti elektrolyyttien läsnäollessa, kun liitettyjen ionisten monomeerien prosentuaalista osuutta polyamfolyytissä lisättiin.

Salamonen et al. julkaisussa huomautettiin, että koboltti-60-säteilyn käyttö oksaskopolymeroinnin käynnistämiseksi johtaa sitkeisiin, kumimaisiin kopolymeereihin, oletettavasti liial-

lisen verkkoutumisen seurauksena. Koboltti-60-säteilyllä käynnistämisen valmistetut kopolymeerit eivät olleet vesiliukoisia. Onnistuneita tuloksia saatiin vain serium(IV)-käynnistystä käyttäen. (Katso myös väitöskirja: Kao-Ching Lin, Hydrophilic, Ampholytic Graft Copolymers, M. S. Thesis, University of Lowell, September, 1983.) Serium(IV)-käynnistämisen haittana on kuitenkin se, että sen yhteydessä on käsiteltävä erittäin toksista materiaalia. Näin ollen alalla on olemassa tarve saada aikaan menetelmä polysakkaridien oksaspolymeroimiseksi, joka voidaan toteuttaa käyttäen toisentyypistä käynnistystä.

Kirjallisuudessa on käsitelty polysakkaridi-polyionien valmistamiseksi käytettyjen tunnettujen menetelmien muita haittoja, kuten vaikeutta väkevöidä tuote, eristää polyamfolyytti reaktiiväliaineesta eri sovellutuksia varten tai käsitellä pysymättömiä reagensseja. Esimerkiksi huhtikuun 21. päivänä 1977 nimellä Tessler myönnetyssä US-patenttijulkaisussa 4 017 460 kuvataan menetelmä amfoteeristen tärkkelysjohdannaisien valmistamiseksi siten, että kahtaisioninen reagenssi syntetoidaan in situ sekundäärisestä amiinista sekä haposta tai hapon esteristä. Tämä menetelmä lieventää pysymättömien reagenssien valmistamiseen ja käsittelyyn liittyviä vaikeuksia. Tämä julkaisu kohdistuu kuitenkin tärkkelysjohdannaisiin ja siinä ei puututa niihin ongelmiin, jotka liittyvät tunnettuihin menetelmiin keksinnön mukaisten polyamfolyyttien oksaskopolymeroimiseksi.

Näin ollen alalla tarvitaan taloudellisia, kaupallisesti kannattavia polyamfolyyttejä, joiden molekyylipaino on suuri, elektrolyyttejä sisältävien vesipitoisten väliaineiden paksuntamiseksi ja stabiloimiseksi ja se aikaansaadaan oheisella keksinnöllä, jonka tunnusmerkit on kuvattu vaatimuksissa.

Keksinnössä kuvataan menetelmä vesipitoisten väliaineiden paksuntamiseksi tai stabiloimiseksi käyttämällä polysakkarideista ja kahtaisionisista monomeereista tai kationisista/ani-

onisista monomeeripareista muodostuvia, veteen dispergoituvia, neutraalisti varautuneita, polyamfoteerisia oksaskopolymeereja, jotka vastustavat rajaviskositeetin pienenemistä elektrolyyttien läsnäollessa. Tätä menetelmää voidaan käyttää paperinvalmistuksessa, öljynporauksessa, öljyä talteenottaessa sekä muissa prosesseissa, joissa polyionisia yhdisteitä, joiden molekyyllipaino on suuri, käytetään elektrolyyttejä sisältävien vesipitoisten väliaineiden paksuntamiseksi, liikkuvuuden säätelymiseksi, veden pidättämiseksi tai stabiloimiseksi.

Seuraavassa kuvataan myös menetelmä polysakkarideista saatujen polyamfolyyttien valmistamiseksi, joka menetelmä on syyskuun 1. päivänä 1987 nimellä Shih et al. myönnettyssä US-patenttijulkaisussa 4 690 996 kuvatun käänteisemulsiomenetelmän muunnos. Tämä käänteisemulsiomenetelmä vesiliukoisten oksaskopolymeerien aikaansaamiseksi käsittää vaiheet, joissa (a) saadaan aikaan vesipitoisen, epäjatkuvan, polysakkaridin ja kahtaisionisen monomeerin tai kationisen/anionisen monomeeriparin ja valinnaisesti komonomeereja käsittävän faasin käänteisemulsiio hydrofobisen jatkuvan faasin kanssa, tämän jatkuvan faasin sisältäessä liuotinta ja pinta-aktiivista ainetta tai pinta-aktiivisia aineita; sekä (b) monomeeri tai monomeerit oksastetaan polysakkaridiin vapaisiin radikaaleihin perustuvalla polymeroinnilla käynnistäjän läsnäollessa. Sopivia ionisia monomeereja ovat kahtaisioniset monomeerit, kationiset/anioniset monomeeriparit tai mikä tahansa sellainen polymeroitava, vesiliukoinen ioninen monomeeri tai useampi monomeeri, joka kykenee tuottamaan anionisten ja kationisten ryhmien ekvimolaarisen suhteen, joka ekvimolaarinen suhde on olennainen ohessa käyttökelpoisille, elektrolyyttejä sietäville ominaisuuksille.

Lisäksi tässä kuvataan miten aikaansaadaan neutraalisti varautuneita, veteen dispergoituvia polyamfolyyttejä, jotka on valmistettu oksaskopolymeroimalla guarikumia ionis(t)en monomeeri(e)n kanssa, joita ovat kahtaisioniset monomeerit tai kati-

oniset/anioniset monomeeriparit, ja joiden polyamfolyyttien tunnusomaisena piirteenä on kyky vastustaa rajaviskositeetin pienenemistä elektrolyyttien läsnäollessa.

Oheisessa menetelmässä vesipitoisten väliaineiden ja elektrolyyttejä sisältävien vesipitoisten väliaineiden paksuntamiseksi ja stabiloimiseksi väliaineeseen lisätään polyamfolyytteja, jotka ovat polysakkaridin ja kahtaisionisen monomeerin tai kationisen/anionisen monomeeriparin välisiä oksaskopolymeereja. Käytännön toteuttaja voi sovittaa helposti käytetyn polyamfolyyttimäärän sopivaksi kyseessä olevaan sovellutukseen. Edullisessa suoritusmuodossa, öljynporauslietteessä käytettäessä polyamfolyyttiä käytetään 2-3 paunaa/tyunnyri (noin 5,7-8,6 g/l) porauslietteen paksuntamiseksi.

Oheinen polyamfolyytti voidaan valmistaa millä tahansa alalla tunnetulla menetelmällä polysakkaridien oksaskopolymeroimiseksi. Kopolymeroinnissa voidaan käyttää esimerkiksi vapaisiin radikaaleihin perustuvaa käynnistämistä kemikaalien, suurienergisien säteilyn tai lämmön avulla liuoksessa, suspensiossa, emulsiossa tai muussa väliaineessa, jota voidaan käyttää oksaskopolymeroinnissa. Edullisessa suoritusmuodossa polyamfolyytti valmistetaan emulsiossa vapaiden radikaalien synteessinä, joka käynnistetään lämmön avulla. Neutraalisti varautunut reaktiivinen komonomeeri oksaskopolymeroidaan yhdessä kahtaisionin tai kationisen/anionisen monomeeriparin kanssa polysakkaridiin reaktion tehokkuuden parantamiseksi. Oheisissa polyamfolyyttisissä paksuntavissa ja stabiloivissa aineissa on oltava olennaisesti yhtä suuri lukumäärä positiivisia ja negatiivisia varauksia kopolymeroinnin jälkeen.

Polysakkaridien määritelmä kattaa ohessa polysakkarideja sisältävät polymeerit, jotka on saatu kasvi-, eläin- tai mikrobilähteistä, mukaan lukien tällä hetkellä tunnetut sekä tulevaisuudessa mahdollisesti löydettävät polysakkaridit. Esimerkkeinä polysakkarideista voidaan mainita tärkkelys, selluloosa,

kumit sekä niiden johdannaiset.

Edullisia substraatteja ovat tärkkelykset, kuten ne, jotka on saatu maissista, perunasta, vehnästä, riisistä, sagosta, tapiokasta, vahamaissista tai durrasta, sekä amyloosi, niiden konversiotuotteet ja johdannaiset, niiden hinnasta ja saatavuudesta johtuen. Eräissä loppukäytöissä tärkkelysjohdannaiset, kuten esterit ja eetterit, on todettu tehokkaiksi. Erityisesti tärkkelysten, joista on muodostettu johdannainen allyylyglysydyylieetterin kanssa, ominaisuudet on todettu optimaalisiksi ohessa kuvatussa oksaskopolymerointimenetelmässä.

Polysakkaridia voidaan käyttää missä tahansa sellaisessa muodossa, jossa polymeerimolekyylit ovat oksaskopolymeroinnin käytettävissä. Esimerkiksi, edullisessa suoritusmuodossa happolla muokattu tärkkelysjohdannainen gelatinoidaan kypsentämällä sitä vedessä tärkkelyksen vesidispersion saamiseksi. Tällaisessa dispersiossa tärkkelysmolekyylit ovat oksaskopolymerointia ajatellen käyttökelpoisemmassa muodossa kuin rakeisen tärkkelyksen vesilietteessä olevat tärkkelysmolekyylit.

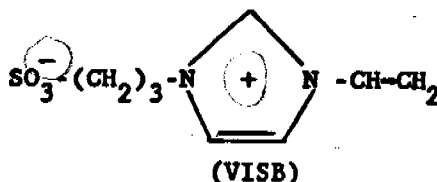
Polysakkaridin määrä voi vaihdella alueella 5-95 paino-%, sen ollessa edullisesti 20-50 % lopullisen oksaskopolymerin painosta.

Oheisten paksuntavien ja stabiloivien aineiden valmistukseen sopivia monomeereja ovat mitkä tahansa sellaiset vesiliukoiset, tyydyttymättömät yhdisteet, jotka kykenevät polymeroitumaan vapaina radikaaleina, ja jotka valitaan siten, että oksaskopolymeeriin saadaan yhtä monta positiivista ja negatiivista varausta, mikä nähdään sen neutraalista varauksesta.

Vesiliukoinen monomeeri määritellään ohessa monomeeriksi, jonka liukoisuus veteen 25 °C:n lämpötilassa on vähintään 5 %. Tällaisia monomeereja ovat esimerkiksi akryyli- ja metakryylihapo; akryyliamidi, metakryyliamidi, akrylonitriili; N,N-

dialkyyliaminoalkyyliakrylaatit ja -metakrylaatit (alkyyli-ryhmän sisältäessä 1-4 hiiliatomia); etyleenisesti tyydyttymättömät kvaternääriset ammoniumsuolat kuten N,N,N-trimetyyliaminoetyyli-metakrylaatti-metyylisulfaatti tai -halogenidi, 2-hydroksi-3-metakryylioksi-propyyli-trimetyyli-ammonium-metyylisulfaatti tai -halogenidi, vinyylibentsyyli-trialkyyliammonium-metyylisulfaatti tai -halogenidi; natrium- tai ammoniumstyreenisulfonaatti; vinyylipyrrolidoni; hydroksyylialkyyliakrylaatit ja -metakrylaatit; natrium-2-akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonaatti, jne. Alan asiantuntija tuntee monia muita vesiliukoisia monomeereja, joita voidaan oksaskopolymeroida polysakkaridien kanssa.

Edullisessa suoritusmuodossa käytetään kahtaisionista monomeeria kuten sisäistä 1-vinyyli-3-(3-sulfopropyyli)imidatsolium-suolaa tai sisäistä 4-vinyyli-(1-sulfopropyyli)-pyridinium-suolaa. Sisäisen 1-vinyyli-1-(3-sulfopropyyli)-imidatsolium-suolan, joka tunnetaan myös 1-vinyyli-imidatsolium-sulfobetaiinina (VISB), kaava on:

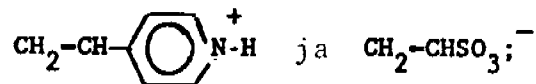


Mikäli käytetään kationista/anionista monomeeriparia, niin kationinen monomeeri voidaan valita metakryyliamidopropyyli-trimetyyliammoniumkloridin, dimetyylidiallyyliammoniumkloridin, dietyylidiallyyliammoniumkloridin, 2-metakryylioksietyyli-trimetyyliammoniumkloridin, trimetyylimetakryylioksietyyliammonium-metosulfaatin, 2-akryyliamido-2-metyylipropyyli-trimetyyliammoniumkloridin, vinyylibentsyyli-trimetyyliammoniumkloridin ja muiden vastaavien joukosta.

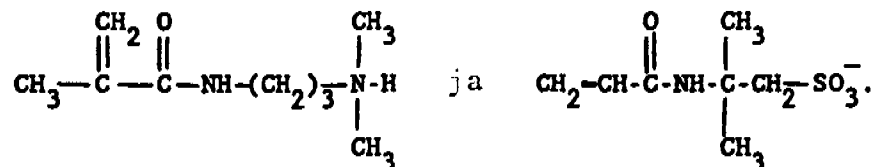
Anioninen monomeeri voidaan valita 2-akryyliamido-2-metyyli-propaanisulfonihapon, natrium-styreenisulfonaatin, (met)akryy-

lihapon, metakryylioksietyylisulfonylhapon ja muiden vastaavien-
joukosta.

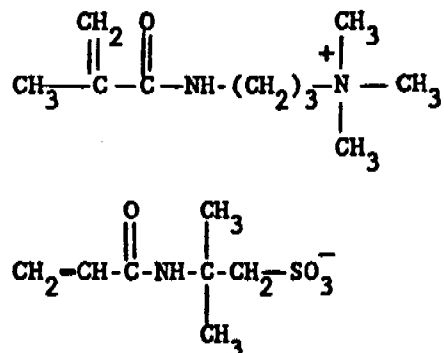
Sopivia kationisia/anionisia monomeeripareja ovat esimerkiksi
4-vinyylipyridiniumioni/vinyylisulfonyatti-ioni, joiden tunnus-
omaisena piirteenä ovat seuraavat rakenteet:



sekä 3-metakryyliamidopropyyli-dimetyyliammoniumioni/2-akryyli-
amido-2-metyylipropaanisulfonyatti-ioni, joiden tunnusomaisena
piirteenä ovat seuraavat rakenteet:



Edullisessa suoritusmuodossa kationinen/anioninen monomeeripa-
ri on 3-metakryyliamidopropyyli-trimetyyliammoniumioni/2-akryyli-
amido-2-metyylipropaanisulfonyatti-ioni (TMAPMA-AMPS). TMAP-
MA-AMPS-parin kaava on:



Mikäli käytetään reaktiivista ei-ionista komonomeeria, niin
sopiviin komonomeereihin kuuluvat mitkä tahansa ei-ioniset
vesiliukoiset monomeerit kuten: (N,N-dimetyyli)-akryyliamidi,
hydroksietyyli(met)akrylaatti, alkyylillä substituoituneet
akryyliamidit, (met)akrylaatit, N-vinyylilaktonit (esim. N-
vinyyli-2-pyrrolidoni) ja muut vastaavat. Edullisessa suori-
tusmuodossa akryyliamidia käytetään ei-ionisena reaktiivisena

monomeerina.

Ohessa lueteltuja monomeereja voidaan käyttää missä tahansa kyseiselle sovellutukselle toivotussa muodossa. Näin ollen, kun monomeeri mainitaan ohessa happomuodossaan, niin mukaan luetaan myös sen suolamuoto ja kääntäen.

Ionisen monomeerin määrä voi vaihdella alueella 95-5 paino-%, sen ollessa edullisesti 80-50 % lopullisen oksaskopolymerin painosta. Reaktiivisen ei-ionisen komonomeerin määrä voi vaihdella alueella 0-50 paino-% lopullisessa oksaskopolymerissa läsnäolevan monomeerin kokonaispainosta laskien. Käytetyt määrät riippuvat erityisistä valituista monomeereista ja oksaskopolymerin aiotusta loppukäytöstä.

Edullisessa suoritusmuodossa VISB ja akryyliamidi oksastetaan vahamaissitärkkelyksen allyylyglysidyylietterijohdannaiseen, jota on muokattu hapolla siten, että juoksevuudeksi vedessä (WF) on saatu arvoon 85, ja gelatinoitu ennen polymerointia VISB:n kanssa. Toisessa edullisessa suoritusmuodossa kationinen/anioninen monomeeripari TMAPMA-AMPS ja akryyliamidi oksastetaan samaan tärkkelysjohdannaiseen muokkaamisen ja gelatinoinnin jälkeen. Lopullisen oksaskopolymerin koostumus on noin 55-60 paino-% tärkkelystä ja 45-40 paino-% monomeeria, ionisen ja ei-ionisen monomeerin välisen painosuhteen ollessa 2:1.

Näitä polyamfolyytteja, jotka on valmistettu sopivien ionisten ja ei-ionisten monomeerien kanssa oksaskopolymeroiduista polysakkarideista, voidaan käyttää halpana vaihtoehtona missä tahansa sellaisessa teollisessa sovellutuksessa, jossa synteettisten polyamfolyyttisten stabilisaattoreiden, paksuntimien tai vesihäviöitä säätelevien aineiden, esimerkiksi edellä mainittujen aineiden käyttö on edullista. Polysakkarideista saatuja paksuntimia ja stabilisaattoreita voidaan käyttää esimerkiksi paperinvalmistuksessa, öljynporauksessa tai otet-

taessa öljyä talteen suurten vesimäärien avulla.

Edullinen menetelmä näiden polysakkaridien oksaskopolymeroimiseksi on ohessa kuvattu käänteisemulsiomenetelmä. Keksinnön mukainen käänteisemulsiomenetelmä käsittää kaksi vaihetta, joissa veteen dispergoituva polyamfolyytti, jonka tunnusomaisena piirteenä on kyky vastustaa viskositeetin pienenemistä elektrolyyttien läsnäollessa, valmistetaan polysakkaridista, kahtaisionisesta monomeerista tai monomeeriparista sekä valinnaisesti neutraalista reaktiivisesta monomeerista. Menetelmän ensimmäinen vaihe käsittää polysakkaridin ja kahtaisionisen monomeerin tai kationisen/anionisen monomeeriparin sekä valinnaisesti neutraalin komonomeerin emulgoinnin käyttäen inerttiä hydrofobista liuotinta ja öljyliukoista pinta-aktiivista ainetta tai pinta-aktiivisia aineita. Menetelmän toisessa vaiheessa monomeeri tai monomeerit oksaspolymeroidaan luonnolliseen polymeeriin käyttäen vapaisiin radikaaleihin perustuvaa polymerointia termisen eli lämpökäynnistäjän ja lämmön läsnäollessa.

Edullisessa suoritusmuodossa vesipitoinen epäjatkuva faasi sisältää polysakkaridia määränä, joka on 5-95 paino-%, edullisesti 20-50 paino-% lopullisen oksaskopolymerin painosta. Vesifaasi sisältää myös monomeeria määränä, joka on 95-5 paino-%, edullisesti 80-50 paino-% lopullisen oksaskopolymerin painosta. Vesifaasi sisältää myös ei-ionista komonomeeria määränä, joka on 0-50 paino-% läsnäolevan monomeerin kokonaispainosta.

Emulsion jatkuva faasi sisältää hydrofobista liuotinta ja öljyliukoista pinta-aktiivista ainetta tai -aineita.

Liuottimet, joita voidaan käyttää toteutettaessa keksintöä käytännössä, valitaan suuresta joukosta orgaanisia nesteitä, joihin kuuluvat nestemäiset hiilivedyt ja substituoituneet nestemäiset hiilivedyt. Orgaanisten nesteiden edullisen ryhmän

muodostavat nestemäiset hiilivedyt, edullisimmin nestemäiset alifaattiset hiilivedyt, joista voidaan mainita aromaattisten ja alifaattisten, 4-8 hiiliatomia käsittävien hiilivety-yhdisteiden seokset. Täten menetelmässä voidaan käyttää sellaisia orgaanisia nestemäisiä hiilivetyjä kuten bentseeniä, ksyleeniä, toluenia, mineraaliöljyjä, petroleja, teollisuusbensiinejä sekä eräissä tapauksissa maaöljyjä.

Mitä tahansa perinteistä vesi-öljy-emulsioiden pinta-aktiivista ainetta voidaan käyttää emulsion muodostamiseen. Tämä pinta-aktiivinen aine voi olla luonteeltaan kationista, anionista tai ei-ionista, kunhan se vain ei reagoi polymeerin kanssa tuottaen oksaskopolymeeriin ei-ekvimolaarisen varaussuhteen. Erityisen sopivia pinta-aktiivisia aineita ovat öljyliukoiset polyhydroksietyloidut ei-ioniset pinta-aktiiviset aineet, esimerkiksi hydroksietyloidut nonyylifenolit, hydroksietyloidut pitkäketjuiset monokarboksyylihapot ja rasvahapot, sorbitolin rasvahappoesterit ja sorbitolin hydroksietyloidut rasvahappoesterit. Pinta-aktiivista ainetta on läsnä määränä, joka on 1-30 paino-%, edullisesti 2-15 paino-% emulsion kokonaispainosta.

Ohessa etyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien polymeroimiseksi käyttökelpoisia, vapaita radikaaleja tuottavia käynnistäjiä ovat esimerkiksi bentsoyyliperoksidi, lauroyyliperoksidi, kaliumpersulfaatti; sekä hapetus-pelkistys-parit kuten tertiäärinen butyylihydroperoksidi ja natrium-metabisulfiitti, sekä muut vastaavat, näihin käynnistäjiin kuitenkin rajoittumatta. Niitä käytetään edullisesti määrinä, jotka ovat 0,002-0,2 paino-% öljyn tai monomeerifaasin painosta, riippuen käynnistäjän liukoisuudesta. Ohessa voidaan käyttää myös muita vapaita radikaaleja tuottavia käynnistäjiä.

Vapaita radikaaleja tuottavien käynnistäjien yhteydessä käytetään korotettuja reaktiolämpötiloja, jotka ovat edullisesti noin 40-70 °C. Tällä lämpötila-alueella konversio on olennai-

vapaita
radikaaleja
tuottavia

sesti täydellinen ajassa, jonka pituus on puolesta vuorokaudesta useisiin vuorokausiin, riippuen monomeerista ja reaktion muuttujista.

Reaktio toteutetaan yleensä ilmakehän paineessa tai olennaisesti ilmakehän paineessa. Ilmakehän painetta suurempaa painetta käytetään kuitenkin edullisesti, kun reaktioon osallistuu haihtuvia komponentteja.

Käytännössä, vesi-öljyssä emulgaattori liuotetaan öljyfaasiin, kun taas vapaita radikaaleja tuottava käynnistäjä liuotetaan öljy- tai monomeerifaasiin, riippuen siitä, käytetäänkö öljy- vai vesiliukoista käynnistäjää. Luonnollinen polymeeri ja monomeeri tai komonomeerit, tai vesidispersio, joka on valmistettu liettämällä luonnollinen polymeeri veteen vesiliukoisen monomeerin tai komonomeerien kanssa, lisätään tämän jälkeen öljyfaasiin sitä niin kauan sekoittaen, kunnes vesifaasi on emulgoitunut öljyfaasiin, ja sitten reaktio toteutetaan edellä kuvatulla tavalla. Se järjestys, jossa aineosat lisätään reaktioväliaineeseen, ei ole tärkeä. Reaktion annetaan edetä koko ajan sekoittaen niin kauan, kunnes konversio on olennaisesti täydellinen. Tällöin saadaan polymeerinen lateksiemulsio. Polymeeri erotetaan reaktioväliaineesta edullisesti lisäämällä orgaanista liuotinta ja suodattamalla, minkä jälkeen polymeeri pestään ja kuivataan. Vaihtoehtoisesti, reaktiotuotteena saatua lateksia voidaan käyttää sellaisenaan.

Tuloksena saatua polyamfolyyttiä voidaan käyttää lisäaineena, erityisesti paperinvalmistuksessa, otettaessa öljyä talteen suurten vesimäärien avulla ja öljynporauksessa, kun elektrolyyttejä sisältävän suolaliuoksen viskositeettia tai veden pidätyskykyä on parannettava. Keksinnön mukaisella menetelmällä luonnollisista polymeereista valmistettuja polyamfolyytteja voidaan käyttää halpana vaihtoehtona missä tahansa sellaisessa teollisessa prosessissa, jossa synteettistä polyamfolyyttiä voidaan käyttää stabilisaattorina, vesihäviötä säättävänä ai-

neena tai paksuntimena.

Ohessa valmistettujen polyamfolyyttien muuna etuna on se, että nämä emulsiot voidaan kääntää veden läsnäollessa siten, että polymeeri saadaan liukenemaan nopeasti. Tällöin nämä polymeeria sisältävät emulsiot vapauttavat polymeerin veteen hyvin lyhyessä ajassa verrattuna siihen aikaan, joka tarvitaan samankaltaisen kiinteän oksaskopolymeerin liuottamiseen. Tämän nopean kääntymisen ansiosta nämä emulsiot sopivat erityisen hyvin vedenpidätys- ja paksuntamissovellutuksiin.

Tämä edullinen ja nopea kääntämismenetelmä, jossa kemiallisia koostumuksia lisätään vesiliuoksiin tai -dispersioihin, on kuvattu lokakuun 21. päivänä 1975 nimellä Anderson et al. myönnettyssä uusintapatenttijulkaisussa US Re. 28 576.

Oheiset guaarikumin oksaskopolymeerit voidaan valmistaa millä tahansa alalla tunnetulla menetelmällä monomeerien oksastamiseksi luonnollisiin polymeereihin, esimerkiksi vapaisiin radikaaleihin perustuvalla synteessillä, joka käynnistetään kemikaaleilla, suurienergisellä säteilyllä tai lämmöllä. Kopolymerointi voidaan toteuttaa liuoksessa, suspensiossa, emulsiossa tai missä tahansa alalla jo tunnetussa väliaineessa tai sellaisessa väliaineessa, joka voi tulla tunnetuksi oksaskopolymeroinnin alalla. Guaarikumia ja monomeeria tai komonomeereja voidaan käyttää minä tahansa sellaisen oksaskopolymeerin synteesiä ajatellen sopivina osuuksina, jonka oksaskopolymeerin tunnusomaisena piirteenä on kyky vastustaa rajaviskositeetin pienenemistä elektrolyyttien läsnäollessa sekä dispergoituvuus veteen.

Edullisessa suoritusmuodossa, jossa keksinnön mukaista käänteisemulsiomenetelmää käytetään guaarikumin oksaskopolymeroimiseksi, guaarikumin määrä voi olla 5-95 paino-%, edullisesti 20-50 paino-% lopullisen oksaskopolymeerin painosta. Näin ollen monomeerin tai komonomeerin määrä voi vaihdella alueella

95-5 paino-%, edullisesti 80-50 paino-% lopullisen oksaskopolymerin painosta.

Ei-ionisen reaktiivisen komonomeerin määrä voi vaihdella alueella 0-50 paino-% lopullisessa oksaskopolymerissa läsnäolevan monomeerin kokonaispainosta. Käytetyt määrät riippuvat erityisistä käytetyistä monomeereista sekä oksaskopolymerin aiotusta loppukäytöstä.

Guaarikumia tai guaarikumin mitä tahansa neutraalisti varautunutta, veteen dispergoituvaa johdannaista, esimerkiksi guaarikumin hydroksipropyylieetteriä, voidaan käyttää lähtöpolymeerina oksastamista varten.

Edullisessa suoritusmuodossa käytetään hydrolysoidun guaarikumin hydroksipropyylieetteriä. Tämän johdannaisen viskositeetti on huomattavasti pienempi kuin guaarikumin viskositeetti ja se voidaan näin ollen emulgoida helpommin kuin guaarikumi. Mikäli kyseessä olevaa loppukäyttöä ajatellen on edullisempaa käyttää guaarikumia, josta ei olla valmistettu johdannaista, niin pinta-aktiivisen aineen ja orgaanisen liuottimen määrää suurennetaan emulsion muodostamisen helpottamiseksi.

Sopivia monomeereja on kuvattu edellä keksinnön mukaisten paksuntavien ja stabiloivien aineiden tarkastelun yhteydessä.

Alan asiantuntijalle on luonnollisestikin selvää, että oksaskopolymerin optimikoostumus määräytyy erityisen loppusovellutuksen perusteella. Täten, esimerkiksi eräillä koostumuksilla päästään hyvin paksuntaviin ominaisuuksiin, kun taas muita koostumuksia, jotka käytännön toteuttaja kykenee helposti määrittämään, tulisi käyttää valmistettaessa sellaisia oksaskopolymeereja, joita on tarkoitus käyttää pidättymistä parantavina aineina.

Seuraavissa esimerkeissä, joiden tarkoituksena on ainoastaan

havainnollistaa oheisen keksinnön eri suoritusmuotoja, kaikki osat ovat paino-osia ja kaikki lämpötilat ovat Celsius-asteita, mikäli toisin ei mainita.

Esimerkki 1

Tässä esimerkissä kuvataan tärkkelyksen ja VISB:n välisen oksaskopolymeerin valmistus liuoksessa, jonka oksaskopolymeerin tunnusomaisena piirteenä on VISB-homopolymeerin tai VISB-akryyliamidi-kopolymeerin tavoin se, ettei se ole herkkä suolalle.

VISB-monomeeri valmistettiin menetelmällä, joka on kuvattu julkaisussa J.C. Salamone, et al., Polymer 18: 1058 (1977). VISB-homopolymeeri ja VISB-akryyliamidi-kopolymeeri valmistettiin vertailunäytteiksi, joita verrattiin keksinnön mukaisiin, polysakkarideista saatuihin oksaskopolymeereihin.

VISB-monomeerin homopolymerointireaktio toteutettiin typpi-ilmakehässä 60 °C:ssa 24 tunnin aikana. Tämän homopolymeerin käyttäytyminen suolaliuoksessa oli yhtäpitävää J.C. Salamonen et al. julkaisuissa A.C.S. Symp. Ser., 187: 337 (1980) ja Polymer, 19: 1157 (1978) esitettyjen tulosten kanssa.

VISB:n ja akryyliamidin välinen kopolymerointireaktio toteutettiin liuoksessa. 5 g akryyliamidia ja 10 g VISB:tä liuotettiin 40 g:aan vettä, josta kaasut oli poistettu, 250 ml:n nelikaulaeisessa, pyöreäpohjaisessa pullossa, joka oli varustettu mekaanisella sekoittajalla, jäähdyttäjällä, lisäyssuppilolla sekä typpikaasun sisäänmenolla. Seoksen lämpötila nostettiin arvoon 65 °C. Siihen lisättiin kolmena eränä, kulloinkin tunnin välein käynnistäjäksi 60 mg 4,4'-atso-bis(4-syanovaleerihappoa) 3 ml:ssa vettä. Sitten polymeroitumisen annettiin jatkua 3 tuntia. Polymerointi pysäytettiin lisäämällä 5 pisaraa monometyylietterihydrokinonin 1 % etanoliliuosta.

Tärkkelyksen ja VISB:n välinen oksaskopolymeeri valmistettiin käyttäen tärkkelysjohdannaista. Hapolla hydrolysoitua vahamaissin tärkkelystä käsiteltiin 1 % allyylyglysidyylietteriä eetterijohdannaisen muodostamiseksi. Yhteensä 100 osaa hapolla hydrolysoitua vahamaissin tärkkelystä (juoksevuus vedessä 85) lietettiin vesiliuokseen, joka sisälsi 1,5 osaa natriumhydroksidia ja 25 osaa natriumsulfaattia 150 osassa vettä, ja sitten tähän tärkkelyslietteeseen lisättiin 1,0 g allyylyglysidyylietteriä. Seosta sekoitettiin 40 °C:n lämpötilassa 16 tuntia ja pH laskettiin arvoon 5,5 lisäämällä kloorivetyhapon 9,3 % vesiliuosta. Tärkkelysjohdannainen otettiin talteen suodattamalla, se pestiin kolmasti vedellä ja kuivattiin ilmassa.

Tärkkelysdispersio valmistettiin keittämällä 18,75 g tätä johdannaisekseen muutettua tärkkelystä 50 g:ssa vettä 20 minuuttia. Keitettyyn tärkkelysdispersioon lisättiin 7,5 g yhdistettä VISB ja 60 mg 4,4'-atso-bis(4-syanovaleerihappoa), joka on lämpökäynnistäjä. Reaktioseos lämmitettiin 65 °C:n lämpötilaan, sitä sekoitettiin 24 tuntia ja reaktio päätettiin lisäämällä 5 pisaraa monometyyli-eetteri-hydrokinonin 1 % etanoliliuosta.

VISB-homopolymeeri oli liukenematonta tislattuun veteen, mutta se liukeni 0,5 N, 1,0 N ja 2,0 N KCl-liuoksiin. Tärkkelyksen oksaskopolymeeri liukeni tislattuun veteen sekä 0,5 N, 1,0 N ja 2,0 N KCl-liuoksiin.

KCl-liuoksessa olevien polymeerien rajaviskositeetti mitattiin 25 °C:n lämpötilassa käyttäen Cannon-Fenske-viskosimetriä. Tulokset on esitetty taulukossa I.

Tärkkelyksen oksaskopolymeerien sekä VISB-polymeerien rajaviskositeetti suureni KCl-pitoisuuden suurentuessa. Tärkkelysvertailun rajaviskositeetti ei muuttunut KCl-pitoisuuden suurentuessa arvosta 0,5 N arvoon 2,0 N.

Esimerkki 2

Tämä esimerkki havainnollistaa sitä, miten akryyliamidin lisääminen tärkkelysjohdannaisen ja VISB:n väliseen oksaskopolymerointireaktioon tuottaa elektrolyyttejä sietävän tuotteen, jonka viskositeetti on suurempi kuin tärkkelyksen ja pelkän VISB:n välisen oksaskopolymeerin viskositeetti.

Tärkkelyksen oksaskopolymeeri valmistettiin edellä esimerkissä 1 kuvatulla menetelmällä, paitsi että akryyliamidia lisättiin tärkkelykseen yhdessä VISB:n kanssa siten, että tärkkelyksen, VISB:n ja akryyliamidin väliseksi painosuhteeksi saatiin 4:2:1 ennen reaktion käynnistämistä.

Rajaviskositeetti mitattiin edellä esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Tulokset on esitetty taulukossa I.

Taulukko I

Rajaviskositeetti^a KCl-liuoksissa

Polymeeri	KCl-pitoisuus		
	0,5 N	1,0 N	2,0 N
VISB:n ^b homopolymeeri	0,13	0,27	0,37
VISB ^b /akryyliamidi-kopolymeeri	0,56	0,68	0,74
Tärkkelys ^c -vertailu	0,18	0,18	0,18
VISB ^b /tärkkelys ^c -oksaskopolymeeri	0,13	0,17	0,19
Tärkkelyksen VISB ^b /akryyliamidi-oksaskopolymeeri	0,56	0,61	0,63

^a dl/g

^b sisäinen 1-vinyyli-3(3-sulfopropyyli)imidatsoliumsuola.

^c Vahamaissin tärkkelyksestä, jonka juoksevuus vedessä on 85, allylyliglysidyylietterillä (1 % käsittely) saatu johdannainen.

Akryyliamidia käyttäen valmistetun tärkkelyksen oksaskopoly-

meerin rajaviskositeetti oli suurempi kuin ilman akryyliamidia valmistetun kopolymeerin viskositeetti vastaavissa KCl-liuoksissa. Tärkkelyksen ja akryyliamidin välisten oksaskopolymeerien rajaviskositeetti oli samankaltainen kuin VISB/akryyliamidi-kopolymeerien vastaava viskositeetti.

Esimerkki 3

Tässä esimerkissä kuvataan VISB/akryyliamidi-kopolymeerin valmistus sekä tärkkelyksen ja VISB:n ja akryyliamidin välisen oksaskopolymeerin valmistus ohessa kuvatulla käänteisemulsio-^{INVERSE}menetelmällä (vesi öljyssä). Liuoksessa valmistettujen kopolymeerien tavoin myös näiden kopolymeerien rajaviskositeetti sietää elektrolyyttejä.

VISB/akryyliamidi-kopolymeerin valmistamiseksi vesi-öljyssä emulsio valmistettiin lisäämällä 250 ml:n pyöreäpohjaiseen kolmikaulapulloon 10 g yhdistettä VISB, 5 g akryyliamidia, 30 g tuotetta Isopar M (yhtiöstä Exxon Corporation saatava haaraketjuinen isoparaffiiniöljy) sekä 3 g tuotetta Tween 85 (polyoksietyleeni-sorbitaani-trioleaatit) ja sekoittamalla seosta mekaanisella sekoittajalla. Reaktio toteutettiin 65-70 °C:n lämpötilassa typpi-ilmakehässä. Lämpökäynnistäjänä toiminut t-butyyli-peroksidivalaattia lisättiin kolmena eränä, kulloinkin tunnin välein, yhteensä 0,2 ml, laimennettuna 2 g:lla tuotetta Isopar M. Sen jälkeen, kun reaktiota oli pidetty yllä vielä kolme tuntia, se pysäytettiin 5 pisaralla monometyylieetteri-hydrokinonin 1 % etanoliliuosta.

Käänteisemulsioon perustuva tärkkelyksen oksaskopolymerointi-reaktio toteutettiin edellä VISB/akryyliamidi-kopolymeerin yhteydessä kuvatulla menetelmällä, paitsi että 20 g tärkkelystä (hapolla hydrolysoitua vahamaissin tärkkelystä, jota oli käsitelty 1 % allyyliglysidyylietteriä) kypsennettiin 60 g vettä 20 minuuttia ja lisättiin reaktioastiaan ennen yhdisteen VISB ja akryyliamidin lisäämistä. Tärkkelyksen, VISB:n ja ak-

ryyliamidin välinen painosuhte oli 4:2:1. Esimerkissä valmistettiin myös kopolymeeri, jossa tärkkelyksen, VISB:n ja akryyliamidin välinen painosuhte oli 4:1,5:1,5.

Rajaviskositeetti mitattiin edellä esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Tulokset on esitetty taulukossa II.

Taulukko II

Rajaviskositeetti^a KCl-liuoksissa

Kopolymeeri	KCl-pitoisuus		
	0,5 N	1,0 N	2,0 N
<u>VISB^b/akryyliamidi-kopolymeeri</u>			
valmistus liuoksessa	0,56	0,68	0,74
valmistus käänteisemulsiossa	2,11	2,32	2,96
<u>Tärkkelyksen^c VISB^b/akryyliamidi-oksaskopolymeeri</u>			
(p:p:p = 4:2:1)			
valmistus liuoksessa	0,56	0,61	0,63
valmistus käänteisemulsiossa	0,47	0,54	0,62
(p:p:p = 4:1,5:1,5)			
valmistus käänteisemulsiossa	0,45	0,55	0,62

^a dl/g

^b sisäinen 1-vinyyli-3-(3-sulfopropyyli)imidatsoliumsuola.

^c Vahamaissin tärkkelyksestä, jonka juoksevuus vedessä on 85, allyylyglysidyylietterillä (1 % käsittely) saatu johdannainen.

Kopolymerointi käänteisemulsiossa tuotti tärkkelyksen oksaskopolymeereja, joiden rajaviskositeetti suureni KCl-pitoisuuden suurentuessa. Käänteisemulsiossa valmistetun kopolymeerin viskositeettikäyttäytyminen muistutti läheisesti liuoksessa valmistettujen kopolymeerien viskositeettikäyttäytymistä, käänteisemulsiossa valmistettujen kopolymeerien käsitteleminen oli kuitenkin helpompaa. Lisäksi käänteisemulsiossa kopolymeroidun, polysakkaridia sisältämättömän VISB/akryyliamidi-kopolymeerin tapauksessa rajaviskositeetin todettiin suurenevan

selvästi sekä alussa että KCl-pitoisuuden suurentuessa.

Esimerkki 4

Tämä esimerkki havainnollistaa sitä, miten tärkkelyksen oksaskopolymeerit paksuntavat vettä.

Kopolymeeri, jossa tärkkelyksen, VISB:n ja akryyliamidin välinen painosuhte oli 4:1,5:1,5, valmistettiin esimerkin 3 mukaisella käänteisemulsiomenetelmällä. Kopolymerinäytteet dispergoitiin 2 paino-%:n pitoisuudeksi tislattuun veteen, 0,5 N KCl-, 1,0 N KCl- ja 2,0 KCl-liuokseen. Näiden dispersioiden viskositeetit mitattiin Brookfield-viskosimetrillä käyttäen kehrää no. 21 nopeudella 50 rpm 23 °C:n lämpötilassa. Tulokset on esitetty taulukossa III.

Taulukko III

Brookfield-viskositeetti vedessä ja KCl-liuoksissa

Dispergoiva aine (sisältää 2 % kopolymeeria ^a)	Viskositeetti, cps, (Ns/m ²)
Vesi	20 (0,020)
0,5 N KCl	24 (0,024)
1,0 N KCl	25 (0,025)
2,0 N KCl	28 (0,028)

^a Tärkkelyksen VISB/akryyliamidi-oksaskopolymeeri (4:1,5:1,5), jossa oli käytetty vahamaissin tärkkelyksestä (juoksevuus vedessä 85) allyyliglysidyylietterillä (1 % käsittely) saatua johdannaista.

Kopolymeeri dispergoituu sekä veteen että KCl-liuokseen. Tulokset osoittavat, että kopolymeeri paksuntaa vettä, ja että dispersion viskositeetti suurenee hieman KCl-pitoisuuden suurentuessa nollasta arvoon 2,0 N.

Esimerkki 5

Tämä esimerkki havainnollistaa sitä, että tärkkelyksen oksaskopolymeerit eivät ole herkkiä suolalle muiden suolojen kuin KCl:n läsnäollessa.

Esimerkissä 1 kuvatulla menetelmällä valmistetun VISB-homopolymeerin sekä tärkkelyksen ja VISB:n välisen oksaskopolymerin ja esimerkissä 3 kuvatulla menetelmällä valmistetun, tärkkelyksen, VISB:n ja akryyliamidin välisen oksaskopolymerin rajaviskositeetti mitattiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla eri suolojen läsnäollessa. Viskositeetit mitattiin 1,0 N KI-, KBr-, KCl-, NaCl-, LiCl-, CaCl₂- ja MgCl₂-liuoksissa. Tulokset on esitetty taulukossa IV.

Taulukko IV

Rajaviskositeetti^a 1,0 N suolaliuoksessa

Suola	VISB ^b - homopolymeeri	Tärkkelyksen ^c VISB ^b -oksa- kopolymeeri	Tärkkelyksen ^c VISB ^b /akryyliamidi- oksaokopolymeeri
KI	0,39	0,22	0,63
KBr	0,37	0,27	0,57
KCl	0,30 (0,17) [±]	0,17	0,52
NaCl	0,29	0,17	0,48
LiCl	0,25	0,16	0,48
CaCl ₂	(0,20) [±]	0,19	0,59
MgCl ₂	(0,24) [±]	0,20	0,70

^a dl/g

^b sisäinen 1-vinyyli-3-(3-sulfopropyyli)imidatsoliumsuola.

^c Vahamaissin tärkkelyksestä, jonka juoksevuus vedessä on 85, allyylyglysidyylietterillä (1 % käsittely) saatu johdannainen.

^d kopolymeroitu liuoksessa

^e kopolymeroitu käänteisemulsiossa

[±] käytetty VISB-homopolymeerin eri erää.

Näiden kopolymeerien rajaviskositeetit vaihtelivat anionin ja kationin luonteen mukaan, mutta kaikkien kopolymeerien kyky sietää kutakin testattua suolaa oli kuitenkin hyväksyttävä.

Esimerkki 6

Tämä esimerkki havainnollistaa sitä, miten elektrolyyttejä sietävä tärkkelyksen oksaskopolymeeri voidaan valmistaa tärkkelysperustasta, jota ei olla muutettu johdannaisekseen.

Vahamaissin tärkkelys, jota oli muokattu hapolla siten, että juoksevuudeksi vedessä saatiin 85, kopolymeroitiin VISB:n ja akryyliamidin kanssa esimerkissä 3 kuvatulla menetelmällä. Tämän kopolymerin rajaviskositeetti arvioitiin KCl-liuoksessa käyttäen esimerkissä 1 kuvattua menetelmää. Tulokset on esitetty taulukossa V.

Taulukko V

Rajaviskositeetti^a KCl-liuoksissa

	KCl-pitoisuus		
	0,5 N	1,0 N	2,0 N
Johdannaiseksi muuttamattoman tärkkelyksen ^b oksaskopolymeeri VISB:n ^c ja akryyliamidin kanssa	0,37	0,43	0,47

^a dl/g

^b sisäinen 1-vinyyli-3(3-sulfopropyyli)imidatsoliumsuola.

^c Vahamaissin tärkkelys, jonka juoksevuus vedessä on 85.

Kopolymerin rajaviskositeetti suureni KCl-pitoisuuden suurentuessa.

Rajaviskositeetit ovat vain hieman pienemmät kuin viskositeetit allyylyglysidyylietterillä käsitellyn tärkkelyksen tapauksessa, vastaavissa suolaliuoksissa mitattuna. Näin ollen tärkkelys, jota ei olla muutettu johdannaisekseen, tuottaa oksaskopolymerin, joka on hyväksyttävää ajatellen suolaliuoksen paksuntamista.

Esimerkki 7

Tässä esimerkissä kuvataan guarikumin VISB-akryyliamidi-kopolymerin valmistus. Tämä esimerkki havainnollistaa samoin tämän guarikumin kopolymerin käyttäytymistä KCl-liuoksissa.

Guaarikumin oksaskopolymeeri valmistettiin esimerkissä 1 kuvatulla käänteisemulsiomenetelmällä, paitsi että:

- a) keitetty tärkkelysdispersio korvattiin 20 g:lla hydroksi-propyloitua guarikumia, joka oli sekoitettu monomeerien kanssa 15 g:aan vettä;
- b) tuotteen Isopar M määrä suurennettiin 60 g:ksi;
- c) tuotteen Tween 85 määrä suurennettiin 7,5 g:ksi;
- d) t-butyyliperoksidivalaatti korvattiin ammoniumpersulfaatilla (0,15 g 5 ml:ssa vettä), joka lisättiin pisaroitain 2 tunnin aikana; ja
- e) reaktio päätettiin kaatamalla reaktioseos 300 ml:aan etanolia, suodattamalla, pesemällä etanolilla ja kuivaamalla.

Ennen rajaviskositeetin mittaamista kopolymeeri dispergoitiin veteen, dialysoitiin ja saostettiin uudestaan etanolista. Typpipitoisuus tuloksena saadussa tuotteessa oli 1 %. Guaarikumituotteen rajaviskositeetit määritettiin 0,5 N, 1,0 N ja 2,0 N KCl-liuoksissa esimerkissä 1 kuvatulla menetelmällä. Tulokset on esitetty taulukossa VI.

Guaarikumin oksaskopolymerin rajaviskositeetti suureni KCl-pitoisuuden suurentuessa.

Taulukko VIRajaviskositeetti^a KCl-liuoksissa

	KCl-pitoisuus		
	0,5 N	1,0 N	2,0 N
Guaarikumin ^b oksaskopolymeeri VISB:n ^c ja akryyliamidin kanssa	8,30	9,22	10,00

^a dl/g^b hydrolysoidun guaarikumin hydroksipropyyljohdannainen^c sisäinen 1-vinyyli-3-(3-sulfopropyli)imidatsoliumsuola.Esimerkki 8

Tämä esimerkki havainnollistaa sitä, miten tärkkelyksen oksaskopolymeeri säätelee tehokkaasti nestehäivötä kalsiumpitoisissa järjestelmissä, kuten öljynporauslietteissä, joita käytetään öljyn talteenottamiseksi maanalaisista öljylähteistä.

Kopolymeeri testattiin nestehäviön suhteen standardimenetelmällä, joka on kuvattu toukokuussa 1982 ilmestyneessä julkaisussa "API Recommended Practice 13B". Tärkkelyksen oksaskopolymeeri VISB:n ja akryyliamidin kanssa valmistettiin esimerkissä 3 kuvatulla tavalla, tärkkelyksen, VISB:n ja akryyliamidin välisen painosuhteen ollessa 4:2:1. Kopolymeeria lisättiin määrinä 1, 2 ja 3 paunaa/tynnöri (ppb) (noin 2,9, 5,7 ja 8,6 g/l) porausfluidiin, joka oli valmistettu bentoniittisavesta ja yhdisteen CaCl₂ kylläisestä vesiliuoksesta. Fluideja vanhennettiin yön yli 82 °C:n lämpötilassa ja 100 psi:n (noin 6,9 bar) typpipaineessa, minkä jälkeen ne arvioitiin. Tulokset on esitetty taulukossa VII.

Tärkkelyksen oksaskopolymeeri, jonka pitoisuus oli 2-3 ppb (noin 5,7-8,6 g/l), sääti tehokkaasti fluidihäivötä kalsiumpitoisista öljynporausmudista.

Taulukko VII

Fluidihäviö porausmudista

Käsittelymäärä, ppb (g/l)*	API-fluidihäviötulos 82 °C:ssa vanhentamisen jälkeen (cm ³ 30 min. kuluttua) kylläisestä CaCl ₂ -liuoksesta
1 (2,9)	320
2 (5,7)	5,4
3 (8,6)	4,0

* Käsittely tärkkelyksen oksaskopolymeerilla VISB:n ja akryyliamidin kanssa, tärkkelyksen ollessa vahamaissin (juoksevuus vedessä 85) allyyliglysidyylietterijohdannainen.

Esimerkki 9

Tämä esimerkki havainnollistaa tärkkelyksen oksaskopolymeerin tehokkuutta suotautusaineena, jota voidaan käyttää paperinvalmistuksessa, jossa massa tai massaliete sisältää elektrolyyttejä.

Esimerkissä 8 käytetty tärkkelyksen oksaskopolymeeri sekä kaupallisesti saatava amfoteerinen tärkkelysjohdannainen (0,26 % typpeä; 0,1 % fosforia) laimennettiin tislatulla vedellä 0,1 %:n pitoisuuteen. Sitten näitä näytteitä lisättiin 0,5 paino-%:n pitoisuudeksi, kuivan massan painosta laskien, erittäin johtokykyiseen (9530 µohmia/cm), "paksua vettä" sisältävään massalietenäytteeseen (massalietteen johtokyky on noin 3000 µohmia/cm tyypillisissä kaupallisissa olosuhteissa), jonka pH oli 8,1, ja joka oli saatu kaupalliselta paperinvalmistajalta. Massaa (100 ml, sakeus 1 %) sekoitettiin aluksi tärkkelykseen perustuvan suotautusaineen kanssa 1 minuutin ajan. Sitten tämä seos laimennettiin 1500 ml:lla kovaa vettä (joka sisälsi kalsiumkarbonaattia CaCO₃ noin 100 ppm), se lisättiin muokattuun Britt-astiaan (Dynamics Drainage Jar) ja sitä sekoitettiin 30 sekuntia. Tulppa poistettiin ja näytteen annettiin suotautua 1500 ml:n merkkiin saakka, ja se aika, jonka 1200 ml tarvitsi suotautuakseen 300 ml:n merkkiin saak-

ka, merkittiin muistiin. Samalla tavalla määritettiin suotautumisainetta sisältämättömän nollanäytteen suotautuminen. Tulokset on esitetty taulukossa VIII.

Suotautuminen parani 28 % (laskettuna suotautumisaikojen prosentuaalisena lyhenemisenä) tärkkelyksen oksaskopolymeeria käytettäessä verrattuna nollanäytteeseen. Kaupallisesti käytetty amfoteerinen tärkkelysjohdannainen ei parantanut erittäin johtokykyisen massalietteen suotautuvuutta juuri lainkaan nollanäytteeseen verrattuna.

Näin ollen, oheisen keksinnön mukaiset polysakkaridin oksaskopolymeerit ovat käyttökelpoisia paksuntimia ja stabilisaattoreita sellaisissa teollisissa sovellutuksissa, jotka edellyttävät suorituskyvyn säilymistä elektrolyyttien läsnäollessa.

Taulukko VIII

Erittäin johtokykyisen massalietteen suotautuvuus

<u>Näyte</u>	<u>Aika, sekuntia</u>
Nollanäyte	52
Polykationinen tärkkelysjohdannainen (0,26 % typpeä; 0,1 % fosforia)	50
Tärkkelyksen oksaskopolymeeri*	37

* Vahamaissin tärkkelyksestä, jonka juoksevuus vedessä oli 85, allylyliglysidyylietterillä (1 % käsittely) saatu johdannainen, joka on kopolymeroitu VISB:n ja akryyliamidin kanssa.

7. Neutraalisti varautuneet, veteen dispergoituvat polyamfolyytit, jotka on valmistettu oksaskopolymeroimalla (guaarikumia) ionis(t)en monomeeri(e)n kanssa, t u n n e t t u siitä, että monomeerit ovat kahtaisionisia monomeereja tai kationisia/anionisia monomeeripareja, jolloin nämä polyamfolyytit sisältävät kationisia ja anionisia substituentteja ekvimolaarisessa suhteessa ja on valmistettu termisellä käynnistyksellä ja niiden tunnusomaisena piirteenä on kyky vastustaa rajaviskositeetin pienenemistä elektrolyyttien läsnäollessa.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukaiset polyamfolyytit, t u n n e t t u siitä, että kahtaisioninen monomeeri on sisäinen 1-vinyyli-3-(3-sulfopropyyli)imidatsoliumsuola tai että kationinen/anioninen monomeeripari on 3-metakryyliamidopropyyli-trimetyyliammoniumioni/2-akryyliamido-2-metyyli-propaanisulfo-naatti-ioni.

9. Patenttivaatimuksen 7 mukaiset polyamfolyytit, t u n n e t t u siitä, että polyamfolyytit sisältävät kationisia ja anionisia substituentteja ekvimolaarisessa suhteessa, ja että kahtaisionisen monomeerin tai kationisen/anionisen monomeeriparin sekä vähintään yhden reaktiivisen ei-ionisen komonomeerin välinen seos on oksastettu guaarikumiin neutraalisti varautuneen, polyamfoteerisen oksaskopolymerin saamiseksi, joka oksaskopolymeri sisältää yhtä (tai useampaa) ei-ionista komonomeeria korkeintaan 50 paino-% lopullisen oksaskopolymerin monomeerien kokonaispainosta laskien.

Patentkrav

1. Förfarande för förtjockning, stabilisering, reglering av mobiliteten eller förbättring av vattenretentionen hos vattenhaltiga medier, k ä n n e t e c k n a t därav, att i ett vattenbaserat medium tillsättes en i vatten dispergerbar, neutralt laddad, polyamfoterisk ympkopolymer mellan en polysackarid och en zwitterjonisk monomer eller ett katjoniskt/anjoniskt monomerpar, vilken polyamfoteriska ympkopolymer innehåller katjoniska och anjoniska substituenten i ekvimolariska proportioner och har framställts med en termisk tändning och vilken karakteriseras av resistens mot en sänkning av gränsviskositeten i närvaro av elektrolyter.
2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den zwitterjoniska monomeren är ett inre 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl)imidazolium salt eller det katjoniska/anjoniska monomerparet består av en 3-metakrylamidopropyltrimetylammoniumjon/2-akrylamido-2-metyl-propansulfonatjon.
3. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att polysackariden väljs bland en grupp som består av stärkelse, cellulosa, gummin och derivat av dessa.
4. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att högst 50 vikt-% av en eller flera joniska monomerer ersätts med en eller flera icke joniska komonomerer före ympkopolymerisering av polysackariden.
5. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att vattenmediet består av vid papperstillverkning använd uppslammad massa.
6. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att vattenmediet består av ett i tillvaratagandet av olja uppslammad borrhväska.

7. Neutralt laddade, i vatten dispergerande polyamfolyter, vilka har framställts genom att ympkopolymerisera guar gum med en jonisk monomer eller joniska monomerer, k ä n n e t e c k n a d e därav, att monomererna är zwitterjoniska monomerer eller katjoniska/anjoniska monomerpar, varvid dessa polyamfolyter innehåller katjoniska och anjoniska substituenten i ekvimolara proportioner och har framställts genom termisk tändning och karakteriseras av resistens mot en sänkning av gränsviskositeten i närvaro av elektrolyter.

8. Polyamfolyter enligt patentkrav 7, k ä n n e t e c k n a d e därav, att den zwitterjoniska monomeren är ett inre salt av 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl)imidazoliumsalt eller det katjoniska/anjoniska monomerparet är en 3-metakrylamidopropyl-trimetylammoniumjon/2-akrylamido-2-metyl-propansulfonatjon.

9. Polyamfolyter enligt patentkrav 7, k ä n n e t e c k n a d e därav, att polyamfolyterna innehåller katjoniska och anjoniska substituenten i ekvimolariska proportioner och att en blandning mellan den zwitterjoniska monomeren eller det katjoniska/anjoniska monomerparet samt åtminstone en reaktiv icke jonisk komonomer har ympats till guar gum för att erhålla en neutralt laddad polyamfoterisk ympkopolymer, vilken ympkopolymer innehåller en eller flera icke joniska komonomerer, högst 50 vikt-%, beräknad av den slutliga ympkopolymerens monomerers totalvikt.

PATENTTIVIRASTOJEN JULKAISUT	LUOKKA	HUOM!
10)		
11)		
12)		
13)		
14)		
15)		
16)		
17)		
18)		
19)		

MUITA JULKAISUJA / ON-LINE TUTKIMUS, JOS TEHTY (TIETOKANTA,
HAKUSANAT YM.)

⑤ Polymer, Vol 26, August. 1985, s. 1234-
1238 : J.C. Salamone et al:
Aqueous salt absorption by ampholytic
polysaccharides

HELSINKI

19.12.95

PÄIVÄYS

J. Beck

ALLEKIRJOITUS