



УКРАЇНА

(19) UA (11) 90885 (13) C2  
(51) МПК (2009)  
E21B 43/22 (2006.01)  
E21B 43/16

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ЗАСТОСУВАННЯ ВОДНИХ ДИСПЕРСІЙ РОЗЧИННОГО У ВОДІ ПОЛІМЕРУ ДЛЯ ТРЕТИННОГО ВИДОБУВАННЯ НАФТИ ТА СПОСІБ ТРЕТИННОГО ВИДОБУВАННЯ НАФТИ

1

(21) а200709541  
(22) 23.01.2006  
(24) 10.06.2010  
(86) РСТ/ЕР2006/050376, 23.01.2006  
(31) 10 2005 003 569.8  
(32) 25.01.2005  
(33) DE  
(46) 10.06.2010, Бюл.№ 11, 2010 р.  
(72) ХУФФ ЮРГЕН, DE, ГУЗМАНН МАРКУС, DE, БРОДТ ГРЕГОР, DE, МУХЕРДЖІ ПУЛАКЕШ, IN/DE, ПОГАНІУХ ПЕТЕР, DE  
(73) БАСФ АКЦІЕНГЕЗЕЛЬШАФТ, DE  
(56) EP 0452758, A, 23.10.1991  
US 4970251, A, 13.11.1990  
(57) 1. Застосування водної дисперсії розчинного у воді полімеру та щонайменше одного розчинного у воді полімерного стабілізатора, яка як розчинний у воді полімер містить полімер, що як мономерні компоненти включає щонайменше 25 мас. % моноетиленненасичених мономерів (А), що містять кислотні групи вибрані з: карбоксильних груп, груп сульфонової або фосфонової кислот, і як полімерний стабілізатор містить комбінацію щонайменше однієї речовини, вибраної з групи (а), що включає:  
прищені співполімери вінілацетату та/або вінілпропіонату та поліетиленгліколів або поліетиленгліколів, що з одного або двох боків містять кінцеві алкільні, карбоксильні або аміногрупи, співполімери акрилатів або метакрилатів алкілполіалкіленгліколів та акрилової та/або метакрилової кислоти, поліетиленгліколів, що з одного або двох боків містять кінцеві алкільні, карбоксильні або аміногрупи, та щонайменше однієї відмінної від неї речовини, вибраної з групи (b), що включає:  
гідролізовані співполімери вінілалкілових етерів та малеїнового ангідриду у формі вільних карбоксильних груп та у формі солей, щонайменше частково нейтралізованих гідроксидами лужних металів та/або амонієвими основами, та/або у формі розчинного у воді крохмалю з групи катіонно модифікованого картопляного крохмалю, аніонно модифікованого картопляного крохмалю, розщепленого картопляного крохмалю та мальтодекстрину,

2

причому для дисперсії характерне збільшення в'язкості при зміні значення рН та/або розрідженні, як засобу для третинного видобування нафти шляхом введення його у родовище нафти.  
2. Застосування за п. 1, яке **відрізняється** тим, що розчинний у воді полімер додатково містить відмінні від моноетиленненасичених мономерів (А) моноетиленненасичені мономерні (В) та/або агенти зшивання (С).  
3. Застосування за п. 1 або 2, яке **відрізняється** тим, що в'язкість дисперсії в нейтральному та лужному діапазоні значень рН є більшою, ніж в кислотному діапазоні.  
4. Застосування за будь-яким з пп. 1-3, яке **відрізняється** тим, що дисперсію одержано радикальною полімеризацією мономерів (А), а також, в разі потреби, мономерів (В) та/або, в разі потреби, агентів зшивання (С) у водному середовищі в присутності від 5 до 250 мас. %, у перерахунку на суму всіх застосовуваних мономерів, щонайменше одного розчинного у воді полімерного стабілізатора.  
5. Застосування за будь-яким з пп. 1-4, яке **відрізняється** тим, що водну дисперсію вводять з водною фазою при заводненні полімерами, парою або гарячою водою.  
6. Застосування за будь-яким з пп. 1-5, яке **відрізняється** тим, що водну дисперсію вводять при заводненні CO<sub>2</sub> у способі WAG-почергового закачування води та газу.  
7. Спосіб третинного видобування нафти, за яким у водне середовище для заводнення поміщають щонайменше один розчинний у воді полімер, цю суміш запресовують у нафтове родовище через щонайменше одну свердловину, після чого із родовища вивантажують нафту через щонайменше одну відмінну від попередньої свердловину, причому розчинний у воді полімер використовують у формі водної дисперсії розчинного у воді полімеру та щонайменше одного розчинного у воді полімерного стабілізатора, і для цієї дисперсії характерне збільшення в'язкості при зміні значення рН та/або розрідженні, а розчинний у воді полімер як мономерні компоненти включає щонайменше 25 мас. % моноетилен-

(19) UA (11) 90885 (13) C2

ненасичених мономерів (А), що містять кислотні групи вибрані з: карбоксильних груп, груп сульфонових або фосфонової кислот, стабілізатором є комбінація щонайменше однієї речовини, вибраної з групи (а), що включає: прищеплені співполімери вінілацетату та/або вінілпропіонату та поліетиленгліколів або поліетиленгліколів, що з одного або двох боків містять кінцеві алкільні, карбоксильні або аміногрупи, співполімери акрилатів або метакрилатів алкілполіалкіленгліколів та акрилової та/або метакрилової кислоти, поліетиленгліколів, що з одного або двох боків містять кінцеві алкільні, карбоксильні або аміногрупи,

та щонайменше однієї відмінної від неї речовини, вибраної з групи (b), що включає:

гідролізовані співполімери вінілалкілових етерів та малеїнового ангідриду у формі вільних карбоксильних груп та у формі солей, щонайменше частково нейтралізованих гідроксидами лужних металів та/або амонієвими основами, та/або у формі розчинного у воді крохмалю з групи катіонно модифікованого картопляного крохмалю, аніонно модифікованого картопляного крохмалю, розщепленого картопляного крохмалю та мальтодекстрину.

8. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що використовуваний розчинний у воді полімер додатково містить відмінні від моноетиленненасичених мономерів (А) моноетиленненасичені мономери (В) та/або агенти зшивання (С).

9. Спосіб за п. 7 або 8, який **відрізняється** тим, що в'язкість дисперсії в нейтральному та лужному діапазоні значень рН є більшою, ніж в кислотному діапазоні.

10. Спосіб за будь-яким з пп. 7-9, який **відрізняється** тим, що дисперсію одержують радикальною полімеризацією мономерів (А), а також, в разі потреби, мономерів (В) та/або, в разі потреби, агентів зшивання (С) у водному середовищі в присутності від 5 до 250 мас. %, у перерахунку на суму всіх застосовуваних мономерів, щонайменше одного розчинного у воді полімерного стабілізатора.

11. Спосіб за будь-яким з пп. 7-10, який **відрізняється** тим, що вміст твердої речовини у дисперсії в середовищі для заводнення становить від 0,01 до 10 мас. %.

12. Спосіб третинного видобування нафти, за яким щонайменше одне середовище для заводнення запресовують у нафтове родовище через щонайменше одну свердловину, після чого із родовища вивантажують нафту через щонайменше одну відмінну від попередньої свердловину, причому як щонайменше одне середовище для заводнення використовують водну дисперсію щонайменше одного розчинного у воді полімеру та щонайменше одного розчинного у воді полімерного стабілізатора, і для цієї дисперсії характерне збільшення в'язкості при зміні значення рН та/або розрідженні, вміст твердої речовини в дисперсії становить що-

найменше 5 мас. %, а значення рН знаходиться в кислотному діапазоні, та

розчинний у воді полімер як мономерні компоненти включає щонайменше 25 мас. % моноетиленненасичених мономерів (А), що містять кислотні групи вибрані з: карбоксильних груп, груп сульфонових або фосфонової кислот,

стабілізатором є комбінація щонайменше однієї речовини, вибраної з групи (а), що включає:

прищеплені співполімери вінілацетату та/або вінілпропіонату та поліетиленгліколів або поліетиленгліколів, що з одного або двох боків містять кінцеві алкільні, карбоксильні або аміногрупи,

співполімери акрилатів або метакрилатів алкілполіалкіленгліколів та акрилової та/або метакрилової кислоти, поліетиленгліколів, що з одного або двох боків містять кінцеві алкільні, карбоксильні або аміногрупи,

та щонайменше однієї відмінної від неї речовини, вибраної з групи (b), що включає:

гідролізовані співполімери вінілалкілових етерів та малеїнового ангідриду у формі вільних карбоксильних груп та у формі солей, щонайменше частково нейтралізованих гідроксидами лужних металів та/або амонієвими основами, та/або у формі розчинного у воді крохмалю з групи катіонно модифікованого картопляного крохмалю, аніонно модифікованого картопляного крохмалю, розщепленого картопляного крохмалю та мальтодекстрину,

потім дисперсію у родовищі розріджують водою або водним середовищем, причому розрідження здійснюють або водою, або водним середовищем, які вже містять родовище, або воду чи водне середовище для заводнення додатково запресовують у родовище.

13. Спосіб за п. 12, який **відрізняється** тим, що використовуваний розчинний у воді полімер додатково містить відмінні від моноетиленненасичених мономерів (А) моноетиленненасичені мономери (В) та/або агенти зшивання (С).

14. Спосіб за п. 12 або 13, який **відрізняється** тим, що в'язкість дисперсії в нейтральному та лужному діапазоні значень рН є більшою, ніж в кислотному діапазоні.

15. Спосіб за будь-яким з пп. 12-14, який **відрізняється** тим, що дисперсію одержують радикальною полімеризацією мономерів (А), а також, в разі потреби, мономерів (В) та/або, в разі потреби, агентів зшивання (С) у водному середовищі в присутності від 5 до 250 мас. %, у перерахунку на суму всіх застосовуваних мономерів, щонайменше одного розчинного у воді полімерного стабілізатора.

16. Спосіб видобування нафти за будь-яким з пп. 12-15, який **відрізняється** тим, що водним середовищем для заводнення, яке додатково запресовують у родовище, є лужне середовище.

17. Спосіб видобування нафти за будь-яким з пп. 12-16, який **відрізняється** тим, що у родовище поперемінно запресовують водну дисперсію та водне середовище для заводнення.

Винахід стосується застосування розчинних у воді полімерів для третинного видобування нафти

шляхом введення полімеру у родовище нафти, причому розчинні у воді полімери використовують

у формі дисперсії розчинного у воді полімеру, а також щонайменше одного розчинного у воді полімерного стабілізатора.

У випадку відомих технологій видобування нафти зазвичай одержують лише частину нафти, що знаходиться в родовищі. Після відкриття нового родовища бурінням нафту, як правило, одержують під її власним тиском у родовищі. Це так зване первинне видобування. Якщо тиск у родовищі падає, то його можна знову підвищувати або підтримувати шляхом закачування води. Це так зване вторинне видобування нафти. Однак навіть в результаті вторинного видобування значну частину нафти не вдається виділити із породи-колектора. Дуже часто після первинного та вторинного видобування 65% або більше нафти ще залишається в родовищі.

Відомо, що шляхом третинного видобування нафти можна значно підвищити кількість нафти на виході. Огляд методів третинного видобування нафти наведений, наприклад, в *Journal of Petroleum Science and Engineering* 19 (1998) 265-280. До способів третинного видобування нафти належать, наприклад, способи нагрівання, при яких гарячу воду або пару (так зване „заводнення паром“) запресовують у родовище. Таким чином в'язкість нафти знижується. Як середовище для заводнення можуть бути використані також гази, такі як CO<sub>2</sub> або азот. Крім того відомими є способи, при яких як допоміжні речовини використовують придатні хімічні агенти. Так, наприклад, придатні поверхнево-активні речовини можуть бути використані для полегшення відділення нафти від породи („поверхнево-активні речовини для заводнення“). Крім того відомо, що у водну фазу можна додавати полімери, які підвищують в'язкість. Завдяки цьому в'язкість водної фази можна порівнювати із в'язкістю масляної фази, що дозволяє легше витіснити нафту із пористої породи за допомогою водної фази. Така технологія відома як так зване „заводнення полімерами“. Детальна інформація щодо такої технології викладена, наприклад, у монографії W. Littmann, „Polymer Flooding“, Elsevier Amsterdam, New York 1988. Можливим є також комбінування описаних технологій, наприклад, технологія WAG (вода, альтернована газом), при якій заводнення здійснюють за допомогою комбінації води, а також газу, наприклад, CO<sub>2</sub>.

Для заводнення полімерами передусім використовують високомолекулярні похідні поліакриламідів, наприклад, частково гідролізовані поліакриламідні або ксантанові. Типові молекулярні маси  $M_w$  становлять від 1000000 до 20000000 г/моль. US 4,702,319 описує співполімер акриламідів, модифікованого акриламідів та мономерів, що містять групи сульфонових кислот, US 6,020,289 описує співполімер похідних акриламідів для заводнення полімерами. Підвищення в'язкості водної фази за допомогою полімерів сприяє покращенню ефекту заводнення.

WO 97/42397 описує композицію для заводнення полімерами, що включає розчинний у воді полімер, наприклад, поліакриламід або поліакрилову кислоту, та сполуку з карбамідним, меламіновим, бензогуанаміновим або глікольуриловим

скелетом, причому скелет модифікований гідроксиметильними або алкоксиметильними групами.

У деяких формах виконання винаходу полімери використовують для одержання гелів, які своєю чисто загущувальною дією блокують регіони з високою магнітною проникністю, наприклад, шляхом зшивання високомолекулярних полімерів з додатними багатозарядними катіонами, як описано в US 5,244,936. Блокування регіонів родовищ з високою магнітною проникністю може сприяти одержанню менш проникних збагачених нафтою ділянок і таким чином підвищує ефект заводнення.

При третинному видобуванні нафти особливу увагу слід звертати на умови застосування. Тому не всі відомі як загусники полімери є придатними для використання при третинному видобуванні нафти.

У родовищах нафти температури зазвичай досягають 300°C. Тому використовувати для заводнення полімери навіть при тривалому впливі високих температур, наприклад, при впливі протягом 3 років, не повинні проявляти значну схильність до розпаду, який може призвести до небажаного зменшення в'язкості. Крім того у нафтових родовищах залежно від умов можуть бути виявлені великі родовища солі (наприклад, хлоридів, сульфатів або гідрокарбонатів Na, Ca, Mg або Sr-іонів), тобто використовувати полімери навіть при високих концентраціях солей повинні проявляти бажану дію. Зрештою в'язкість нафти дуже сильно коливається залежно від умов зберігання. Типова в'язкість рідкотекучою нафти становить приблизно 4 мПа·с, в той час як в'язкість в'язкотекучої нафти може досягати 200 мПа·с і більше. Тому в'язкість застосовуваних розчинів для заводнення полімерами повинна бути якомога більш здатною до змінювання, щоб оптимально пристосуватися до в'язкості нафти.

Для заводнення полімерами використовують зазвичай сильно розріджені розчини полімерів. Розчинення високомолекулярних полімерів у воді є особливо проблематичним. Зокрема на початку процесу розчинення утворюються дуже високів'язкі фази, які можуть ускладнювати переробку, зокрема здатність до впорскування у форму. Висока в'язкість обумовлює високе падіння тиску при запресуванні у форму. Тому, як правило, на місці необхідно використовувати придатні станції для розчинення з мішалками, диспергаторами або іншими установками. З цією метою в US 5,139,087 пропонують, наприклад, підтримати процес розчинення інтенсивним зрізуванням або впливом ультразвуку. Незважаючи на надмірні витрати на пристрої, зрізання полімерних розчинів або вплив ультразвуку можуть призвести до небажаного розпаду полімерів.

US 4,380,600 описує водні дисперсії розчинних у воді полімерів, причому полімеризацію розчинних у воді мономерів здійснюють у ваговому співвідношенні від 1:5 до 5:1. Застосування для третинного видобування нафти не описане.

В нашій ще неопублікованій заявці РСТ/EP/04/08011 описані водні дисперсії розчинних у воді полімерів етиленненасичених аніонних мономерів, одержані радикальною полімеризацією

у водному середовищі в присутності щонайменше одного стабілізатора, а також їх застосування як загусників для водних систем. Застосування для третинного видобування нафти не описане.

Задача даного винаходу полягала у розробці покращеного способу третинного видобування нафти, згідно з яким розчинний у воді полімер з метою заводнення простими методами вводять у породу без використання затратних станцій для розчинення.

Таким чином з'ясували, що розчинні у воді полімери застосовують для третинного видобування нафти шляхом введення полімеру у родовище нафти, причому розчинний у воді полімер використовують у формі дисперсії розчинного у воді полімеру, а також щонайменше одного розчинного у воді полімерного стабілізатора.

Зокрема згідно з винаходом виявили наступне: згідно з винаходом для третинного видобування нафти використовують водні дисперсії розчинних у воді полімерів. Дисперсії включають розчинний у воді полімер, який як дисперсію стабілізують шляхом використання полімерного розчинного у воді стабілізатора. Завдяки стабілізатору дисперсії навіть при високих концентраціях полімерів залишаються ще відносно рідкотекучими та зручними у використанні на відміну від полімерних розчинів, що не містять стабілізатор.

Переважно використовують такі дисперсії, в'язкість яких збільшується при зміні значення pH та/або розрідженні.

При цьому мова може йти про дисперсії, в'язкість яких збільшується при збільшенні значення pH та/або розрідженні, зокрема про такі дисперсії, в яких в'язкість в нейтральному та лужному середовищі є вищою, ніж в кислотному середовищі. І навпаки, мова може йти про дисперсії, в'язкість яких збільшується при зменшенні значення pH та/або розрідженні, зокрема про такі дисперсії, в яких в'язкість в нейтральному та кислотному середовищі є вищою, ніж в лужному середовищі.

Відповідно до переважної форми виконання винаходу під розчинними у воді полімерами розуміють такі, що як мономерні компоненти включають моноетиленненасичені мономери (А), що містять кислотні групи, а також, в разі потреби, відмінні від них моноетиленненасичені мономери (В) та/або, в разі потреби, агенти зшивання (С).

Відповідно до переважної форми виконання винаходу дисперсію одержують радикальною полімеризацією мономерів (А), а також, в разі потреби, (В) та/або (С) у водному середовищі в присутності щонайменше одного полімерного розчинного у воді стабілізатора. Кількість стабілізаторів становить, як правило, від 5 до 250 ваг. %, у перерахунку на суму використовуваних мономерів.

Під кислими мономерами (А) розуміють моноетиленненасичені мономери, які включають щонайменше одну кислотну групу. Під кислотними групами розуміють, наприклад, карбоксильні групи, групи сульфонові кислоти або групи фосфонові кислоти. Групи можуть бути повністю або частково нейтралізовані та використані, наприклад, як солі лужних металів або солі амонію.

Прикладами мономерів (А) є моноетиленнена-

сичені  $C_3$ - $C_5$ -карбонові кислоти, такі як акрилова, метакрилова, етакрилова, кротонова, малеїнова або фумарова кислота, вінілсульфонова, стиролсульфонова, акриламідометилпропансульфонова кислота, вінілфосфонова кислота. До переважно використовуваних мономерів (А) належать акрилова, метакрилова, малеїнова та акриламідометилпропансульфонова кислота. Особливо переважними є водні дисперсії полімерів на основі акрилової кислоти. Мономери (А) полімеризують окремо до одержання гомополімерів або у суміші один з одним до одержання співполімерів. Прикладами є гомо полімери акрилової кислоти або співполімери акрилової та метакрилової та/або малеїнової кислоти.

Як правило, кількість мономерів (А) становить щонайменше 25 ваг. %, у перерахунку на загальну кількість усіх застосовуваних мономерів. Переважно кількість становить щонайменше 50 ваг. %, особливо переважно щонайменше 75 ваг. % та найбільш переважно щонайменше 90 ваг. %.

В разі потреби, можуть бути використані також інші відмінні від мономерів (А) моноетиленненасичені мономери (В). При цьому мова може йти про нейтральні або основні мономери. Мономери можуть містити функціональні групи, які сприяють високій розчинності мономерів у воді. Однак мова може йти також про менш розчинні у воді групи або навіть про гідрофобні групи, за умови, що в цілому це не впливає негативно на розчинність у воді полімеру.

Прикладами придатних співмономерів (В) є акриламід, метакриламід, спирт, етоксилати алілових етерів, вінілацетат, вінілпропіонат, діалкіламіноетил(мет)акрилати, діалкіламінопропіл(мет)акрилати, хлорид діалілдиметиламонію, вінілімідазол та четвертинний вінілімідазол. Іншими прикладами є естери акрилової кислоти та одноатомних спиртів, що містять від 1 до 4 атомів вуглецю, естери метакрилової кислоти та одноатомних спиртів, що містять від 1 до 2 атомів вуглецю, а також естери (мет)акрилової кислоти, в яких естерні групи додатково містять атоми кисню, такі як, наприклад, естер (мет)акрилової кислоти та поліалкіленгліколів та/або алкілполіалкіленгліколів. Основні мономери, такі як диметиламіноетилакрилат або диметиламіноетиламетакрилат при здійсненні полімеризації можуть бути використані як у формі вільних основ, так і у частково або повністю нейтралізованій формі. Крім того можуть бути використані також суміші кількох різних мономерів (В).

Залежно від бажаних властивостей дисперсій фахівці мають можливість широкого вибору відповідних додаткових мономерів (В). Співмономери при одержанні полімерів використовують у таких кількостях, щоб одержані полімери розчинялися у воді. У перерахунку на загальну кількість використовуваних при полімеризації мономерів кількість співмономерів (В), як правило, становить від 0 до 75 ваг. %, переважно від 1 до 50 ваг. % та особливо переважно від 5 до 25 ваг. %.

Переважними співполімерами є, наприклад, співполімери, що включають від 25 до 90 ваг. % акрилової кислоти та від 75 до 10 ваг. % акриламід-

ду, етоксилати алілового етеру, естери (мет)акрилової кислоти та поліалкіленгліколів та/або алкілполіалкіленгліколів як співмономерів.

Відповідно до переважної форми виконання винаходу полімеризацію можна здійснювати додатково в присутності щонайменше одного агента зшивання (С). В такому випадку одержують співполімери з більшою молярною масою, ніж в результаті полімеризації мономерів (А), а також, в разі потреби, (В) в присутності агента зшивання.

Як агенти зшивання (С) можуть бути використані в принципі відомі види сполук, молекула яких містить щонайменше два етиленненасичених подвійних зв'язки. Прикладами придатних агентів зшивання є триаліламін, триаліловий етер пентаеритриту, метиленбісакриламід, N,N'-дивінілетиленкарбамід, повністю естерифіковані акриловою або метакриловою кислотою двоатомні спирти, що містять від 2 до 4 атомів вуглецю, такі як диметакрилат етиленгліколю, діакрилат етиленгліколю, диметакрилат бутандіолу, діакрилат бутандіолу, діакрилати або диметакрилати поліетиленгліколів, молекулярна маса яких становить від 300 до 600, етоксильовані триметиленпропантріакрилати або етоксильовані триметиленпропантріметакрилати, 2,2-біс(гідроксиметил)бутанол-триметакрилат, пентаеритриттріакрилат, пентаеритриттетраакрилат або хлорид триалілметиламонію.

Однак зшивання в рамках винаходу в жодному разі не повинно бути сильним, щоб не погіршити розчинність у воді полімерів. Якщо при одержанні аніонних дисперсій використовують агенти зшивання, то їх кількість, як правило, становить від 0,0005 до 5,0 ваг. %, переважно від 0,001 до 2,0 ваг. %, особливо переважно від 0,01 до 1,5 ваг. % та найбільш переважно від 0,1 до 1 ваг. %, відповідно у перерахунку на загальну кількість усіх використовуваних в процесі полімеризації мономерів.

Кислі мономери (А), а також, в разі потреби, інші мономери (В) або (С) полімеризують радикальною полімеризацією. З цієї метою можуть бути використані звичайні ініціатори, які в умовах реакції утворюють радикали. Придатними ініціаторами полімеризації є, наприклад, пероксиди, гідропероксиди, пероксид водню, окислювально-відновлювальні каталізатори та азосполуки, такі як дигідрохлорид 2,2-азобіс-(N,N'-диметилнізобутирамідину), 2,2-азобіс-(4-метокси-2,4-диметилвалеронітрил), 2,2-азобіс-(2,4-диметилвалеронітрил) та дигідрохлорид 2,2-азобіс-(2-амідинопропану). Ініціатори використовують у звичайних для полімеризації кількостях. Переважно як ініціатори полімеризації використовують азосполуки. Крім того полімеризацію можна ініціювати також за допомогою жорсткого опромінювання, наприклад, електронними променями, або ультрафіолетовим опроміненням.

Полімеризацію мономерів для одержання застосовуваних згідно з винаходом полімерних дисперсій здійснюють в присутності щонайменше одного розчинного у воді полімерного стабілізатора.

У переважній формі виконання винаходу може бути використаний щонайменше один полімерний

стабілізатор, вибраний із групи (а), групи (b) та/або групи (с). Крім того можливими є також суміші різних стабілізаторів (а) та/або (b) та/або (с).

Як стабілізатори групи (а) переважно використовують розчинні у воді привиті співполімери вінілацетату та поліетиленгліколів, поліетиленгліколі, що з одного або двох боків містять кінцеві алкільні, карбоксильні або аміногрупи, та/або співполімери метакрилатів алкілполіалкіленгліколів та метакрилової кислоти. Поліалкіленгліколі описані, наприклад, в WO-A-03/046024, від стор. 4, рядок 37 до стор. 8, рядок 9. На 100 ваг. частин основи прививають, наприклад, від 10 до 1000, переважно від 30 до 300 ваг. частин вінілацетату. Переважно як основу використовують поліетилегліколь, молекулярна маса  $M_n$  якого становить від 1000 до 100 000г/моль.

Переважними стабілізаторами з групи (а) є зокрема співполімери акрилатів або метакрилатів алкілполіалкіленгліколю та акрилової кислоти та/або метакрилової кислоти. Такі сполуки є, наприклад, відомими як диспергатори для цементу. Їх одержують шляхом естерифікації продуктів приєднання етиленоксиду та/або пропіленоксиду та, наприклад, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-спиртів акриловою та/або метакриловою кислотою, після чого ці естери співполімеризують з акриловою та/або метакриловою кислотою. Використовувані зазвичай співполімери містять, наприклад, від 5 до 60, переважно від 10 до 35 ваг. % вполімеризованих фрагментів (мет)акрилатів алкілполіалкіленгліколю та від 95 до 40, переважно від 90 до 65 ваг. % вполімеризованих фрагментів (мет)акрилової кислоти. Їх молярна маса  $M_w$  становить від 2000 до 50000, переважно від 5000 до 20000. Такі співполімери при одержанні дисперсій згідно з винаходом можуть бути застосовані у формі вільних кислотних груп або у повністю або частково нейтралізованій формі. Карбоксильні групи співполімерів нейтралізують переважно розчином їдкого натру або аміаком.

Іншими придатними розчинними у воді полімерами (а) є поліалкіленгліколі, молярна маса  $M_n$  яких становить від 100 до 100000г/моль, переважно від 300 до 80000г/моль, особливо переважно від 600 до 50000г/моль, зокрема від 1 000 до 50000 г/моль, поліетиленгліколі, що з одного або двох боків містять кінцеві алкільні, карбоксильні або аміногрупи, молярна маса  $M_n$  яких становить від 100 до 100000г/моль, переважно від 300 до 80000г/моль, особливо переважно від 600 до 50000г/моль та зокрема від 1000 до 50000г/моль. Розчинні у воді полімери описані, наприклад, у цитованій вище публікації WO-A-03/046024, від стор. 4, рядок 37 до стор. 8, рядок 9. Переважними поліалкіленгліколями є поліетиленгліколь, поліпропіленгліколь, а також блокспівполімери етиленоксиду та пропіленоксиду. Блокспівполімери можуть містити вполімеризований етиленоксид та пропіленоксид в будь-яких кількостях та в будь-якій послідовності. Кінцеві ОН-групи поліалкіленгліколів, в разі потреби, можуть бути закриті метильною групою.

Як розчинні у воді полімерні стабілізатори з групи (b) використовують переважно гідролізовані

співполімери вінілалкілових етерів та малеїнового ангідриду у формі вільних карбоксильних груп та у формі солей, щонайменше частково нейтралізованих гідроксидами лужних металів або амонієвими основами. Алкільна група вінілалкілових етерів може містити, наприклад, від 1 до 4 атомів вуглецю. Співполімери одержують співполімеризацією вінілалкілових етерів і малеїнового ангідриду, подальшим гідролізом ангідридних груп до одержання карбоксильних груп та, в разі потреби, частково або повною нейтралізацією карбоксильних груп. Особливо переважними розчинними у воді полімерами з групи (b) є гідролізовані співполімери вінілметилового етеру та малеїнового ангідриду у формі вільних карбоксильних груп та у формі солей, щонайменше частково нейтралізованих розчином їдкого натру, розчином їдкого калі або аміаком.

Іншими придатними розчинними у воді полімерними стабілізаторами групи (b) є розчинні у воді крохмалі з групи катіонно модифікованого картопляного крохмалю, аніонно модифікованого картопляного крохмалю, розщепленого картопляного крохмалю та мальтодекстрину. Аніонно модифіковані картопляні крохмалі одержують, наприклад, карбоксилуванням. Розщеплення картопляних крохмалів може, наприклад, відбуватися ферментативно або гідролітично. Із зазначених вище крохмалів переважно використовують мальтодекстрин.

Під розчинними у воді стабілізаторами з групи (c) розуміють розчинні у воді співполімери на основі

(c1) розчинних у воді неіонних моноетиленненасичених мономерів,

(c2) розчинних у воді катіонних моноетиленненасичених мономерів та, в разі потреби,

(c3) розчинних у воді аніонних моноетиленненасичених мономерів, причому вміст вполімеризованих катіонних мономерів є більшим, ніж вміст аніонних мономерів.

Прикладами розчинних у воді неіонних мономерів (d) є акриламід, метакриламід, N-вінілформамід, N-вінілпіролідон та N-вінілкапролактан. Загалом як мономери з групи (c1) придатними є всі неіонні моноетиленненасичені мономери, розчинність у воді яких при температурі 20°C становить щонайменше 100г/л. Особливо переважними є мономери (d), які можуть бути змішані з водою у будь-якому співвідношенні та які утворюють прозорі водні розчини, такі як акриламід або N-вінілформамід.

Розчинними у воді, катіонними, моноетиленненасиченими мономерами (c2) є, наприклад, діалкіламіноалкіл(мет)акрилати, такі як диметиламіноетилакрилат, диметил-аміноетилметакрилат, діетиламіноетилакрилат, діетиламіноетилметакрилат, диметиламіно-пропілакрилат, диметиламінопропілметакрилат, діетиламінопропілметакрилат, галогеніди діалкілдіаліламонію, такі як хлорид диметилдіаліламонію та хлорид діетилдіаліламонію, N-вінілімідазол та кватернізований N-вінілімідазол. Основні мономери, такі як диметиламіноетилакрилат або диметиламіноетилметакрилат, можуть бути використані у

формі вільних основ або у формі, частково або повністю нейтралізованих кислотами, такими як соляна, сірчана, мурашина та толуюлсульфонова кислота. Крім того основні мономери можуть бути частково або повністю кватернізовані C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-алкілгалогенідами та/або C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-алкіл C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-алкіларилгалогенідами та в цій формі використані в процесі полімеризації. Прикладами є повністю кватернізовані метилхлоридом диметиламіноетил(мет)акрилати, такі як метохлорид диметиламіноетилакрилату або метохлорид диметиламіноетилметакрилату. Полімери з групи (c) можуть містити як катіонну групу, так і вініламінові фрагменти. Такі полімери одержують, наприклад, полімеризацією N-вінілформаміду, в разі потреби, в присутності щонайменше одного аніонного розчинного у воді мономеру та подальшим гідролізом полімерів при частковому відщепленні формільних груп до одержання полімерів, що містять вініламінові фрагменти.

Полімерні стабілізатори з групи (c), в разі потреби, можуть містити також щонайменше один вполімеризований аніонний моноетиленненасичений мономер (c3). Прикладами таких мономерів є згадані вище аніонні мономери, які утворюють розчинні у воді полімери, такі як акрилова, метакрилова, вінілсульфонова, вінілфосфонова, малеїнова, фумарова, кротонова, ітаконова кислота, а також солі лужних металів та амонієві солі цих кислот.

Прикладами переважних стабілізаторів з групи (c) є розчинні у воді співполімери на основі

(c1) акриламіду, метакриламіду, N-вінілформаміду, N-вінілпіролідону та/або N-вінілкапролактаму,

(c2) діалкіламіноалкілакрилату, діалкіламіноалкілметакрилату, частково або повністю нейтралізованих діалкіламіноалкіл(мет)акрилатів, кватернізованих діалкіламіноалкіл(мет)акрилатів, галогенідів діалкілдіаліламонію, N-вінілімідазолу та кватернізованого N-вінілімідазолу та, в разі потреби,

(c3) акрилової, метакрилової, вінілсульфонової, вінілфосфонової, малеїнової, фумарової, кротонової, ітаконової кислоти, а також солей лужних металів та амонієвих солей цих кислот.

Розчинні у воді полімерні стабілізатори (c) містять, наприклад,

(c1) від 2 до 90, переважно від 20 до 80 та особливо переважно від 35 до 70 мол. % щонайменше одного неіонного мономеру,

(c2) від 2 до 90, переважно від 20 до 80 та особливо переважно від 35 до 70 мол. % щонайменше одного катіонного мономеру та

(c3) від 0 до 48,9 мол. %, переважно від 0 до 30 та особливо переважно від 0 до 10 мол. % щонайменше одного аніонного мономеру у вполімеризованій формі, причому вміст катіонних мономерів є більшим, ніж вміст аніонних мономерів.

Окремими прикладами полімерних стабілізаторів (c) є співполімери акриламіду та метохлориду диметиламіноетилакрилату, співполімери акриламіду та метохлориду диметиламіноетилметакрилату, співполімери акриламіду та метохлориду диметиламінопропіла-

рилату, співполімери метакриламідів та метохлориду диметиламіноетилметакрилату, співполімери акриламідів, метохлориду диметиламіноетилакрилату та акрилової кислоти, співполімери акриламідів, метохлориду диметиламіноетилметакрилату та метакрилової кислоти, а також співполімери акриламідів, метохлориду диметиламіноетилакрилату та акрилової кислоти.

Величина  $K$  стабілізаторів (с) становить, наприклад, від 15 до 200, переважно від 30 до 150 та особливо переважно від 45 до 110 (визначена відповідно до Н. Fikentscher, Cellulose-Chemie, том 13, 58-64 та 71-74 (1932) в 3 ваг. %-ному водному розчині хлористого натрію при 25°C, при концентрації полімерів 0,1 ваг. % та значенні  $pH = 7$ ).

Відповідно до переважної форми виконання винаходу під стабілізаторами розуміють щонайменше два різних розчинних у воді стабілізатори. При цьому йдеться про щонайменше один розчинний у воді полімерний стабілізатор, вибраний із групи (а), а також про щонайменше один розчинний у воді полімерний стабілізатор, вибраний із групи (б) та/або (с).

Загальна кількість всіх застосовуваних стабілізаторів становить, як правило, від 5 до 250 ваг. %, у перерахунку на кількість розчинного у воді полімеру. Переважно кількість становить від 25 до 200 ваг. %, особливо переважно від 50 до 175 ваг. % та найбільш переважно від 75 до 150 ваг. %.

Якщо використовують комбінацію (а) і (б) та/або (с), то вагове співвідношення розчинних у воді полімерних стабілізаторів з групи (а) та розчинних у воді полімерних стабілізаторів з групи (б) та/або (с) у застосовуваних згідно з винаходом дисперсіях зазвичай становить від 1:5 до 5:1, переважно від 1:2 до 2:1, особливо переважно від 1:1,5 до 1,5:1.

Нижче для пояснення винаходу вказані особливо переважні комбінації стабілізаторів.

#### Комбінація 1:

(а) щонайменше один привитий співполімер вінілацетату і поліетиленгліколів, молекулярна маса  $M_n$  якого становить від 1000 до 100000г/моль, та

(б) щонайменше один гідролізований співполімер вінілметилового етеру і малеїнового ангідриду у формі вільних карбоксильних груп або у формі солі, щонайменше частково нейтралізованої розчином їдкого натру, розчином їдкого калі або аміаком.

#### Комбінація 2:

(а) співполімери алкілполіалкіленглікольакрилатів або алкілполіалкіленгліколь-метакрилатів та акрилової та/або метакрилової кислоти та

(б) щонайменше один гідролізований співполімер вінілметилового етеру і малеїнового ангідриду у формі вільних карбоксильних груп або у формі солей, щонайменше частково нейтралізованих розчином їдкого натру, розчином їдкого калі або аміаком.

#### Комбінація 3:

(а) поліпропіленгліколі, поліетиленгліколі та/або блокспівполімери етиленоксиду і пропіленоксиду, молекулярна маса  $M_n$  яких становить від

300 до 50000г/моль, та/або поліпропіленгліколі, поліетиленгліколі та/або блокспівполімери етиленоксиду і пропіленоксиду, що з одного або двох боків містять кінцеві  $C_1$ - $C_4$ -алкільні групи та молекулярна маса  $M_n$  яких становить від 300 до 50000г/моль, та (б) мальтодекстрин.

#### Комбінація 4:

(а) щонайменше один блокспівполімер етиленоксиду і пропіленоксиду та

(б) щонайменше один співполімер акриламідів і метохлориду диметиламіноетилакрилату.

Радикальну полімеризацію здійснюють у водному середовищі. Технології радикальної полімеризації загалом відомі фахівцям. Як реакційне середовище для полімеризації зазвичай використовують лише воду, однак крім того можуть бути використані також незначні кількості змішуваних з водою розчинників, таких як, наприклад, спирти. Кількість таких змішуваних з водою розчинників, як правило, не повинна перевищувати 20 ваг. %, переважно 10 ваг. %, у перерахунку на кількість всіх використовуваних розчинників. Водне середовище полімеризації, в разі потреби, може включати також інші типові допоміжні засоби.

Полімеризацію зазвичай здійснюють при значенні  $pH$  від 1 до 12, переважно від 2 до 5. З одного боку значення  $pH$  можна визначати шляхом вибору виду та кількості мономерів. Крім того його можна змінювати шляхом додавання придатних кислот або основ.

Полімеризацію здійснюють, наприклад, таким чином: беруть стабілізатори в реакційному середовищі та мономери, нагрівають їх до бажаної температури та після досягнення температури полімеризації додають ініціатор полімеризації, а також, в разі потреби, інші мономери, причому такий спосіб не обмежує винахід.

Одержані описаним способом водні дисперсії з одного боку містять розчинний у воді полімер із мономерів (А), а також, в разі потреби, (В) та/або агенту зшивання (С) та з іншого боку стабілізатори. Концентрація твердих речовин, тобто кількість розчинного у воді полімеру та стабілізатора залежить від вибраних фахівцями в процесі полімеризації концентрацій. Вона може становити, наприклад, від 1 до 70 ваг. %, у перерахунку на загальну кількість дисперсії. Переважно полімеризацію здійснюють таким чином, що спочатку одержують високі концентрації твердої речовини. Вигідними є концентрації твердої речовини, що становлять від 5 до 60 ваг. %, переважно від 10 до 50 ваг. % та особливо переважно від 20 до 40 ваг. %. При такому методі дисперсії як концентрат можуть бути вигідно транспортовані до місця призначення та лише на місці розріджені до бажаної концентрації.

Розмір частинок дисперсії становить, як правило, від 0,1 до 200мкм, переважно від 0,5 до 100мкм та особливо переважно від 1 до 50мкм. Він може бути встановлений фахівцями залежно від бажаних властивостей.

Молекулярна маса  $M_w$  застосовуваних дисперсій може бути встановлена фахівцями залежно від цілей застосування. Фахівцям відомий спосіб встановлення молекулярної маси в процесі ради-

кальної полімеризації, наприклад, шляхом відповідного вибору температури полімеризації. За допомогою описаного способу можуть бути одержані незшиті полімери, молекулярна маса  $M_w$  яких становить від 10000 до 15000000 г/моль, виміряна GPC (Gel Permeation Chromatography - гел'проникна хроматографія, виміряна у порівнянні зі стандартом поліакрилової кислоти) та FFF (Field Flow Fractionation - проточне фракціонування у полі). У випадку зшитих полімерів їх молекулярну масу таким способом визначити неможливо. При цьому молекулярна маса залежить від застосовуваної кількості агенту зшивання або ступеню розгалуження полімерів і таким чином може виходити за межі вказаних діапазонів для нерозгалужених полімерів. Особливо переважні дисперсії для виконання винаходу одержують шляхом здійснення полімеризації при температурі від 30 до 70°C, переважно від 35 до 65°C та особливо переважно від 40 до 55°C в присутності від 0,1 до 1 г агенту зшивання (C).

Для застосування згідно з винаходом придатними є зокрема полімери, середня молекулярна маса  $M_w$  яких становить від 100000 до 15000000 г/моль, переважно від 500000 до 12000000 г/моль та особливо переважно від 1000000 до 10000000 г/моль.

Одержану дисперсію згідно з винаходом використовують для третинного видобування нафти. Крім того може бути використана комбінація двох або більше різних дисперсій. Дисперсії без подальшої переробки можуть бути використані у формі, в якій вони були одержані.

Залежно від виду нафтового родовища фахівці мають можливість відповідним чином вибирати вид застосовуваної дисперсії. При цьому можуть бути враховані також особливості відповідного родовища. Так, наприклад, дисперсії гомополімерів акрилової кислоти є придатними для нафтових родовищ із незначним вмістом солі. У випадку таких нафтових родовищ із незначним вмістом солі, зокрема в присутності двозарядних катіонів, таких як, наприклад,  $Ca^{2+}$ , сумісність розчинних у воді полімерів із солями може бути покращена шляхом використання співмономерів з поліалкіленоксидними бічними ланцюгами, як, наприклад, етоксилати алілових етерів, естери (мет)акрилової кислоти та поліалкіленгліколів та/або алкілполіалкіленгліколів як співмономери. Так, наприклад, можуть бути використані співполімери, що включають від 25 до 90 ваг. % акрилової кислоти та від 75 до 10 ваг. % етоксилатів алілових етерів, естерів (мет)акрилової кислоти та поліалкіленгліколів та/або алкілполіалкіленгліколів як співмономерів. Як правило, доцільним при концентрації понад 0,1 ваг. % двозарядних катіонів у водній фазі виявляється використання у нафтовому родовищі модифікованих таким чином полімерів.

Особливо переважно згідно з винаходом можуть бути використані такі дисперсії, в'язкість яких при збільшенні значення pH та/або розрідженні збільшується. Такий ефект може спостерігатися необов'язково в цілому діапазоні значень pH та/або в цілому діапазоні концентрацій. Зокрема

придатними є такі дисперсії, в'язкість яких в нейтральному та лужному діапазоні значень pH є вищою, ніж в кислотному діапазоні. Переважно збільшення в'язкості відбувається в діапазоні значень pH від 3 до 11, зокрема від 4 до 10. Збільшення в'язкості при розрідженні є особливо вираженим в діапазоні від 35 ваг. % до 1,5 ваг. % вмісту твердої речовини, переважно від 15 до 2 ваг. %. Як правило, йдеться про комбіноване підвищення в'язкості в результаті розрідження та підвищення значення pH. Такі властивості можуть бути одержані зокрема за допомогою таких розчинних у воді полімерів, які характеризуються високим вмістом кислих мономерів (A), зокрема (мет)акрилової кислоти, наприклад, таких, що містять щонайменше 80 ваг. % мономеру (A), а також переважно при незначному зшиванні за допомогою агенту зшивання (C) у кількості від 0,1 до 1 ваг. %. І навпаки, якщо висока pH-залежність для певних цілей застосування є небажаною, доцільно використовувати (мет)акриламід або похідні (мет)акриламідів у більшій кількості, наприклад, щонайменше 25 ваг. %.

Для застосування дисперсію вводять у родовище нафти. При цьому вид введення не має принципового значення.

Відповідно до однієї з форм виконання винаходу застосовувану згідно з винаходом дисперсію використовують загалом відомими способами як добавку до водної фази при заводненні полімерами, парою або гарячою водою. Її додають до використовованої для заводнення водної фази у такій кількості, щоб в результаті утворювалась бажана концентрація.

Додавання можна здійснювати переважно безперервно шляхом введення дисперсії у потік рідкого середовища. Дисперсія розчиняється у водному середовищі, як правило, протягом кількох секунд, при цьому непотрібні гелеві частинки не утворюються. Для сприяння процесу розчинення потік можна пропустити через відповідну установку для перемішування. При цьому мова може йти, наприклад, про мішалку або прості насадки, які забезпечують достатнє завихрення потоку рідини. Однак у будь-яких випадках затратні змішувальні станції є непотрібними, оскільки немає необхідності у використанні диспергувальних агрегатів, які можуть проявляти сильні зрізувальні зусилля по відношенню до рідкого середовища.

Використовувана для заводнення водна фаза, в разі потреби, може додатково містити інші добавки та допоміжні речовини, за умови, що вони не сприятимуть виникненню негативних ефектів. Прикладами придатних допоміжних речовин є, наприклад, поверхнево-активні речовини, біоциди або допоміжні речовини, які запобігають втраті полімеру. Крім того при додаванні кислот або основ можна бажаним чином регулювати значення pH рідкого середовища. Зрозуміло, що у водне середовище можна також додавати інші відмінні від полімерів водної дисперсії полімери. Переважно використовують лише саму дисперсію.

Інші добавки можуть також бути використані окремо. Так, наприклад, у родовище може бути запресований потік, що містить допоміжну речови-

ну або лужний агент, потім потік поверхнево-активної речовини та зрештою потік, що містить полімери згідно з винаходом.

Концентрації твердої речовини залишаються незмінними, від 0,005 до 5 ваг. % твердої речовини, тобто розчинного у воді полімеру та стабілізатора разом, переважно від 0,0075 до 4 ваг. % та особливо переважно від 0,01 до 3 ваг. %, відносно водного середовища.

В'язкість середовища повинна бути якомога більше пристосована до в'язкості нафти у родовищі. Дисперсії згідно з винаходом використовують зокрема при в'язкості нафти до 400мПа·с та переважно до 250мПа·с.

Після цього водне середовище загалом відомими способами під тиском запресовують у щонайменше одну бурову свердловину родовища. При цьому водна фаза може мати кімнатну або навіть підвищену температуру. Вона також може бути змішана з водяною парою та запресована у родовище. Нафту, як правило, вивантажують із родовища через інші свердловини.

Дисперсію згідно з винаходом можна також використовувати при заводненні CO<sub>2</sub> у WAG-процесі. З цією метою використовують водний розчин, як описано вище, причому у родовище додатково запресовують також CO<sub>2</sub>.

Відповідно до особливо переважної форми виконання винаходу дисперсію перед введенням у нафтове родовище не змішують з водним середовищем, а вводять у свердловину в більш високій концентрації та лише у свердловині або переважно у нафтовому родовищі розріджують до бажаної кінцевої концентрації.

З цією метою використовують переважно дисперсії, в'язкість яких при збільшенні значення рН та/або розрідженні збільшується. Згідно з цією формою виконання винаходу використовують переважно дисперсії, вміст твердої речовини в яких становить щонайменше 5 ваг. %, наприклад, від 5 до 35 ваг. % твердої речовини, переважно від 5 до 25 ваг. % та особливо переважно від 8 до 20 ваг. %. Крім того, як правило, значення рН знаходиться у кислому діапазоні, наприклад, від 2 до 6, переважно від 2 до 5.

Така дисперсія може бути відомими способами запресована у родовище нафти. Розрідження в родовищі можна здійснювати за допомогою води, яка вже знаходиться у родовищі, або з метою розрідження через свердловину може бути запресована приливна вода. Бажане значення рН приливної води встановлюють переважно за допомогою придатної основи, наприклад, NaOH. Вигідним зокрема виявилось значення рН від 7 до 11, переважно від 7 до 10. Шляхом розрідження та/або встановлення значення рН в'язкість підвищується лише у родовищі. При такому методі дисперсія завдяки невисокій в'язкості може бути запресована у родовище незначними зусиллями, в результаті чого досягається покращене проникнення дисперсії у родовище. Зрозуміло можна діяти і навпаки, тобто спочатку нафтове родовище заповнюють водним лугом, а потім запресовують кислоту дисперсію.

Ще одна можлива форма виконання даного

способу полягає в тому, що у нафтове родовище через щонайменше одну свердловину поперемінно запресовують дисперсію та приливну воду або інші рідкі середовища. Під приливною водою розуміють також розріджену основу для регулювання значення рН.

Наведені нижче приклади більш детально пояснюють винахід:

Для синтезу дисперсій використовують такі стабілізатори:

стабілізатор 1: привитий співполімер вінілацетату і поліетиленгліколю, молекулярна вага M<sub>N</sub> якого становить 6000, а концентрація полімерів - 20%,

стабілізатор 2: гідролізований співполімер вінілметилового етеру і малеїнової кислоти у формі вільних карбоксильних груп, концентрація полімерів становить 35%,

стабілізатор 3: блокспівполімер поліалкіленгліколів, молекулярна маса M<sub>N</sub> яких становить 1000,

стабілізатор 4: мальтодекстрин (C-PUR01910, 100%-ний)

В'язкість дисперсій визначають відповідно у віскозиметрі Брукфільда за допомогою шпинделя № 4 при 20об./хв. та температурі 20°C.

Приклад 1

В 250мл чотиригорлу колбу, оснащену тefловою мішалкою та пристроєм для роботи в атмосфері азоту, при пропусканні азоту поміщають 90,0г стабілізатора 1, 51,4г стабілізатора 2 і 28,6г повністю демінералізованої води та перемішують при швидкості обертання 300об./хв.. До цього розчину протягом 5-10 хвилин по краплях додають суміш 30г акрилової кислоти і 0,09г триаліламіну як агенту зшивання та суміш протягом 5-10 хвилин нагрівають до температури 40°C. Потім додають 0,03г 2,2'-азобіс-(4-метокси-2,4-диметилвалеронітрилу) та полімеризують цю суміш протягом 5 годин при температурі 40°C. Потім для подальшої полімеризації додають ще 0,05г зазначеного ініціатора, та одержану дисперсію протягом 1 години нагрівають до температури 50°C.

Одержують водну дисперсію, в'язкість якої становить 2700мПа·с, значення рН становить 4, а вміст твердої речовини - 33 ваг. %. Розподіл диспергованих частинок полімерної дисперсії за розмірами становить від 5 до 60мкм.

Приклад 2

В описаний у прикладі 1 пристрій поміщають 90,0г стабілізатора 1, 51,4г стабілізатора 2 та 28,6г повністю демінералізованої води та при пропусканні азоту перемішують при швидкості обертання 300об./хв.. До цього розчину протягом 5-10 хвилин по краплях додають суміш 30г акрилової кислоти і 0,09г триаліламіну як агенту зшивання та емульсію протягом 5-10 хвилин нагрівають до температури 50°C. Потім додають 0,03г 2,2'-азобіс-(2,4-диметилвалеронітрилу) та полімеризують цю суміш протягом 5 годин при температурі 50°C. Потім для подальшої полімеризації додають ще 0,05г дигідрохлориду 2,2'-азобіс-(N,N'-диметиленизобутирамідину), та одержану дисперсію протягом 1 години нагрівають до температури 60°C.

Одержують водну дисперсію, в'язкість якої становить 3700мПа·с, значення рН становить 4, а вміст твердої речовини - 33 ваг. %. Розподіл диспергованих частинок полімерної дисперсії за розмірами становить від 5 до 30мкм.

#### Приклад 3

В описаний у прикладі 1 пристрій поміщають 63,0г стабілізатора 3, 9,0г стабілізатора 4, 400,0г води та 45,0г акрилової кислоти та при пропусканні азоту перемішують при швидкості обертання 100об./хв.. До цього розчину додають 0,45г персульфату натрію і 14,4г води та протягом 15 хвилин полімеризують при 25°C. Потім протягом 2 годин при температурі 25°C додають 135г акрилової кислоти та 27г стабілізатора 8. Одночасно протягом 7 годин додають 0,18г аскорбінової кислоти. Потім полімеризують ще протягом 1 години. Одержують водну дисперсію, в'язкість якої становить 800мПа·с, значення рН становить 1,5, а вміст твердої речовини - приблизно 40 ваг. %.

#### Приклад 4

В 2л чотиригорлу колбу, оснащену мішалкою та пристроєм для роботи в атмосфері азоту, при пропусканні азоту поміщають 257,0г стабілізатора 1, 449,0г стабілізатора 2 і 102,5г повністю демінералізованої води та протягом 10 хвилин перемішують при швидкості обертання 200об./хв.. До цього розчину протягом 10 хвилин по краплях додають 60г акрилової кислоти, реакційну суміш нагрівають до 60°C, протягом 3,5 годин додають розчин 90г акрилової кислоти та 1,5г етилтриметилпропан-триакрилату як агенту зшивання та одночасно додають розчин 0,15г дигідрохлориду 2,2'-азобіс-(N,N'-диметиленизобутирамідину) в 40г води, причому останній розчин додають протягом 4 годин. Після завершення реакції суміш протягом 0,5 годин перемішують при 60°C. Потім протягом 1 години по-

лімеризують шляхом додавання 0,225г дигідрохлориду 2,2'-азобіс-(N,N'-диметиленизобутирамідину) при температурі 60°C.

Після охолодження до кімнатної температури одержують водну дисперсію, вміст твердої речовини в якій становить 36 ваг. % (водний полімер 15%).

Технологічні дослідження:

#### Дослідження 1:

Шляхом додавання води та розчину їдкого натру синтезовані у прикладах 1-3 дисперсії розріджують. Одержують 2%-ні дисперсії, значення рН яких становить 7. Результати вимірювання в'язкості наведені в таблиці 1.

#### Дослідження 2.

У кожну хімічну склянку додають 100мл повністю демінералізованої води (рН 7), потім водну дисперсію за прикладом 4 при перемішуванні магнітною мішалкою додають у різних кількостях. Протягом кількох секунд одержують прозорий розчин. Концентрацію, а також значення рН і в'язкість одержаних полімерних розчинів вимірюють у вискозиметрі Брукфільда DV-II (100об./хв., 20°C).

Потім за допомогою 30%-ного розчину NaOH встановлюють значення рН=10 та ще раз вимірюють в'язкість.

Результати дослідження наведені в таблиці 2.

#### Порівняльне дослідження:

У хімічну склянку до 100мл води (рН 7) додають 1г наявного у продажу порошкового загусника на основі полімеру поліакрилової кислоти (Carbopol® 674) та інтенсивно перемішують за допомогою магнітної мішалки. Через 1 годину полімер ще не утворює прозорий розчин; більша частину полімеру залишається нерозчиненою у формі гелеподібних частинок. Процес розчинення припиняють через 1 годину.

Таблиця 1

Розрідження та встановлення значення рН дисперсій за прикладами 1-3

Вихідна дисперсія					Після розрідження та зміни значення рН		
№	Вміст твердої речовини (полімер + стабілізатор) [ваг. %]	Вміст стабілізатора відносно полімера	Значення рН	В'язкість [мПа·с]	Вміст твердої речовини	Значення рН	В'язкість
Приклад 1	33	120%	4	2700	2	7	39000
Приклад 2	33	120%	4	3700	2	7	29000
Приклад 3	40	55%	1,5	800	2	7	5000

Таблиця 2

Встановлення значення рН розріджених дисперсій за прикладом 5

	До додавання NaOH			Після додавання NaOH	
	Концентрація	Значення рН	В'язкість [мПа·с]	Значення рН	В'язкість [мПа·с]
Приклад 4-1	1500 м.ч.	5,2	60	10,3	140
Приклад 4-2	3000 м.ч.	5,0	105	10,3	269
Приклад 4-3	6000 м.ч.	4,8	217	10,3	680
Приклад 4-4	12000 м.ч.	4,6	433	10,1	1930

Приклади показують, що при використанні згідно з винаходом дисперсій розчинних у воді полімерів дуже швидко утворюються однорідні розчини (протягом кількох секунд).

А при використанні типових загусників як твердої речовини навіть через 1 годину не одержують прозорий розчин.

В'язкість розріджених розчинів, які можуть бути одержані при використанні полімерів згідно з винаходом, можна порівняти із в'язкістю нафти. Ця в'язкість може бути значно підвищена шляхом розрідження або додавання основ. Водні дисперсії застосовують для третинного видобування нафти.