

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 031462

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.01.31

(21) Номер заявки
201691230

(22) Дата подачи заявки
2014.12.05

(51) Int. Cl. C09K 8/588 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)

(54) СПОСОБ ДОБЫЧИ НЕФТИ

(31) 13197065.9

(32) 2013.12.13

(33) EP

(43) 2016.11.30

(86) PCT/EP2014/076772

(87) WO 2015/086468 2015.06.18

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БАСФ SE (DE)

(72) Изобретатель:
Ланглотт Бьёрн, Циммерманн Тобиас,
Райхенбах-Клинке Роланд, Биттнер
Кристиан (DE)

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(56) WO-A1-2012069477
WO-A1-2012069478
WO-A1-2011015520
WO-A1-2006002936

(57) Способ добычи нефти из подземных нефтяных месторождений, при котором в нефтяное месторождение через по меньшей мере одну нагнетательную скважину с температурой месторождения 20-120°C нагнетают водную композицию, содержащую по меньшей мере один водорастворимый гидрофобно-ассоциативный сополимер, и из месторождения через по меньшей мере одну эксплуатационную скважину извлекают сырую нефть, причем водорастворимый сополимер содержит, по меньшей мере, акриламид или его производные, а также смесь, содержащую по меньшей мере два амфифильных макромономера.

B1

031462

031462

B1

Настоящее изобретение касается способа добычи нефти из подземных месторождений, в котором в нефтяное месторождение через по меньшей мере одну нагнетательную скважину с температурой месторождения 20-120°C нагнетают, по меньшей мере, водную композицию, содержащую по меньшей мере один водорастворимый гидрофобно-ассоциативный сополимер, и из месторождения через по меньшей мере одну эксплуатационную скважину извлекают сырую нефть, причем водорастворимый сополимер содержит, по меньшей мере, акриламид и/или его производные, а также смесь по меньшей мере двух амфифильных макромономеров.

В природных месторождениях нефти нефть существует в пустотах пористых пород-коллекторов, которые изолированы от земной поверхности непроницаемыми поверхностными слоями. Пустоты могут означать очень мелкие пустоты, капилляры, поры или подобные им. Мелкие поровые горловины могут, например, иметь диаметр лишь около 1 мкм. Наряду с нефтью, включая компоненты природного газа, месторождение содержит также, как правило, больше или меньше содержащей соль воды.

Если нефтяное месторождение имеет достаточное собственное давление, то нефть после разведки месторождения скважинами благодаря собственному давлению сама направляется через буровую скважину на поверхность (первичный способ добычи). Если сначала присутствует достаточное собственное давление, то собственное давление месторождения при добыче нефти, как правило, относительно быстро снижается, и таким способом в зависимости от типа месторождения можно добывать только незначительное количество нефти, присутствующей в месторождении.

Поэтому известно, что при ослаблении первичного способа добычи дополнительно к буровым скважинам, которые служат для транспортировки нефти, так называемым эксплуатационным скважинам, необходимо бурить другие буровые скважины в нефтеносные формации. Через эти так называемые нагнетательные скважины в месторождение нагнетают воду, чтобы поддержать или вновь повысить давление. Благодаря нагнетанию воды нефть медленно движется через полости в формации от нагнетательной скважины в направлении эксплуатационной скважины. Эта технология известна как затопление водой и относится к технологиям так называемого вторичного способа добычи нефти. Но при затоплении водой всегда возникает опасность того, что жидкая вода неравномерно проходит через формацию и захватывает не всю нефть, а именно на путях с незначительным сопротивлением потока от нагнетательной скважины в направлении эксплуатационной скважины проходит, не захватывая с собой нефть, не протекая при этом через зоны формации с высоким сопротивлением потока или протекая через них лишь незначительно. Это можно заметить по тому, что количество воды, которая выходит из эксплуатационной скважины, все время уменьшается. При помощи первичной и вторичной добычи, как правило, добывают только не более чем 30-35% количества нефти, имеющейся в наличии в месторождении.

Известно применение технологий третичного способа добычи (известных также как "Enhanced Oil Recovery (EOR)") для повышения выхода нефти, если хозяйственная добыча с помощью первичного или вторичного способа добычи нефти больше или вообще невозможны. К третичному способу добычи нефти относятся методы, в которых в качестве вспомогательных средств добычи нефти используют подходящие химикаты, как ПАВы и/или полимеры. Обзор третичной нефтедобычи с применением химикатов представлен, например, в статье D.G. Kessel, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2 (1989) 81-101.

К способам третичной нефтедобычи относится так называемое "полимерное заводнение". При полимерном заводнении в нефтяное месторождение через нагнетательную скважину нагнетают водный раствор сгущающего полимера, причем вязкость водного раствора полимеров соответствует вязкости нефти. При нагнетании раствора полимеров нефть, как при закачке воды в нефтяной пласт, через упомянутые пустоты в формации нагнетательной скважины вытесняется по направлению эксплуатационной скважины и движется по эксплуатационной скважине. Благодаря тому, что полимерная композиция имеет такую же вязкость, как и нефть, то снижается опасность того, что полимерная композиция достигнет эксплуатационной скважины без желаемого результата. Таким образом, мобилизация нефти происходит более равномерно, чем при использовании жидкой воды, и можно мобилизовать дополнительную нефть в формации. Подробности полимерного заводнения, а также подходящие для этого полимеры раскрыты, например, в "Petroleum, Enhanced Oil Recovery, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Online-Ausgabe, John Wiley & Sons, 2010".

Известно применение гидрофобно-ассоциативных сополимеров для полимерного заводнения. Под "гидрофобно-ассоциативными сополимерами" специалист понимает водорастворимые полимеры, которые обнаруживают боковые или концевые гидрофобные группы, как например, более длинные алкильные цепи. В водном растворе такие гидрофобные группы могут соединяться между собой или с другими веществами, обнаруживающими гидрофобные группы. Благодаря этому образуется ассоциативная сетчатая структура, которая способствует (дополнительному) сгущающему действию. Подробности применения гидрофобно-ассоциативных сополимеров для третичной нефтедобычи описаны, например, в обзорной статье Taylor K.C. и Nasr-El-Din, H.A. в *J. Petr. Sci. Eng.* 1998, 19, 265-280.

WO 85/03510 A1 раскрывает водорастворимые гидрофобно-ассоциативные сополимеры со средним молекулярным весом Mw 800000-3 млн г/моль, а также их применение для третичной нефтедобычи. Сополимеры содержат 40-99,9 мол.% акриламида, 0-50 мол.% акриловой кислоты и 0,1-10 мол.% макромо-

номера $H_2C=CH-COO-(EO)_{5-40}-R$, причем ЕО означает этиленоксигруппы, и R означает алкильный остаток с 8-16 атомами углерода.

WO 2006/002936 A1 раскрывает водорастворимые сополимеры, состоящие из (мет)акриламида, с модифицированным сульфогруппами (мет)акриламидом, как например, ATBS, а также акрилатов или аллиловых эфиров, содержащих полиалкоксигруппы. Полиалкоксигруппы могут содержать концевые углеводородные группы с 10-40 атомами углерода. Далее патентное описание раскрывает применение таких сополимеров в виде добавки для водной системы строительных материалов, как например, цемент, известь или гипс.

WO 2010/133527 A2 раскрывает гидрофобно-ассоциативные сополимеры, а также их применение для третичной нефтедобычи. Соплимеры содержат 25-99,9 мас.% моноэтиленовоненасыщенных гидрофильных мономеров, как например, акриламид или акриловая кислоты, а также 0,1-20 мас.% по меньшей мере одного мономера общей формулы $H_2C=CH-R-O-(EO)_{10-150}(AO)_{5-15}R'$, причем ЕО означает этиленоксигруппы, АО означает алкиленоксигруппы по меньшей мере с 4 атомами углерода, R означает объединенную группу, и R' означает H или углеводородный остаток с 1-30 атомами углерода. WO 2011/015520 A1 раскрывает способ получения таких гидрофобно-ассоциативных сополимеров с помощью полимеризации в водном растворе в присутствии ПАВ.

WO 2012/069477 A1 раскрывает способ третичной нефтедобычи из нефтяной формации с температурой месторождения 35-120°C, предпочтительно 40-90°C, в котором применяют гидрофобно-ассоциативный сополимер, который содержит 0,1-15 мас.% вышеописанного макромономера $H_2C=CH-R-O-(EO)_{10-150}(AO)_{5-15}R'$, а также 85-99,9 мас.% акриламида или производных акриламида и моноэтиленовоненасыщенные мономеры с $COOH-$, SO_3H- или PO_3H_2- группами. ЕО, АО, R и R' имеют вышеуказанные значения. Среднемассовая молекулярная масса M_w сополимера составляет 1-3 млн г/моль. Особенно предпочтительно означает сополимер, который содержит акриламид, 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоту (ATBS), а также упомянутый макромономер.

WO 2012/069478 A1 раскрывает способ третичной нефтедобычи, при котором используют сополимер, описанный в WO 2012/069477 A1. Применяемая композиция имеет вязкость по меньшей мере 5 МПа и ее нагнетают в формацию со скоростью сдвига по меньшей мере 30000 с^{-1} .

Более ранняя европейская патентная заявка WO 2014/095608 A1 раскрывает способ получения макромономеров $H_2C=CH-R-O-(EO)_{10-150}(AO)_{5-25}(EO)_{0-15}R'$, причем ЕО означает этиленоксигруппы, АО означает алкиленоксигруппы по меньшей мере с 4 атомами углерода, R означает объединенную группу, и R' означает H или углеводородный остаток с 1-4 атомами углерода. В способе этоксилируют и алкоксилируют спирт $H_2C=CH-R-OH$ с применением основного катализатора, содержащего $KOMe$ и/или $NaOMe$, причем алкоксилирование проводят алкиленоксидами при температуре ниже или равной 135°C, и количество K^+ -ионов относительно спирта составляет не более 0,9 мол.%. При этом получают макромономеры с очень низким количеством сгущающе действующих побочных продуктов. Далее патентная заявка раскрывает макромономер, который получен с помощью способа, сополимеры, которые содержат макромономер, а также их применение в нефтяных месторождениях.

Наша более ранняя европейская заявка WO 2014/095621 A1 раскрывает гидрофобно-ассоциативные сополимеры, которые содержат 25-99,9 мас.% по меньшей мере одного гидрофильного мономера, например акриламида и/или акриловой кислоты, а также 0,1-20 мас.% по меньшей мере одного макромономера $H_2C=CH-R-O-(EO)_{23-26}(CH_2CH(R''))_{8,5-17,25}(EO)_{0-15}R'$, причем ЕО означает этиленоксигруппы, R означает объединенную группу, R' означает H или углеводородный остаток с 1-4 атомами углерода, и R'' означает углеводородный остаток по меньшей мере с 2 атомами углерода при условии, что сумма атомов углерода во всех остатках R'' составляет 25,5-34,5. При этом макромономер получен с помощью способа, описанного в 12197538.7, и полимеризацию проводят в присутствии одного неполимеризуемого поверхностно-активного компонента. Далее 12197504.9 описывает применение таких сополимеров для третичной нефтедобычи, однако не описывает подробностей EOR-метода (третичного метода нефтедобычи). Из-за применения макромономеров с очень низким количеством сгущающе действующих побочных продуктов получают сополимеры с очень низким количеством гелевых компонентов.

В случае полимерного заводнения речь идет о промышленном способе. Хотя используемые полимеры применяют только в виде разбавленных растворов, объем закачки в день является большим, и закачку обычно проводят месяцами и до нескольких лет. Потребность в полимерах для среднего нефтяного месторождения составляет 5000-10000 т полимеров в год. Поэтому с экономической точки зрения для способа большое значение имеет наиболее высокая степень воздействия вязкости, т.е. вязкость на количество вещества. Уже незначительное улучшение степени воздействия вязкости может привести к значительно повышению рентабельности.

Водные растворы ассоциативных сополимеров согласно WO 2012/069477 A1 с макромономерами $H_2C=CH-R-O-(EO)_{10-150}(AO)_{5-15}R'$ обнаруживают характерное изменение вязкости в зависимости от температуры. Фиг. 1a и 1b данной патентной заявки соответственно показывают зависимость вязкости водных растворов различных сополимеров от температуры, а именно вязкость двух имеющихся в продаже неассоциативных сополимеров, а именно сополимера приблизительно из 50 мас.% акриламида и примерно 50 мас.% натрия-ATBS (сополимер V3), (ATBS - натриевая соль 2-акриламидо-2-метилпропан-

сульфокислоты) сополимера из 75 мол.% акриламида и 25 мол.% акрилата натрия (сополимер V4), а также, кроме того, ассоциативного сополимера приблизительно из 50 мас.% акриламида, примерно 48 мас.% натрия-ATBS, а также 2 мас.% упомянутого макромономера (сополимер V1). У двух имеющихся в продаже неассоциативных сополимеров при увеличении температуры вязкость снижается. При ассоциативном сополимере вязкость водного раствора сначала значительно увеличивается, примерно при 60°C достигает максимума и затем снова уменьшается. Водные растворы ассоциативных сополимеров согласно WO 2012/069477 A1 при температуре около 60°C обнаруживают высокую степень воздействия вязкости, и поэтому в месторождениях с температурой месторождения около 60°C наиболее выгодно можно проводить полимерное заводнение.

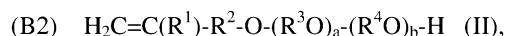
Но есть месторождения с более высокой температурой месторождения. При полимерном заводнении с использованием описанных сополимеров в таких месторождениях степень воздействия вязкости ухудшается. Поэтому хотелось бы иметь такие сгущающие сополимеры, которые также можно было бы применять с высокой степенью воздействия вязкости при более высоких температурах месторождений. Особая необходимость состоит в улучшении сополимеров акриламида с акрилатом натрия. Сополимеры, содержащие сульфогруппы, например сополимеры, содержащие ATBS, обнаруживают вязкость при использовании в соленосодержащей среде намного выше, весьма предпочтительно при использовании в засоленной среде, чем сополимеры, содержащие акриловые кислоты. Поэтому с чисто технической точки зрения вместо сополимеров, содержащих акриловые кислоты, предпочитают сополимеры, содержащие ATBS. Но недостатком является то, что мономеры ATBS значительно дороже акриловых кислот. Соответственно этому сополимеры акриламида с акрилатом натрия по-прежнему используют значительно чаще при полимерном заводнении по экономическим причинам по меньшей мере в не очень соленых месторождениях. Поэтому хотелось бы иметь такие сгущающие сополимеры типа акриламида с акрилатом с улучшенной степенью воздействия вязкости.

Поэтому задачей данного изобретения было получение полимеров сгущающего действия для применения в полимерном заводнении.

Соответственно этому был найден способ добычи нефти из подземного нефтяного месторождения, при котором в нефтяное месторождение через нагнетательную скважину нагнетают водную композицию, содержащую по меньшей мере один водорастворимый сополимер (P) сгущающего действия, и сырую нефть извлекают из месторождения через эксплуатационную скважину, и причем водорастворимый сополимер (P) содержит по меньшей мере:

(A) 30-99,99 мас.% по меньшей мере одного нейтрального моноэтиленового ненасыщенного гидрофильного мономера (A), выбранного из группы (мет)акриламида, N-метил(мет)акриламида, N,N'-диметил(мет)акриламида или N-метил(мет)-акриламида, а также

(B) 0,01-15 мас.% по меньшей мере одного моноэтиленового ненасыщенного макромономера (B), содержащего, по меньшей мере, кроме моноэтиленового ненасыщенной группы одну гидрофильную группу и одну гидрофобную группу, и причем по меньшей мере один макромономер (B) означает смесь, содержащую макромономеры (B1) и (B2) общих формул



причем указания количества соответственно относятся к общему количеству всех мономеров в сополимере (P), молярный процент содержания x макромономеров (B1) относительно суммы (B1) и (B2) составляет 0,1-0,99, и причем остатки и индексы имеют следующие значения:

R^1 - H или метил,

R^2 - простая связь или двухвалентная связанная группа $-OR^{35}$ -, причем R^{35} означает алкиленовую группу с 1-6 атомами углерода,

R^3 - независимо друг от друга этиленовые группы $-CH_2CH_2-$, 1,2-пропиленовые группы или алкиленовые группы R^4 при условии, что по меньшей мере 90 мол.% остатков R^3 означают этиленовые группы,

R^4 - независимо друг от друга алкиленовые группы $-CR^6(R^7)-CR^8(R^9)-$, причем остатки R^6 , R^7 , R^8 и R^9 независимо друг от друга означают H или линейный или разветвленный алкильный остаток с 1-8 атомами углерода при условии, что не все остатки означают H, и сумма атомов углерода остатков R^6 , R^7 , R^8 и R^9 составляет 2-8,

R^5 - этиленовая группа $-CH_2CH_2-$,

a - число от 10 до 35,

b - число от 5 до 30,

c - число от 0 до 2,

d - число от 1 до 15

и причем далее

сополимер имеет среднемассовую молекулярную массу $MW 1 \times 10^6 - 30 \times 10^6$ г/моль,

количество сополимера в водной композиции составляет 0,02-2 мас.%, и температура нефтяного месторождения составляет 20-120°C.

В форме осуществления изобретения используют сополимеры, которые дополнительно содержат мономеры, содержащие $-\text{SO}_3\text{H}$ группы.

В форме осуществления изобретения используют сополимеры, которые дополнительно содержат мономеры, содержащие $-\text{COOH}$ группы.

В форме осуществления изобретения используют сополимеры, которые дополнительно содержат мономеры, содержащие $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{COOH}$ группы.

Неожиданно было обнаружено, что короткий концевой поли(этиленоксидный/алкиленоксидный) блок в макромономерах (B1) почти не ухудшает ассоциирование сополимеров в водном растворе, а наоборот, по сравнению с сополимерами приводит к улучшенному профилю характеристик и особенно хорошо подходит для третичной нефтедобычи.

Вторым аспектом изобретения было обнаружение водорастворимых сополимеров (P) вышеназванного состава.

Третьим аспектом изобретения было обнаружение способа получения таких сополимеров (P).

В изобретении, в частности, осуществляется следующее:

Водорастворимые сополимеры (P).

Для способа для добычи нефти согласно изобретению применяют водную композицию, по меньшей мере, водорастворимого сополимера (P) сгущающего действия, нагнетают через нагнетательную скважину в нефтяное месторождение, и из нефтяного месторождения, по меньшей мере, через эксплуатационную скважину извлекают сырую нефть. Такой способ также называют "полимерным затоплением".

Сополимер (P) согласно изобретению или применяемый согласно изобретению является гидрофобно-ассоциативным сополимером. Понятие "гидрофобно-ассоциативные сополимеры" известно специалисту. Здесь оно означает водорастворимые сополимеры, которые наряду с гидрофильными частями молекул обнаруживают гидрофобные группы. В водном растворе гидрофобные группы могут соединяться между собой или с другими веществами, обнаруживающими гидрофобные группы благодаря межмолекулярным силам. Таким образом, возникает полимерная сетчатая структура, связанная межмолекулярными силами, которая усиливает повышающее вязкость воздействие сополимеров.

При идеальных условиях применяемые согласно изобретению сополимеры должны смешиваться с водой в любом соотношении. Но соответственно изобретению является достаточным, если сополимеры растворяются в воде, по меньшей мере, в желаемой применяемой концентрации и при желаемом уровне pH. Как правило, растворимость в воде при комнатной температуре в применяемых условиях должна составлять по меньшей мере 25 г/л.

Согласно изобретению водорастворимый гидрофобно-ассоциативный сополимер содержит 30-99,99 мас.%, по меньшей мере, нейтрального моноэтиленовоненасыщенного гидрофильного мономера (A), предпочтительно акриламида, а также 0,01-15 мас.% по меньшей мере одного моноэтиленовоненасыщенного амфифильного макромономера (B), содержащего, кроме моноэтиленовоненасыщенной группы, одну гидрофильную и одну гидрофобную группу. Кроме того, разумеется, могут присутствовать еще другие этиленовоненасыщенные мономеры, особенно моноэтиленовоненасыщенные мономеры.

С помощью других мономеров можно изменять свойства водорастворимых сополимеров и приспосабливать их к цели применения. Специалист делает подходящий выбор в отношении других этиленовоненасыщенных мономеров в зависимости от желаемых свойств полимера.

Другие этиленовоненасыщенные мономеры, в частности, означают гидрофильные моноэтиленовоненасыщенные мономеры, предпочтительно означают мономеры, выбранные из группы гидрофильных, анионных моноэтиленовоненасыщенных мономеров (C), содержащих по меньшей мере одну кислотную группу или ее соли, а также гидрофильных, катионных, моноэтиленовоненасыщенных мономеров (D), содержащих по меньшей мере одну аммониевую группу.

Мономеры (A).

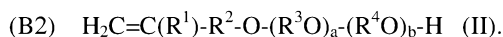
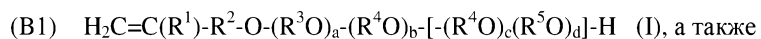
Сополимер (P) согласно изобретению содержит один нейтральный моноэтиленовый ненасыщенный гидрофильный мономер (A), выбранный из группы (мет)акриламида, N-метил(мет)акриламида, N,N'-диметил(мет)-акриламида или N-метилол(мет)акриламида. Предпочтительно означает (мет)акриламид, особенно акриламид. Если применяют смеси различных мономеров (A), то по меньшей мере 50 мол.% мономеров (A) должны означать (мет)акриламид, предпочтительно акриламид.

Согласно изобретению количество мономера (A) составляет 30-99,99 мас.% относительно суммы всех мономеров в сополимере (P), предпочтительно 30-99,9 мас.%, особенно предпочтительно 35 мас.%-99,5 мас.% и, например, 45-99,5 мас.%.

Макромономеры (B).

Сополимер (P) содержит по меньшей мере один амфифильный моноэтиленовоненасыщенный макромономер (B), содержащий кроме моноэтиленовоненасыщенной группы одну гидрофильную группу Y и одну гидрофобную группу Z. Выборочно между моноэтиленовой группой и группой Y может присутствовать еще спейсер. Макромономеры B особенно могут обнаруживать следующую структуру: $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)-\text{X}-\text{Y}-\text{Z}$ или $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)-\text{Y}-\text{Z}$.

Согласно изобретению по меньшей мере один из макромономеров (B) означает смесь, содержащую, по меньшей мере, макромономеры (B1) и (B2) общих формул



Остатки и индексы в формулах (I) и (II) имеют здесь нижеуказанные значения.

R^1 означает Н или метильную группу, предпочтительно Н.

R^2 означает простую связь или предпочтительно двухвалентную связанную группу $-OR^{35}$ -, причем R^{35} означает линейную или разветвленную алкиленовую группу с 1-6 атомами углерода. Предпочтительно R^6 означает линейную 1,ω-алкиленовую группу $-(CH_2)_k$ -, где k означает 1-6, предпочтительно 3-6 и особенно предпочтительно означает 4.

Остатки R^3 независимо друг от друга означают этиленовые группы $-CH_2CH_2$ -, 1,2-пропиленовые группы $-CH_2CH(CH_3)-$ или 1,2-алкиленовые группы R^4 при условии, что по меньшей мере 90 мол.% остатков R^3 означают этиленовые группы.

Предпочтительно по меньшей мере 95 мол.% остатков R^3 означают этиленовые группы и наиболее предпочтительно остатки R^3 означают исключительно этиленовые группы. Следовательно $-(R^3O)_a$ - означает блок, который в основном состоит из этиленоксигрупп и, кроме того, может выборочно содержать незначительное количество высших алкиленоксигрупп.

Индекс a означает число 10-35, предпочтительно 15-30, особенно предпочтительно 20-28 и, например, 23-26.

Остатки R^4 означают независимо друг от друга алкиленовые группы $-CR^6R^7-CR^8R^9$ -, причем остатки R^6 , R^7 , R^8 и R^9 независимо друг от друга означают Н или линейный или разветвленный алкильный остаток с 1-8 атомами углерода, предпочтительно с 1-3 атомами углерода при условии, что не все остатки означают Н, и сумма атомов углерода остатков R^6 , R^7 , R^8 и R^9 составляет 2-8, предпочтительно 2 или 3. Остатки, например, могут означать металльные, этильные или пропильные остатки. $-(R^4O)_b$ - также означает блок из алкиленоксигрупп, которые содержат по меньшей мере 4 атома углерода.

В форме осуществления изобретения в остатках R^4 соответственно 2 или 3, предпочтительно 3 остатка R^6 , R^7 , R^8 и R^9 означает Н. В форме осуществления изобретения в остатках R^4 соответственно 2 или 3, предпочтительно 3 остатка R^6 , R^7 , R^8 и R^9 означает Н, причем сумма атомов углерода остатков R^6 , R^7 , R^8 и R^9 соответственно означает 2 или 3.

В форме осуществления изобретения сумма атомов углерода остатков R^6 , R^7 , R^8 и R^9 соответственно означает 2, причем по меньшей мере 70 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 80 мол.% и особенно предпочтительно по меньшей мере 95 мол.% единиц $-CR^6R^7CR^8R^9$ - R^6 , R^7 и R^8 означают Н, и R^9 означает этил. Следовательно, в этой форме осуществления $-R^4O$ - означает бутиленоксигруппы, предпочтительно бутиленоксигруппы, которые происходят в основном от 1,2-бутеноксида.

В форме осуществления изобретения сумма атомов углерода остатков R^6 , R^7 , R^8 и R^9 соответственно означает 3, причем по меньшей мере 70 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 80 мол.% и особенно предпочтительно по меньшей мере 95 мол.% единиц $-CR^6R^7CR^8R^9$ - R^6 , R^7 и R^8 означают Н, и R^9 означает n-пропил. Следовательно в этой форме осуществления $-R^4O$ - означает пентиленоксигруппы, предпочтительно пентиленоксигруппы, которые происходят в основном от 1,2-пентеноксида.

Индекс b означает число 5-30, предпочтительно 5-25, особенно предпочтительно 25, особенно предпочтительно 8-20 и, например, 8-18 или, например, 12-20.

R^5 означает этиленовую группу $-CH_2CH_2$ -.

В вышеупомянутой формуле (I) $-(R^4O)_c(R^5O)_d$ - означает блок алкиленоксида, который содержит этиленоксиединицы $-R^5O$ -, а также выборочно алкиленоксиединицы $-R^4O$ - как определено выше, причем единицы $-R^5O$ - и $-R^4O$ - обычно расположены статистически, а также могут быть расположены блоками или переменнo.

Индекс c означает число 0-2, предпочтительно 0-1,5 и, например, 0,1-1.

Индекс d означает число 1-15, предпочтительно 1,5-10 и особенно предпочтительно 2-5.

В формуле (I) группы $-(R^3O)_a$ -, $-(R^4O)_b$ -, а также $-(R^4O)_c(R^5O)_d$ - расположены в порядке, указанном в формуле (I), и в формуле (II) группы $-(R^3O)_a$ -и $-(R^4O)_b$ - расположены в порядке, указанном в формуле (II).

Для специалиста в области полиалкоксилатов очевидно, что при алкоксилровании сохраняется распределение длин цепей, и что индексы a, b, c и d являются средним значением для всех молекул. Соответственно этому индексы a, b, c и d являются не натуральными, а рациональными числами.

Для макромономера (B1) это означает, например, что также при значениях $c > 0$ в смеси присутствуют макромономеры, которые не обнаруживают единиц R^4O , в то время как другие макромономеры (B1) обнаруживают одну или больше одной единицы R^4O .

Согласно изобретению молярный процент содержания x макромономеров (B1) относительно суммы (B1) и (B2) составляет 0,1-0,99, особенно 0,3-0,99, предпочтительно 0,3-0,95, особенно предпочтительно 0,45-0,9, наиболее предпочтительно 0,5-0,9 и, например, 0,5-0,8.

В предпочтительной форме осуществления изобретения процент содержания b+c присутствующих остатков R^4O выбирают при условии, что сумма всех атомов углерода во всех присутствующих остатках R^6 , R^7 , R^8 и R^9 вместе составляет 25-50, предпочтительно 28-46. Говоря другими словами, в этой форме

осуществления количество остатков R^4O тем меньше, чем больше атомов углерода содержат алкиленоксидные единицы R^4O .

В другой форме осуществления изобретения в R^4 2 или 3, предпочтительно 3 остатка R^6 , R^7 , R^8 и R^9 означают H, причем сумма атомов углерода остатков R^6 , R^7 , R^8 и R^9 составляет 2 или 3, причем число b+c присутствующих остатков R^4O выбирают с условием, чтобы сумма всех атомов углерода во всех присутствующих остатках R^6 , R^7 , R^8 и R^9 вместе составляла 25-50, предпочтительно 28-46.

В предпочтительной форме осуществления изобретения макромономеры (B) означают макромономеры (B1) и (B2), в которых R^3 означает этиленовые группы, и сумма атомов углерода остатков R^6 , R^7 , R^8 и R^9 составляет 2, причем по меньшей мере 70 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 80 мол.% и особенно предпочтительно по меньшей мере 95 мол.% единиц $-CR^6R^7CR^8R^9-$ R^6 , R^7 и R^8 означает H, и R^9 означает этил. Говоря другими словами, остатки R^4 означают бутиленовые группы. Далее a означает число 20-28, предпочтительно 23-26, b означает число 10-25, предпочтительно 14-23, особенно предпочтительно 14-20, наиболее предпочтительно 14-18, c означает 0-1,5, предпочтительно 0,5-1,5, d означает число 1,5-10, предпочтительно 1,5-5. Молярный процент содержания x макромономеров (B1) в этой форме осуществления составляет 0,3-0,95, предпочтительно 0,45-0,9 относительно суммы мономеров (B1) и (B2) вместе.

В другой форме осуществления изобретения макромономеры (B) означают макромономеры (B1) и (B2), в которых R^3 означает этиленовые группы, сумма атомов углерода остатков R^6 , R^7 , R^8 и R^9 составляет 3, причем по меньшей мере 70 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 80 мол.% и особенно предпочтительно по меньшей мере 95 мол.% единиц $CR^6R^7CR^8R^9-$ R^6 , R^7 и R^8 означает H, и R^9 означает n-пропил. Говоря другими словами, остатки R^4 означают пентиленовые группы. Далее a означает число 20-28, предпочтительно 23-26, b означает число 5-16, предпочтительно 8-12, c означает 0-1,5, предпочтительно 0,5-1,5, d означает число 1,5-10, предпочтительно 1,5-5. Молярный процент содержания x макромономеров (B1) в этой форме осуществления составляет 0,3-0,95, предпочтительно 0,45-0,9 относительно суммы мономеров (B1) и (B2) вместе.

Кроме макромономеров (B1) и (B2), разумеется, могут присутствовать еще другие, отличные от них макромономеры, содержащие амфифильные, гидрофобные и гидрофильные группы. Подобные макромономеры принципиально известны специалистам. При этом особенно могут означать производные акриламида, акриловой, малеиновой кислоты, винильные или аллильные единицы. Примеры содержат макромономеры, особенно на основе (мет)акриловой кислоты общей формулы $H_2C=C(R^{18})-COO-(CH_2CH_2O)_l-R^{19}$, причем R^{18} означает H или метил, l означает число 5-50 и R^{19} означает углеводородную группу с 8-36 атомами углерода. Другие примеры содержат катионные мономеры общей формулы $H_2C=C(R^{18})-CO-NH-R^{36}-N^+(CH_3)_2R^{37} X^-$, причем R^{36} означает алкиленовую группу с 2-6 атомами углерода, предпочтительно 1,ω-алкиленовую группу с 2-6 атомами углерода, R^{37} означает углеводородную группу с 8-30 атомами углерода, и X - означает анион.

Если кроме мономеров (B1) и (B2) присутствуют еще и другие макромономеры (B), то процент содержания (B1) и (B2) должен составлять по меньшей мере 50 мас.% относительно суммы всех применяемых макромономеров, предпочтительно по меньшей мере 80 мас.%. Особенно предпочтительно присутствуют только макромономеры (B1) и (B2).

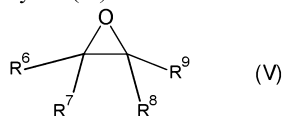
Согласно изобретению количество макромономеров (B), предпочтительно общее количество (B1) и (B2) составляет 0,01-15 мас.% относительно суммы всех мономеров в сополимере (P), предпочтительно 0,1-10 мас.%, особенно предпочтительно 0,5-8 мас.%, наиболее предпочтительно 0,8-5 мас.% и, например, 1-2,5 мас.%.

Получение макромономеров (B1) и (B2).

Получение макромономеров (B1) и (B2) можно проводить принципиально известным способом с помощью алкоксилирования моноэтиленовоненасыщенного спирта общей формулы $H_2C=C(R^1)-R^2-OH$ (III), причем R^1 и R^2 имеют вышеуказанное значение.

Спирт $H_2C=C(R^1)-R^2-OH$ (III) можно алкоксилировать с помощью трехступенчатого способа.

На первом этапе (S1) сначала алкоксилируют с необходимым количеством этиленоксида, выборочно со смесью из этиленоксида, а также не более чем 10 мол.% высших алкиленоксидов. При этом возникает алкоксилированный спирт общей формулы $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-H$ (IV), причем R^3 имеет вышеуказанное значение. На втором этапе (S2) алкоксилированный спирт $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-H$ (IV) превращают с алкиленоксидами общей формулы (V)



причем R^6 , R^7 , R^8 и R^9 имеют указанное в начале значение. При этом алкоксилировании возникает уже описанный макромономер (B2) общей формулы $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-(R^4O)_b-H$ (II).

Макромономер (B2) превращают на третьем этапе (S3) этиленоксидом, причем возникает вышеупомянутая смесь, содержащая макромономеры (B1) и (B2).

Проведение алкоксилирования, включая получение блок-сополимеров из различных алкиленоксидов, принципиально известно специалисту. Специалисту также известно, что благодаря условиям реакции особенно можно влиять на выбор катализатора, молекулярно-массовое распределение алкоксилатов, а также на ориентацию единиц алкиленоксидов в полиэфирной цепи.

Алкоксилирование можно проводить особенно с помощью катализуемого основаниями алкоксилирования. На первом этапе (S1) в реакторе под давлением можно смешать применяемый в качестве исходного материала спирт со гидроксидами щелочных металлов, предпочтительно с гидроксидом калия или с алкоголями щелочных металлов, как например, с метилатом натрия. При пониженном давлении (например, <100 мб) и/или повышении температуры (30 до 150°C) можно удалить еще имеющуюся в смеси воду. После этого спирт существует в виде соответствующего алкоголя. Затем создают атмосферу инертного газа (при помощи, например, азота) и постепенно добавляют на первом этапе этиленоксид, выборочно в смеси с пропиленоксида и/или высшими алкиленоксидами при температуре 120-160°C, предпочтительно 130-150°C. Добавление обычно осуществляют от 5 до 15 ч, не ограничивая однако при этом изобретение. После окончания добавления, если это необходимо, реакционную смесь можно оставить для повторной реакции, например, на $1/2$ -1 ч.

Затем на втором этапе (S2) постепенно добавляют алкиленоксиды общей формулы (IV). Температуру реакции на втором этапе можно сохранить или также изменить, причем на 2-ом этапе не следует превышать температуру 135°C. При более высоких температурах возникает опасность, особенно при более длительной продолжительности реакции, возникновения при алкоксилировании в незначительных количествах объединенных побочных продуктов. Такие побочные продукты являются крайне нежелательными, так как они приводят в полимеризации к увеличению в полимере частиц геля. Так как при полимерном заводнении полимер необходимо нагнетать через поры размером меньше микрона, то уже незначительные частицы геля мешают, так как они могут привести к засорению формации.

В таком случае на третьем этапе (S3) еще раз добавляют этиленоксид. Этап S3 проходит прежде всего без последующего добавления щелочного катализатора, и его проводят при давлении 1×10^5 - 7×10^5 Па, предпочтительно 1×10^5 - 5×10^5 Па и температуре 120-140°C, особенно предпочтительно 125-135°C. Этоксилирование на этапе S3 проводят прежде всего через 0,5-7 ч, особенно 0,5-5 ч, предпочтительно 0,5-4 ч.

Алкоксилирование также можно проводить с помощью методов, которые приводят к более узким молекулярно-массовым распределениям, чем при синтезе, катализуемом основаниями. Для этого в качестве катализатора можно применять, например, двойные гидроксиды глины, как описано, например, в DE 4325237 A1. Особенно предпочтительно алкоксилирование может происходить с применением катализаторов двойного цианида металлов (DMC-катализаторов). Подходящие DMC-катализаторы названы, например, в DE 10243361 A1, особенно в главах [0029]-[0041], а также в упомянутой там литературе. Можно применять, например, катализаторы типа Zn-Co. Для проведения реакции спирт, применяемый в качестве исходного сырья, можно смешать с катализатором, из смеси удалить воду (как описано выше) и смешать с алкиленоксидами (как описано выше). Обычно используют не более 250 ч./млн катализатора относительно смеси, и по причине этого незначительного количества катализатор может оставаться в продукте.

Далее можно также проводить алкоксилирование, катализуемое кислотами. Кислоты могут означать кислоты Бренстеда или Льюиса. Для проведения реакции спирт, применяемый в качестве исходного сырья, можно смешать с катализатором, из смеси удалить воду (как описано выше) и смешать с алкиленоксидами (как описано выше). В конце реакции кислый катализатор можно нейтрализовать, например, добавлением основания (например, KOH или NaOH) и отфильтровать при необходимости. При использовании в качестве спиртов общей формулы (III) неустойчивых к кислоте виниловых эфиров чаще всего отказываются от катализуемого кислотами алкоксилирования.

При описанном выполнении трех этапов S1, S2 и S3 получают смесь, содержащую макромомеры (B1) и (B2) в пределах описанного количественного соотношения. Получение смеси можно объяснить следующим образом: После второго этапа алкоксилирования (S2) алкиленоксидами формулы (V) сначала получают макромомеры (B2) общей формулы $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-(R^4O)_b-H$ (II). В формуле (II) полиоксидалкиленовая цепь в зависимости от виде применяемых алкиленоксидов имеет вторичную (или даже третичную) группу спиртов в качестве концевой группы, а именно группу $-CR^6(R^7)-CR^8(R^9)-OH$. При дальнейшем замещении этиленоксидом на этапе (S3) возникают молекулы с концевыми, первичными OH-группами, а именно $-CR^6(R^7)-CR^8(R^9)-O-CH_2CH_2OH$. Так как первичные OH-группы реактивнее, чем вторичные или третичные OH-группы, то первичные OH-группы предпочтительно со следующим этиленоксидом. Следовательно добавленный на этапе (II) этиленоксид реагирует неравномерно с присутствующими на этапе S2 макромономерами (B2) общей формулы $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-(R^4O)_b-H$ (II). Если сначала одна часть макромономеров (B2) вступила в реакцию с этиленоксидом с образованием $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-(R^4O)_b-CH_2CH_2OH$, то потом эти промежуточные продукты предпочтительно реагируют со следующим этиленоксидом. Так как количество этиленоксида на этапе S3 незначительное, то результатом этой разной реакционной способности является то, что часть (B2) молекулы совсем не

вступает в реакцию, в то время как остальные реагируют сверхпропорционально. Следовательно, если добавляют p эквивалентов этиленоксида и процент содержания макромономеров (B1) в смеси составляет x , то из этого можно рассчитать значение $d=p/x$. Разумеется d также можно высчитать аналитическим способом.

Алкоксилирование на этапе (S2) в зависимости от условий реакции протекает полностью или не полностью, поэтому в реакционной смеси может оставаться незначительное количество алкиленоксидов (V), не вступающих в реакцию. Особенно это может встречаться при вышеописанном предпочтительном алкоксилировании, при температуре не выше 135°C . Конечно остатки алкиленоксидов (V) можно отделять перед окончательным этоксилированием обычным способом. Их также можно оставлять в продукте для алкоксилирования. Было обнаружено, что вышеназванное количество остатков алкиленоксидов (V) во время этапа S3 значительно уменьшается. Говоря другими словами, часть возможно оставшихся алкиленоксидов (V) во время этапа S3 встраивается в концевой блок $-(\text{R}^4\text{O})_c(\text{R}^5\text{O})_d-\text{H}$, т.е. она может означать смешанный блок из алкилоксиединов R^4O , а также этиленоксиединов R^5O . Если алкиленоксиды на этапе S2 реагируют полностью или после этого полностью отделяются на этапе S2, то концевой блок также может означать чистый блок этиленоксидов, т.е. $c=0$.

Предпочтительный способ получения макромономеров (B).

В предпочтительной форме осуществления можно получить макромономеры (B) с помощью описанного ниже предпочтительного способа.

При этом этап S1 проводят с добавлением щелочного катализатора K1, содержащего KOMe и/или NaOMe.

Этап S2 проводят с добавлением щелочного катализатора, причем концентрация ионов калия во время превращения на этапе S2 меньше или равна 0,9 мол.%, предпочтительно меньше 0,9 мол.%, предпочтительно составляет 0,01-0,9 мол.%, весьма предпочтительно 0,01-0,5 мол.% относительно применяемого спирта $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)-\text{R}^2-\text{O}-(\text{R}^3\text{O})_a-\text{H}$ (IV), и причем превращение на этапе S2 проводят при температурах ниже или равных 135°C , предпочтительно ниже 135°C , особенно предпочтительно ниже или равных 130°C , например $120-130^{\circ}\text{C}$, причем получают макромономер (B2).

На этапе S3 часть макромономера (B2) превращают этиленоксидом, причем возникает смесь, содержащая макромономеры (B1) и (B2).

Названные ниже предпочтительные условия (например, давление и/или температура) для превращения на этапах S1, S2 и S3 означают, что соответствующий этап проводят при указанных условиях полностью или частично.

Предпочтительно этап S1 содержит сначала превращение моноэтиленовоненасыщенного спирта (III) щелочным катализатором K1. Для этого обычно в реакторе под давлением смешивают спирт (III), применяемый в качестве исходного материала, со щелочным катализатором K1. При понижении давления, обычно ниже 100 мбар, предпочтительно 30-100 мбар и/или повышении температуры, обычно до $30-150^{\circ}\text{C}$, можно удалять еще присутствующую в смеси воду и/или низкокипящие компоненты. После этого спирт существует в основном в виде соответствующего алколята. Затем реакционную смесь обычно обрабатывают инертным газом (например, азотом).

Предпочтительно этап S1 содержит добавление этиленоксида, а также выборочно незначительного количества высших алкиленоксидов к смеси из спирта (III) и щелочного катализатора K1. После завершения добавления этиленоксида, а также выборочно других алкиленоксидов можно оставить реакционную смесь для повторной реакции. Добавление, включая выборочное понижение давления (временное понижение давления, например, от 6×10^5 до 3×10^5 Па абсол.), а также включая повторную реакцию, обычно проводят в течение 2-36 ч, предпочтительно 5-24 ч, весьма предпочтительно 5-15 ч, особенно предпочтительно 5-10 ч.

Этап S1 обычно проводят при температуре $120-160^{\circ}\text{C}$, предпочтительно $130-150^{\circ}\text{C}$, особенно предпочтительно $140-150^{\circ}\text{C}$. Весьма предпочтительно этап S1 содержат добавление этиленоксида, а также выборочно незначительного количества других алкиленоксидов к смеси из спирта (III) и щелочного катализатора K1 при температуре $120-160^{\circ}\text{C}$, особенно предпочтительно $140-150^{\circ}\text{C}$.

Предпочтительно добавление этиленоксида, а также выборочно незначительного количества других алкиленоксидов к смеси из спирта (III) и щелочного катализатора K1 проводят при давлении 1-7 бар, предпочтительно 1-6 бар. Чтобы рассчитать условия с учетом техники безопасности, добавление на этапе S1 обычно проводят при давлении $1 \times 10^5-4 \times 10^5$ Па, предпочтительно $1 \times 10^5-3,9 \times 10^5$ Па, особенно предпочтительно $1 \times 10^5-3,1 \times 10^5$ Па или в другом выполнении изобретения при $3 \times 10^5-6 \times 10^5$ Па. Особенно предпочтительно добавление этиленоксида и/или повторную реакцию проводят при вышеназванном давлении.

Предпочтительно этап S1 включает добавление этиленоксида, а также выборочно незначительного количества других алкиленоксидов к смеси из спирта A1 и щелочного катализатора K1 в течение промежутка времени меньше или равного 36 ч, предпочтительно меньше или равного 32 ч, особенно предпочтительно в течение 2-32 ч, весьма предпочтительно в течение 5-15 ч, и при давлении ниже или равном 5×10^5 Па, предпочтительно при $1 \times 10^5-4 \times 10^5$ Па, особенно предпочтительно $1 \times 10^5-3,9 \times 10^5$ Па. Особенно

предпочтительно указанный промежуток времени включает добавление этиленоксида и/или повторную реакцию.

Особенно предпочтительно превращение моноэтиленовоненасыщенного спирта (III) этиленоксидом, а также выборочно незначительным количеством других алкиленоксидов можно проводить при добавлении щелочного катализатора K1, содержащего КОМе (метанолят калия) и/или метанолят натрия (NaОМе) согласно этапу S1 предпочтительного способа одним или несколькими этапами этоксилирования.

Особенно предпочтительным является вышеописанный способ, причем этап S1 включает следующие ступени:

превращение моноэтиленовоненасыщенного спирта (III) щелочным катализатором K1,

превращение смеси из спирта (III) и катализатора K1 частью этиленоксида, а также выборочно незначительным количеством других алкиленоксидов, особенно 10-50 мас.%, весьма предпочтительно 10-30 мас.% общего количества этиленоксида, а также выборочно незначительного количества других алкиленоксидов,

промежуточный этап, включающий фазу покоя и/или понижение давления,

и превращение оставшейся частью этиленоксида, а также выборочно незначительного количества других алкиленоксидов.

Далее предпочтительным является вышеописанный способ, причем этап S1 включает следующие ступени:

превращение моноэтиленовоненасыщенного спирта (III) щелочным катализатором K1,

превращение смеси из спирта (III) и катализатора K1 частью этиленоксида, а также выборочно незначительным количеством других алкиленоксидов, особенно 50-98 мас.%, весьма предпочтительно 80-98 мас.% общего количества этиленоксида, а также выборочно незначительного количества других алкиленоксидов,

этап удаления низкокипящих компонентов с понижением давления до давления ниже 100 мбар, предпочтительно 30-100 мбар и/или повышением температуры обычно до 30-150°C,

превращение полученного продукта этоксилирования щелочным катализатором K1 и превращение оставшейся части этиленоксида смесью из продукта этоксилирования и щелочного катализатора K1.

Щелочной катализатор K1 содержит 10-100 мас.%, предпочтительно 20-90 мас.% КОМе и/или NaОМе. Катализатор K1 кроме КОМе и/или NaОМе может содержать другие щелочные соединения и/или растворитель (особенно C₁-C₆ спирт). Например, могут содержать другое щелочное соединение, выбранное из гидроксидов щелочных металлов, гидроксидов щелочно-земельных металлов, C₂-C₆ алканолатов калия, C₂-C₆ алканолатов натрия (предпочтительно этанолят), алканолатов щелочно-земельных металлов (особенно C₁-C₆ алканолаты, предпочтительно метанолят и/или этанолят). Предпочтительно кроме КОМе и/или NaОМе катализатор K1 содержит по меньшей мере одно другое щелочное соединение, выбранное из гидроксида натрия и гидроксида калия.

В другой предпочтительной форме осуществления щелочной катализатор K1 состоит из КОМе или из раствора КОМе в метаноле (MeOH). Обычно можно применять раствор 20-50 мас.% КОМе в метаноле (MeOH).

В другой предпочтительной форме осуществления щелочной катализатор K1 состоит из NaОМе или из раствора NaОМе в метаноле.

В другой предпочтительной форме осуществления катализатор K1 состоит из смеси КОМе и NaОМе или раствора КОМе и NaОМе в метаноле.

Предпочтительным является добавление катализатора K1 в таком количестве, при котором верхняя граница не превышает 2500 ч./млн (примерно 0,4 мол.%) КОМе относительно применяемого спирта (III), чтобы предотвратить распад моноэтиленовоненасыщенного спирта (III). Предпочтительной является концентрация ионов калия на этапе S1 ниже или равная 0,4 мол.% относительно общего количества применяемого спирта A1, особенно предпочтительно 0,1-0,4 мол.%.

Если добавляют КОМе в таком количестве, что концентрация превышает 0,9 мол.% относительно алкоксилированного спирта (IV) (продукт стадии технологического процесса S1), то КОМе предпочтительно в способе получения макромономеров (B) полностью или частично отделяют перед этапом S2, чтобы сохранить концентрацию ионов калия меньше 0,9 мол.% на стадии технологического процесса S2. Это может происходить при изолировании или выборочной очистке алкоксилированного спирта A2 после этапа S1.

В другой предпочтительной форме осуществления КОМе применяют в таком количестве, чтобы концентрация ионов калия после превращения на этапе S1 была меньше или равная 0,9 мол.% относительно (IV).

Этап S2 предпочтительного способа включает превращение алкоксилированного спирта (IV), по меньшей мере, алкиленоксидом общей формулы (V), как описывалось выше, с добавлением щелочного катализатора K2 к вышеописанному макромономеру (B2) общей формулы $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(R^3O)_a-(R^4O)_b-H$ (II).

Предпочтительно этап S2 содержит сначала превращение алкоксилированного спирта (IV) щелоч-

ным катализатором K2. Для этого обычно в реакторе под давлением смешивают спирт A2 со щелочным катализатором K2. При понижении давления, обычно ниже 100 мбар, предпочтительно 30-100 мбар и/или повышении температуры, обычно до 30-150°C, можно удалить еще присутствующую в смеси воду и/или низкокипящие компоненты. После этого спирт существует в основном в виде соответствующего алкоголята. Затем реакционную смесь обычно обрабатывают инертным газом (например, азотом).

Предпочтительно этап S2 включает добавление по меньшей мере одного алкиленоксида (V) к вышеописанной смеси из спирта (IV) и щелочного катализатора K2. После завершения добавления алкиленоксида (V) можно оставить реакционную смесь для повторной реакции. Добавление, включая выборочное понижение давления, а также включая повторную реакцию, обычно проводят в течение 2-36 ч, предпочтительно 5-30 ч, весьма предпочтительно 10-28 ч, особенно предпочтительно 11-24 ч.

В предпочтительном способе получения концентрация ионов калия во время превращения на этапе S2 ниже или равна 0,9 мол.%, предпочтительно ниже 0,9 мол.%, более предпочтительно 0,01-0,9 мол.%, особенно предпочтительно составляет 0,1-0,6 мол.% относительно применяемого спирта (IV).

В предпочтительной форме осуществления концентрация ионов калия во время превращения на этапе S2 составляет 0,01-0,5 мол.% относительно применяемого спирта (IV).

В особенно предпочтительной форме осуществления концентрация ионов калия во время превращения на этапе S2 ниже или равна 0,9 мол.%, предпочтительно 0,1-0,5 мол.%, относительно применяемого спирта (IV), и превращение на этапе S2 проводят при температуре 120-130°C.

Щелочной катализатор K2 предпочтительно содержит по меньшей мере одно щелочное соединение, выбранное из гидроксидов щелочных металлов, гидроксидов щелочно-земельных металлов, алканолатов щелочных металлов (особенно C₁-C₆ алканолаты, предпочтительно метанолат и/или этанолат), алканолатов щелочно-земельных металлов (особенно C₁-C₆ алканолаты, предпочтительно метанолат и/или этанолат). Предпочтительно катализатор K2 содержит по меньшей мере одно основное соединение натрия, особенно выбранное из NaOH, NaOMe, и NaOEt, особенно предпочтительно NaOMe или NaOH. В качестве катализатора K2 можно использовать смесь названных щелочных соединений, предпочтительно катализатор K2 состоит из названных основных соединений или смесей названных щелочных соединений. Часто применяют водный раствор щелочных соединений. В другой предпочтительной форме осуществления щелочной катализатор K2 состоит из NaOMe или из раствора NaOMe в метаноле (MeOH). Обычно можно применять раствор 20-50 мас.% NaOMe в метаноле (MeOH). Предпочтительно катализатор K2 не содержит KOMe.

Предпочтительно на этапе S2 применяют катализатор K2, содержащий по меньшей мере одно основное соединение натрия, особенно выбранное из NaOH, NaOMe, и NaOEt, причем концентрация ионов натрия во время превращения на этапе S2 составляет 3,5-12 мол.%, предпочтительно 3,5-10 мол.%, особенно предпочтительно 3,5-7 мол.%, наиболее предпочтительно 4-6 мол.% относительно применяемого спирта (IV).

Превращение на этапе S2 проводят при температуре ниже или равной 135°C, предпочтительно ниже или равной 130°C. Предпочтительно превращение на этапе S2 проводят при температуре 60-135°C, более предпочтительно при 100-135°C, особенно предпочтительно при 120-135°C, наиболее предпочтительно при 120-130°C. Этап S2 особенно содержит добавление по меньшей мере одного алкиленоксида (V) к смеси из спирта (IV) и щелочного катализатора K2 при температуре ниже или равной 135°C, предпочтительно ниже или равной 130°C, особенно предпочтительно при температуре 100-135°C, наиболее предпочтительно при 120-130°C.

Предпочтительно этап S2 проводят при давлении 1×10^5 - 6×10^5 Па, предпочтительно 1×10^5 - $3,1 \times 10^5$ Па. В целях соблюдения техники безопасности превращение на этапе S2 предпочтительно проводят при давлении ниже или равном $3,1 \times 10^5$ Па (предпочтительно 1×10^5 - $3,1 \times 10^5$ Па), если сумма всех атомов углерода в остатках R⁶, R⁷, R⁸, и R⁹ составляет 2, или этап проводят при давлении ниже или равном 2,1 бар (предпочтительно 1-2,1 бар), если сумма всех атомов углерода в остатках R⁶, R⁷, R⁸, и R⁹ больше чем 2. Особенно предпочтительно добавление алкиленоксида (V) и/или повторную реакцию проводят при вышеуказанном давлении. В другой предпочтительной форме осуществления этап S2 проводят при давлении 3-6 бар абсол. В другой предпочтительной форме осуществления этап S2 можно проводить при давлении $0,2 \times 10^5$ - $3,1 \times 10^5$ Па.

Предпочтительно этап S2 содержит добавление по меньшей мере одного алкиленоксида (V) к смеси из спирта (IV) и щелочного катализатора K2 при давлении 1×10^5 - $3,1 \times 10^5$ Па.

В форме осуществления сумма всех атомов углерода в остатках R⁶, R⁷, R⁸, и R⁹ составляет 2, и этап S2 включает добавление по меньшей мере одного алкиленоксида (V) к смеси из спирта (IV) и щелочного катализатора K2 при давлении 1×10^5 - $3,1 \times 10^5$ Па.

В другой форме осуществления сумма всех атомов углерода в остатках R⁶, R⁷, R⁸, и R⁹ составляет более 3, предпочтительно 3, и этап S2 включает добавление по меньшей мере одного алкиленоксида (V) к смеси из спирта (IV) и щелочного катализатора K2 при давлении 1×10^5 - $2,1 \times 10^5$ Па.

Особенно предпочтительно этап S2 проводят при давлении 1×10^5 - $3,1 \times 10^5$ Па (предпочтительно при вышеуказанном давлении) и при температуре 120-130°C.

Предпочтительно этап S2 содержит добавление (включая время повторной реакции) по меньшей мере одного алкиленоксида (V) к смеси из спирта (IV) и щелочного катализатора K2 в течение промежутка времени меньше или равного 36 ч, предпочтительно меньше или равного 32 ч, особенно предпочтительно в течение промежутка времени 2-32 ч, наиболее предпочтительно в течение промежутка времени 11-24 ч и при давлении ниже или равном $3,1 \times 10^5$ Па (предпочтительно вышеупомянутое давление).

Этап S3 проводят без последующего добавления щелочного катализатора. Этап S3 проводят при давлении 1×10^5 - 7×10^5 Па, предпочтительно 1×10^5 - 6×10^5 Па, наиболее предпочтительно 3×10^5 - 6×10^5 Па абсол. и при температуре 60-140°C, предпочтительно 120-140°C, особенно предпочтительно 120-135°C. Этоксификация на этапе S3 проводят прежде всего в течение 0,5-7 ч, особенно предпочтительно 1-5 ч, предпочтительно 1-4 ч.

Предпочтительно этап S3 включает добавление этиленоксида к реакционной смеси после этапа S2, содержащей макромономер (B2) общей формулы (II), без последующей переработки и/или понижения давления. После завершения добавления этиленоксида можно оставить реакционную смесь для повторной реакции. Добавление, включая выборочное понижение давления, а также включая повторную реакцию, обычно проводят в течение 0,5-10 ч, особенно предпочтительно 2-10 ч, наиболее предпочтительно 4-8 ч.

Проведение этапа S3 способствует тому, что алкиленоксид (V), который еще присутствует после этапа S2 в реакционной смеси, по меньшей мере, частично вступает в реакцию и таким образом его, по меньшей мере, частично удаляют. Разумеется, можно удалить алкиленоксид (V), который не вступил в реакцию после этапа S2, с помощью понижения давления и/или повышения температуры после этапа S2.

Мономер (C).

Кроме мономеров (A) и (B) водорастворимые сополимеры (P) выборочно могут содержать другие гидрофильные моноэтиленовоненасыщенные мономеры.

В форме осуществления изобретения водорастворимые сополимеры (P) содержат кроме мономеров (A) и (B) по меньшей мере один гидрофильный, анионный моноэтиленовоненасыщенный мономер (C), содержащий по меньшей мере одну кислотную группу или ее соли.

Особенно предпочтительными являются выборочно применяемые гидрофильные мономеры (C), смешиваемые с водой в любой пропорции. Как правило, растворимость мономеров (C) в воде при комнатной температуре должна составлять по меньшей мере 50 г/л, предпочтительно по меньшей мере 150 г/л и весьма предпочтительно по меньшей мере 250 г/л.

Кислотная группа предпочтительно означает по меньшей мере одну кислотную группу, выбранную из группы -COOH, -SO₃H или -PO₃H₂ или их солей. Предпочтительными являются мономеры, содержащие COOH-группы и/или -SO₃H-группы.

Примеры мономеров, содержащих COOH-группы, содержат акриловую, метакриловую, кротоновую, итаконовую, малеиновую или фумаровую кислоту. Предпочтительной является акриловая кислота.

Примеры мономеров, содержащих группы сульфокислот, содержат винилсульфокислоту, аллилсульфокислоту, 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоту, 2-метакриламидо-2-метилпропансульфокислоту, 2-акриламидобутансульфокислоту, 3-акриламидо-3-метил-бутансульфокислоту или 2-акриламидо-2,4,4-триметилпентансульфокислоту. Предпочтительными являются винилсульфокислота, аллилсульфокислота или 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота и особенно предпочтительной является 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота.

Примеры мономеров, содержащих группы фосфоновых кислот, содержат винилфосфоновую, аллилфосфоновую кислоту, N-(мет)акриламидо-алкилфосфоновые или (мет)акрилоилоксиалкилфосфоновую кислоты, предпочтительной является винилфосфоновая кислота.

Разумеется, кислотные группы могут быть полностью или частично нейтрализованными, т.е. они могут присутствовать в виде солей. Особенно подходящие противоионы для кислотных групп содержат ионы щелочных металлов, как Li⁺, Na⁺ или K⁺, а также ионы аммония NH₄⁺ или ионы аммония с органическими остатками.

Примеры ионов аммония с органическими остатками содержат ионы аммония общей формулы [NHR²⁰R²¹R²²]⁺ (VI), причем остатки R²⁰, R²¹ и R²² независимо друг от друга означают H или алифатические и/или ароматические углеводородные остатки с 1-12, предпочтительно 1-6 атомами углерода, причем углеводородные остатки с OH-группами могут быть замещенными и/или не соседние атомы углерода могут быть замещены O или N при условии, что по меньшей мере один из остатков R²⁰, R²¹ и R²² не означает H. Далее могут означать ионы аммония общей формулы [R²⁰R²¹HN-R²³-NHR²⁰R²¹]²⁺ (VII), причем R²⁰ и R²¹ имеют вышеуказанное значение, и R²³ означает алкиленовый остаток с 1-6 атомами углерода, предпочтительно 1,ω-алкиленовый остаток с 2-6 атомами углерода. Примеры ионов аммония с органическими остатками содержат [NH(CH₃)₃]⁺, [NH₂(CH₃)₂]⁺, [NH₃(CH₃)]⁺, [NH(C₂H₅)₃]⁺, [NH₂(C₂H₅)₂]⁺, [NH₃(C₂H₅)]⁺, [NH₃(CH₂CH₂OH)]⁺, [H₃N-CH₂CH₂-NH₃]²⁺ или [H(H₃C)₂N-CH₂CH₂CH₂NH₃]²⁺.

Во время полной или частичной нейтрализации мономеров (C) в ациформе соответствующими основаниями перед полимеризацией могут быть получены соли. Разумеется, мономеры (C) также можно использовать для полимеризации в ациформе и полностью или частично нейтрализовать кислотные

группы в полученном водорастворимом сополимере (P) после полимеризации.

Количество мономера (C), если он присутствует, составляет до 69,99 мас.%, предпочтительно 0,1-69,99 мас.%, особенно предпочтительно 5-64,9 мас.% относительно суммы всех мономеров водорастворимого сополимера (P).

Мономеры (D).

В другой форме осуществления изобретения водорастворимые сополимеры (P) содержат кроме мономеров (A) и (B), а также выборочно мономеров (C) по меньшей мере один гидрофильный, катионный моноэтиленовоненасыщенный мономер (D), содержащий по меньшей мере одну аммониевую группу.

Особенно предпочтительными являются выборочно применяемые гидрофильные мономеры (D), смешиваемые с водой в любой пропорции. Как правило, растворимость мономеров (D) в воде при комнатной температуре должна составлять по меньшей мере 50 г/л, предпочтительно по меньшей мере 150 г/л и весьма предпочтительно по меньшей мере 250 г/л.

Примеры катионных обнаруживающих аммониевые группы мономеров (D) особенно содержат производные аммония N-(ω-(аминоалкил)(мет)-акриламидов или (ω-аминоалкил)(мет)акриловых эфиров.

Особенно предпочтительно мономеры (D), обнаруживающие аммониевые группы, означают соединения общих формул $H_2C=C(R^{10})-CO-NR^{11}-R^{12}-NR^{13}_3{}^+ X^-$ (VIII) и/или $H_2C=C(R^{10})-COO-R^{12}-NR^{13}_3{}^+ X^-$ (IX). При этом R^{10} означает водород или метил, R означает водород или C_1 - C_4 -алкильную группу, предпочтительно водород или метил, и R^{10} особенно предпочтительно означает C_1 - C_4 -алкиленовую группу с нормальной цепью, например 1,2-этиленовую группу $-CH_2-CH_2-$ или 1,3-пропиленовую группу $-CH_2-CH_2-CH_2-$. Остатки R^{13} независимо друг от друга означают C_1 - C_4 -алкильные остатки, предпочтительно метил или группу общей формулы $-R^{14}-SO_3H$, причем R^{14} предпочтительно означает C_1 - C_4 -алкиленовую группу с нормальной цепью или фенильную группу, при условии, что, как правило, не более одного заместителя R^{13} означает заместитель, обнаруживающий группы сульфокислот. Особенно предпочтительно три заместителя R^{13} означают метиловые группы, т.е. мономер содержит группу $-N(CH_3)_3{}^+ X^-$ в вышеупомянутой формуле означает одновалентный анион, например Cl^- . Разумеется, X- также может означать соответствующую долю многовалентного аниона, хотя это не является предпочтительным.

Примеры предпочтительных мономеров (D) общей формулы (VI) или (VII) содержат соли 3-триметиламмоний-пропил(мет)акриламидов или 2-триметиламмонийметил(мет)акрилатов, например соответствующие хлориды, как 3-триметиламмонийпропилакриламидхлорид (DIMAQUAT) и 2-триметиламмонийэтилметакрилатхлорид (MADAME-QUAT).

Количество мономера (D), если он присутствует, составляет до 69,99 мас.%, предпочтительно 0,1-69,99 мас.%, особенно предпочтительно 5-64,9 мас.% относительно суммы всех мономеров водорастворимого сополимера (P).

Мономеры (E).

Кроме того, водорастворимые сополимеры (P) могут содержать еще другие, отличные от мономеров (A), (B), (C) и (D) моноэтиленовоненасыщенные мономеры (E), предпочтительно гидрофильные мономеры (E). Особенно предпочтительными являются выборочно применяемые гидрофильные мономеры (E), смешиваемые с водой в любой пропорции.

Как правило, растворимость мономеров (E) в воде при комнатной температуре должна составлять по меньшей мере 25 г/л, предпочтительно по меньшей мере 50 г/л и весьма предпочтительно по меньшей мере 100 г/л.

Примеры таких моноэтиленовоненасыщенных мономеров включают мономеры, содержащие гидроксигруппы и/или группы эфиров, как например, гидроксипропил(мет)акрилат, гидроксипропил(мет)акрилат, аллиловый спирт, гидроксипропилэтиловый эфир, гидроксипропилпропиловый эфир, гидроксипропилбутиловый эфир или соединения формулы $H_2C=C(R^{15})-COO-(-CH_2-CH(R^{16})-O)_b-R^{17}$ (X) или $H_2C=C(R^{15})-O-(-CH_2-CH(R^{16})-O)_b-R^{17}$ (XI), причем R^{15} означает H или метил, и b означает число 2-200, предпочтительно 2-100. Остатки R^{16} независимо друг от друга означают водород, метил или этил, предпочтительно водород или метил при условии, что по меньшей мере 50 мол.% остатков R^{13} означают водород, предпочтительно по меньшей мере 75 мол.% остатков R^{16} означают водород, особенно предпочтительно по меньшей мере 90 мол.% и наиболее предпочтительно все означают водород. Остаток R^{17} означает водород, метил или этил, предпочтительно водород или метил. Другие примеры мономеров (E) содержат производные N-винила, как например, N-винилформамид, N-винилацетамид, N-винилпирролидон или N-винилкапролактam, а также сложный виниловый эфир, как например, винилформиат или винилацетат.

Производные N-винила после полимеризации могут быть гидролизваны с образованием единиц виниламина, сложный виниловый эфир - с образованием единиц винилового спирта.

Если они вообще присутствуют, то количество таких других мономеров (E) не должно превышать 15 мас.%, предпочтительно 10 мас.%, особенно предпочтительно 5 мас.% относительно суммы всех мономеров и наиболее предпочтительно другие мономеры (E) не должны присутствовать.

Получение сополимеров (P).

Сополимеры согласно изобретению могут быть получены методами, принципиально знакомыми

специалисту, с помощью радикальной полимеризации мономеров (А), (В), а также выборочно (С), (D) и (Е) в водном растворе, например, с помощью полимеризации в растворе, полимеризации гелем или обратной эмульсионной полимеризации. Названные технологии полимеризации принципиально известны специалисту.

Для полимеризации можно применять водные растворы или мономеры вместе с подходящим инициатором для радикальной полимеризации и полимеризовать. Полимеризация может проходить термически и/или фотохимически. Разумеется, для полимеризации можно использовать еще другие добавки и вспомогательные средства, например активаторы или комплексообразователи.

В предпочтительной форме осуществления изобретению получают применяемые сополимеры в присутствии по меньшей мере одного не полимеризуемого поверхностно-активного соединения (Т). Не полимеризуемое поверхностно-активное соединение (Т) предпочтительно означает по меньшей мере одно неионное ПАВ, но также подходят анионные и катионные ПАВ, если они не участвуют в полимеризации. В частности, речь может идти о ПАВах, предпочтительно неионных ПАВах общей формулы $R^{18}-Y$, причем R^{18} означает углеводородный остаток с 8-32, предпочтительно 10-20 и особенно предпочтительно 12-18 атомами углерода, и Y означает гидрофильную группу, предпочтительно неионную гидрофильную группу, особенно предпочтительно полиалкоксигруппу.

Неионное ПАВ предпочтительно означает этоксилированный длинноцепной алифатический спирт, который может выборочно содержать ароматические компоненты. В качестве примеров должны быть названы C_{12} - C_{14} -этоксилаты жирных спиртов, C_{16} - C_{18} -этоксилаты жирных спиртов, C_{13} -этоксилаты оксоспирта, C_{10} -этоксилаты оксоспирта, C_{13} - C_{15} -этоксилаты оксоспирта, C_{10} -этоксилаты спиртов Гербе и алкилфенолэтоксилаты. Особенно хорошо зарекомендовали себя соединения с 5-20 этиленоксиединицами, предпочтительно 8-18 этиленоксиединицами. Также выборочно еще может присутствовать небольшое количество высших этиленоксиединиц, особенно пропиленокси- и/или бутиленоксиединиц, причем количество этиленоксиединиц, как правило, должно составлять по меньшей мере 80 мол.% относительно всех алкиленоксиединиц.

Особенно подходят ПАВы, выбранные из группы этоксилированных алкилфенолов, этоксилированных насыщенных изо- C_{13} -спиртов и/или этоксилированных C_{10} -спиртов Гербе, причем в алкоксиостатках соответственно должны присутствовать 5-20 этиленоксиединиц, предпочтительно 8-18 этиленоксиединиц.

Добавление не полимеризуемых поверхностно-активных соединений (Т) во время полимеризации приводит к значительному улучшению технологических качеств сополимера (Р) при полимерном заводнении. Особенно усиливается загущающее действие и, кроме того, сокращается содержание геля в сополимере. По всей вероятности этот эффект можно объяснить следующим образом, не основывая на этом изобретение. При полимеризации без присутствия ПАВ макромономеры (В) образуют в водной реакционной среде мицеллы. Во время полимеризации это приводит к тому, что гидрофобно-ассоциативные зоны встраиваются блоками в полимер. Если при получении сополимеров присутствует дополнительное поверхностно-активное соединение, то образуются смешанные мицеллы. Эти смешанные мицеллы содержат полимеризуемые и не полимеризуемые компоненты. Тогда, вследствие этого макромономеры (В) встраиваются в более короткие блоки. Одновременно увеличивается количество этих более коротких блоков на полимерную цепь. Таким образом, структура сополимеров, полученных в присутствии ПАВ, отличается от структуры сополимеров, полученных без присутствия ПАВ.

Не полимеризуемые поверхностно-активные соединения (Т), как правило, можно применять в количестве 0,1-5 мас.% относительно количества всех применяемых мономеров. Весовое соотношение применяемых не полимеризуемых поверхностно-активных соединений (Т) к мономерам (В) составляет, как правило, 4:1-1:4, предпочтительно 2:1-1:2, особенно предпочтительно 1,5:1-1:1,5 и, например, приблизительно 1:1.

В предпочтительной форме осуществления радикальную полимеризацию производят с помощью полимеризации в геле, предпочтительно с помощью адиабатической полимеризации в геле в водной фазе.

Для полимеризации в геле сначала подготавливают раствор, содержащий мономеры (А), (В), а также выборочно (С), (D) и/или (Е), а также воду или водную смесь растворителей. Подходящие водные смеси растворителя содержат воду, а также поддающиеся смешению с водой органические растворители, причем количество воды, как правило, составляет по меньшей мере 60 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 85 мас.% и особенно предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%. В форме осуществления изобретения применяют только воду в качестве растворителя. Следует назвать такие смешиваемые с водой растворители и особенно спирты, как метанол, этанол или пропанол. Концентрация всех мономеров вместе составляет, как правило, 10-60 мас.%, предпочтительно 20-50 мас.%, например, 25-45 мас.% относительно водного раствора мономеров.

Кислые мономеры могут быть полностью или частично нейтрализованы перед полимеризацией. Для этого можно использовать, например, гидроксиды щелочных металлов или также аммиак или амины. Особенно полимеризацию необходимо проводить при значении pH 5-7,5, предпочтительно 5-7 и, например, при значении pH 6. Далее водный раствор мономеров может содержать различные добавки,

например антивспениватели или комплексообразователи.

Для проведения полимеризации гелем водный раствор мономеров охлаждают до температуры ниже $+10^{\circ}\text{C}$, предпочтительно до $-5 - +5^{\circ}\text{C}$. Смесь инертизируют перед, во время или после охлаждения. После охлаждения добавляют по меньшей мере один растворимый в растворе мономеров инициатор для радикальной полимеризации. Инициаторы могут быть предпочтительно растворимыми в воде, в мономерном растворе также могут растворяться инициаторы, которые плохо растворяются в воде. Они могут являться и термическими инициаторами, и фотоинициаторами.

В форме осуществления полимеризацию начинают при температуре ниже $+10^{\circ}\text{C}$ с применением термических инициаторов полимеризации. Для этого применяют термические инициаторы полимеризации, которые могут начинать полимеризацию уже при таких низких температурах. Соответствующие инициаторы полимеризации известны специалисту. Примеры включают окислительно-восстановительные инициаторы или азоинициаторы с соответствующей низкой температурой 10 ч-периода полураспада. Полимеризация начинается благодаря добавляемым инициаторам полимеризации медленно при низких температурах. Благодаря выделяемому теплу реакции нагревается смесь и ускоряется полимеризация. Температура смеси поднимается, как правило, до $80-90^{\circ}\text{C}$. Во время полимеризации получают, как правило, твердый полимерный гель.

В другой форме осуществления полимеризации в геле можно проводить реакцию со смесью из системы окислительно-восстановительных инициаторов, а также по меньшей мере одного термического инициатора, который сразу же распадается при более высоких температурах. Также может означать, например, водорастворимый азоинициатор, который распадается при температуре $40-70^{\circ}\text{C}$. Полимеризацию начинают при названных низких температурах, ниже $+10^{\circ}\text{C}$, предпочтительно $-5-+5^{\circ}\text{C}$ с помощью системы окислительно-восстановительных инициаторов. Благодаря высвобождаемому теплу реакции смесь нагревается, и вследствие этого также сначала при более высоких температурах в радикалах начинает распадаться инициатор.

В другой форме осуществления можно проводить полимеризацию с применением комбинации фотохимического инициатора с термическим инициатором. При этом фотохимическую полимеризацию начинают при низких температурах, и высвобождаемое тепло реакции наконец дополнительно растворяет термические инициаторы.

Полимеризацию гелем осуществляют, как правило, без перемешивания. Предпочтительно ее можно проводить партиями, например, в трубчатом реакторе, как описано в GB 1054028. Особенно предпочтительно для этого можно использовать конические реакторы, как например, описывают US 5633329 или US 7619046 B2.

Фиг. 8 показывает конический реактор, который можно использовать для проведения гелевой полимеризации. При этом он означает вертикальный трубчатый реактор (1) с диаметром D_1 , который на нижнем конце имеет коническое сужение (2), причем диаметр на конце конического сужения составляет D_2 . Соотношение D_1/D_2 составляет, как правило, $2:1-25:1$, предпочтительно $2:1-20:1$ и, например, $3:1-10:1$. Угол между стенкой в цилиндрической части (1) и стенкой в области конического сужения (2) составляет больше 120° и меньше 180° , особенно $135-175^{\circ}$, предпочтительно $150-175^{\circ}$ и, например, $155-170^{\circ}$. Соотношение высоты к диаметру D_1 цилиндрической части (1) реактора может составлять $4-40$. Внутренний объем реактора выбирается специалистом в зависимости от желаемой производственной мощности и может составлять $1-100\text{ м}^3$, например $5-50\text{ м}^3$, не ограничивая при этом изобретение.

Внутренняя поверхность реактора предпочтительно снабжена покрытием для уменьшения прилипания реакционной смеси к стенке реактора, например тефлоновым покрытием. Реактор может быть выборочно окружен кожухом для охлаждения или нагрева реакционной смеси.

В нижнем конце реактор содержит блокирующее устройство (3). Далее реактор имеет по меньшей мере одно подающее устройство (4). Через это подающее устройство (4) можно подавать водные растворы мономеров, и/или газы, и/или другие компоненты в реактор. Особенно предпочтительно газы означают инертные газы, как азот, аргон или CO_2 . Инертными газами можно промывать реактор для инертизации. Также, разумеется, могут присутствовать разные подающие устройства для различных компонентов, например отдельные подающие устройства для водных реакционных растворов, а также газов. По меньшей мере одно подающее устройство (4) может быть предпочтительно вмонтировано на верхней стороне реактора или сбоку в верхней части реактора, но также, разумеется, возможно и другое расположение.

Разумеется, реактор может иметь и другие детали конструкции, например подающие устройства, например, для сжатого воздуха или растворителя, или разгрузочные приспособления для геля, как например, расположенные в реакторе движущиеся пуансоны, как например, описанные в GB 1054028.

Фиг. 9 показывает полностью конический реактор. Он может иметь строение, схожее с только что описанным частично коническим реактором, но он не содержит цилиндрической части, причем диаметр в верхнем конце конического реактора составляет d_1 и в нижнем конце - d_2 . Соотношение d_1/d_2 составляет, как правило, $1,1:1-25:1$, особенно $2:1-25:1$, предпочтительно $2:1-10:1$ и, например, $3:1-10:1$. Угол между верхним диаметром d_1 и стенкой реактора составляет больше 45° и меньше 90° , предпочтительно $60-89^{\circ}$, например $70-88^{\circ}$. В остальном следует обратить внимание на предыдущее описание.

Гелевую полимеризацию в полностью или частично коническом реакторе можно предпочтительно проводить в адиабатических условиях или, по меньшей мере, в основном в адиабатических условиях. В этих условиях у реактора нет охлаждения или нагревания. Для специалиста очевидно, что, разумеется, в зависимости от внутренней температуры реактора или температуры окружающей среды определенное количество тепла может выходить или поступать через стенку реактора, но при увеличении размеров реактора это играет лишь незначительную роль.

Для полимеризации смешивают вышеописанную водную смесь мономеров в подходящем расположенном за пределами конического реактора смесителе и охлаждающем устройстве и охлаждают до температуры ниже $+10^{\circ}\text{C}$, предпочтительно ниже $-5 - +5^{\circ}\text{C}$. Это можно проводить, например, в смесительном чане, который охлаждают подходящим способом, например с помощью циркуляционной системы охлаждения. После охлаждения мономерной смеси можно уже добавлять инициаторы, которые при низких температурах еще не образуют радикалов, например по меньшей мере один из описанных выше азонициаторов, которые начинают полимеризацию только при $40-70^{\circ}\text{C}$. Добавление таких инициаторов также можно начать позже.

Затем охлажденная смесь поступает через подающее устройство (4) или другое подающее устройство в полностью или частично конический реактор. Перед и/или во время заполнения реактор необходимо промыть инертным газом.

Для полимеризации раствор мономеров, как правило, инертизируют, т.е. освобождают от возможного присутствующего кислорода. Это можно проводить, например, с помощью промывания раствора мономеров таким инертным газом, как азот, аргон или диоксид углерода. Это промывание можно проводить уже во время смешивания и охлаждения водного раствора мономеров в отдельном приспособлении для инертизации, например в устройстве, описанном в WO 03/066190 A1, или в самом реакторе. Предпочтительно инертизацию проводят перед реактором.

Инициаторы полимеризации, которые могут запускать полимеризацию уже при низких температурах, растворяют отдельно и добавляют к водному раствору мономеров непосредственно сразу перед полимеризацией. Например, это можно проводить, например, во время нагнетания раствора инициаторов в реактор во время его заполнения водным раствором мономеров или предпочтительно в подающее устройство (4) или в устройство, которое связывает смеситель и охлаждающее устройство с реактором. Для полного смешивания раствора инициаторов с водным раствором мономеров можно объединять подходящие смесители, особенно статические смесители для подачи мономеров. Разумеется, к раствору мономеров можно добавлять таким образом все инициаторы.

Благодаря добавленным инициаторам полимеризации полимеризацию начинают при температуре ниже $+10^{\circ}\text{C}$. С помощью высвобождаемой теплоты реакции смесь нагревается и ускоряется полимеризация. Температура смеси поднимается, как правило, до $80-90^{\circ}\text{C}$. Во время полимеризации получают, как правило, твердый полимерный гель.

Для извлечения полимерного геля из реактора открывают блокирующее устройство (3). Как правило, полученный полимерный гель твердый и не вытекает из реактора без использования дополнительных мероприятий. Если используемый реактор имеет механические вспомогательные средства, как например, расположенный в реакторедвигающийся пуансон, как описывает GB 1054028, то полимерный гель можно выдавливать с помощью такого вспомогательного средства.

Предпочтительно проводить выдавливание полимерного геля из полностью или частично конического реактора с использованием газов. Для этого через подающее приспособление (4) или другое приспособление на голове трубчатого реактора нагнетают газ. Для этого можно использовать все газы, которые не могут реагировать с полимерным гелем. Предпочтительно для этого можно нагнетать такие инертные газы, как азот, диоксид углерода или аргон через подающее приспособление (4), если это подающее приспособление уже присутствует. Также можно использовать другие газы, как например, сжатый воздух. Также альтернативно можно нагнетать через голову реактора инертную жидкость, особенно осадитель полимера. Подходящее давление газа или жидкости выбирает специалист и оно может составлять, например, $2 \times 10^5 - 65 \times 10^5$ Па, особенно $4 \times 10^5 - 25 \times 10^5$ Па. Особенно его выбирают таким образом, чтобы полимерный гель можно было равномерно выносить из реактора.

Полученный полимерный гель предпочтительно измельчают и высушивают. Высушивание необходимо проводить при температуре ниже 100°C . Для того чтобы избежать склеивания, на этом этапе можно использовать подходящее разделительное средство. Получают гидрофобно-ассоциативный сополимер в виде гранулята или порошка.

Так как полученный полимерный порошок или гранулят применяют, как правило, в виде водного раствора, то полимер необходимо растворять на месте применения водой. При использовании описанных высокомолекулярных полимеров можно получить нежелательное комкование. Для того чтобы этого избежать, к полимерам согласно изобретению можно уже при синтезе добавлять вспомогательное средство, которое ускоряет или улучшает растворение высушенного полимера в воде. Это вспомогательное средство может означать, например, мочевины.

Полимеризацию в геле также можно проводить непрерывно. Кроме того, можно применять, например, оборудование для полимеризации, которое имеет ленточный транспортер для приема полимеризуе-

мой смеси. Ленточный транспортер может быть оборудован устройством для нагревания и/или облучения ультрафиолетовым излучением. После этого смесь наливают с помощью подходящего устройства на конец ленты, во время движения транспортера в направлении ленты смесь полимеризуется, и с другого конца ленты можно снимать твердый гель.

Полученные сополимеры, как правило, обнаруживают среднемассовую молекулярную массу M_w 1×10^6 - 30×10^6 г/моль, предпочтительно 6×10^6 - 25×10^6 г/моль и, например, 8×10^6 - 20×10^6 г/моль.

Предпочтительные сополимеры (P).

В предпочтительном варианте осуществления изобретения водные сополимеры содержат:

30-99,99 мас.%, предпочтительно 35-99,9 мас.%, особенно предпочтительно 45-99,5 мас.% по меньшей мере одного мономера (A),

0,01-15 мас.%, предпочтительно 0,1-15 мас.%, особенно предпочтительно 0,5-8 мас.% по меньшей мере одного мономера (B),

0-69,99 мас.%, предпочтительно 0-64,9 мас.%, особенно предпочтительно 0-54,5 мас.% по меньшей мере одного мономера (C),

0-69,99 мас.%, предпочтительно 0-64,9 мас.%, особенно предпочтительно 54,5 мас.% по меньшей мере одного мономера (D), а также

0-15 мас.%, предпочтительно 0-10 мас.%, особенно предпочтительно 0-5 мас.% по меньшей мере одного мономера (E),

соответственно относительно общего количества всех мономеров при условии, что общее количество мономеров (A)-(E) составляет 100 мас.%.

Говоря другими словами, кроме мономеров (A), (B) в также выборочно (C), (D) и (E) не присутствует других мономеров. Предпочтительно в этой форме осуществления не содержатся мономеры (E).

Мономеры (A)-(E), включая предпочтительные мономеры (A)-(E), уже описаны.

В другой предпочтительной форме осуществления изобретения сополимер (P) означает сополимер, выбранный из группы сополимера (P1), сополимера (P2), сополимера (P3) и сополимера (P4), предпочтительно означает сополимер, выбранный из группы сополимера (P1), (P2) и (P3). Соплимеры (P1), (P2), (P3) и (P4) описаны ниже.

Сополимер (P1).

В предпочтительной форме осуществления изобретения водорастворимый сополимер (P) означает водорастворимый сополимер (P1).

Сополимеры (P1) в качестве мономера (A) содержат (мет)акриламид, предпочтительно акриламид.

Водорастворимые сополимеры (P1) в качестве макромономеров (B) содержат уже описанную смесь макромономеров (B1) и (B2), причем молярная доля макромономеров (B1) составляет особенно 0,3-0,95, предпочтительно 0,45-0,9, особенно предпочтительно 0,5-0,9 и, например, 0,5-0,8 относительно суммы (B1) и (B2).

Далее в сополимере (P1) в формулах (I) и (II) макромономеров (B1) и (B2) остатки и индексы имеют следующее значение:

R^1 - H или метил,

R^2 - двухвалентная связанная группа $-OR^{35}$ -, причем R^{35} означает линейную 1,ω-алкиленовую группу с 1-6, предпочтительно 3-6 и особенно предпочтительно 4 атомами углерода,

R^3 - этиленовые группы $-CH_2CH_2-$,

R^4 - независимо друг от друга алкиленовые группы $-CR^6(R^7)-CR^8(R^9)-$, причем сумма атомов углерода R^6 , R^7 , R^8 и R^9 соответственно составляет 2, и причем по меньшей мере 70 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 80 мол.% и особенно предпочтительно по меньшей мере 95 мол.% единиц $-CR^6(R^7)CR^8(R^9)-$, R^6 , R^7 и R^8 означают H, и R^9 означает этил,

R^5 - этиленовая группа $-CH_2CH_2-$,

a - число от 20 до 28, предпочтительно от 23 до 26,

b - число от 10 до 25, предпочтительно от 14 до 23, особенно предпочтительно от 14 до 20, наиболее предпочтительно от 14 до 18,

c - число от 0 до 2, предпочтительно от 0 до 1,5, и

d - число от 1,5 до 10, предпочтительно от 1,5 до 5.

Далее сополимеры (P1) кроме мономеров (A) и (B) содержат по меньшей мере один имеющий $-SO_3H$ группы или их соли мономер (C).

Примеры подобных мономеров уже были названы.

Предпочтительными являются винилсульфовая, аллилсульфовая кислоты или 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота, и особенно предпочтительно мономер (C) означает 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоту.

В сополимерах (P1) количество мономера (A) составляет, как правило, 40-60 мас.%, предпочтительно 45-55 мас.%, количество мономера (B) 0,1-5 мас.%, предпочтительно 0,5-3 мас.% и, например, 0,8-2,5 мас.%, и количество мономера (C) 40-60 мас.%, предпочтительно 45-55 мас.% соответственно относительно суммы всех мономеров водорастворимого сополимера (P1). Предпочтительно общее коли-

чество мономеров (А), (В) и (С) в водорастворимом сополимере (Р1) составляет 100 мас. %.

Сополимеры (Р1), как правило, имеют среднемассовую молекулярную массу M_w 1×10^6 - 30×10^6 г/моль, предпочтительно 2×10^6 - 16×10^6 г/моль.

Сополимер (Р2).

В другой предпочтительной форме осуществления изобретения сополимер (Р) означает сополимер (Р2).

Сополимеры (Р2) в качестве мономера (А) содержат (мет)акриламид, предпочтительно акриламид.

Водорастворимые сополимеры (Р2) в качестве макромономеров (В) содержат уже описанную смесь макромономеров (В1) и (В2), причем молярная доля макромономеров (В1) составляет особенно 0,3-0,95, предпочтительно 0,45-0,9, особенно предпочтительно 0,5-0,9 и, например, 0,5-0,8 относительно суммы (В1) и (В2).

Далее в сополимере (Р2) в формулах (I) и (II) макромономеров (В1) и (В2) остатки и индексы имеют значения, уже описанные для сополимера (Р1), включая описанные предпочтительные значения.

Далее сополимеры (Р2) кроме мономеров (А) и (В) содержат по меньшей мере один имеющий СООН-группы или их соли мономер (С).

Примеры таких мономеров уже были названы, и они содержат акриловую, метакриловую, кротоновую, итаконовую, малеиновую или фумаровую кислоту. Предпочтительной является (мет)акриловая кислота, особенно предпочтительной - акриловая кислота.

В сополимерах (Р2) количество мономера (А) составляет, как правило, 50-85 мас. %, предпочтительно 55-80 мас. %, количество мономера (В) 0,1-10 мас. %, предпочтительно 0,5-8 мас. % и, например, 0,8-5 мас. %, и количество мономера (С) 5-45 мас. %, предпочтительно 10-40 мас. % и, например, 15-30 мас. % соответственно относительно суммы всех мономеров водорастворимого сополимера (Р2). Предпочтительно общее количество мономеров (А), (В) и (С) в водорастворимом сополимере (Р2) составляет 100 мас. %.

Сополимеры (Р2), как правило, имеют среднемассовую молекулярную массу M_w 1×10^6 - 30×10^6 г/моль, предпочтительно 4×10^6 - 22×10^6 г/моль.

Сополимер (Р3).

В другой предпочтительной форме осуществления изобретения сополимер (Р) означает сополимер (Р3).

Сополимеры (Р3) в качестве мономера (А) содержат (мет)акриламид, предпочтительно акриламид.

Водорастворимые сополимеры (Р3) в качестве макромономеров (В) содержат уже описанную смесь макромономеров (В1) и (В2), причем молярная доля макромономеров (В1) составляет особенно 0,3-0,95, предпочтительно 0,45-0,9, особенно предпочтительно 0,5-0,9 и, например, 0,5-0,8 относительно суммы (В1) и (В2).

Далее в сополимере (Р3) в формулах (I) и (II) макромономеров (В1) и (В2) остатки и индексы имеют значения, уже описанные для сополимера (Р1), включая описанные предпочтительные значения.

Далее сополимеры (Р3) кроме мономеров (А) и (В) содержат по меньшей мере два мономера (С), а именно, по меньшей мере, мономер (С1), имеющий СООН-группы или их соли, а также по меньшей мере один мономер (С2), имеющий SO_3H -группы или их соли.

Примеры мономеров (С1) уже были названы, и они содержат акриловую, метакриловую, кротоновую, итаконовую, малеиновую или фумаровую кислоту. Предпочтительной является (мет)акриловая кислота, особенно предпочтительной - акриловая кислота.

Примеры мономеров (С2) уже были названы. Предпочтительными являются винилсульфоновая, аллилсульфоновая кислоты или 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота, и особенно предпочтительно мономер (С2) означает 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоту.

В сополимерах (Р3) количество мономера (А) составляет, как правило, 30-85 мас. %, предпочтительно 40-80 мас. %, количество мономера (В) 0,5-10 мас. %, предпочтительно 0,8-5 мас. %, количество мономера (С1) 5-40 мас. %, предпочтительно 5-30 мас. % и количество мономера (С2) 5-40 мас. %, предпочтительно 5-30 мас. % соответственно относительно суммы всех мономеров водорастворимого сополимера (Р). Предпочтительно общее количество мономеров (А), (В) и (С) в водорастворимом сополимере (Р2) составляет 100 мас. %.

Сополимеры (Р3), как правило, имеют среднемассовую молекулярную массу M_w 1×10^6 - 30×10^6 г/моль, предпочтительно 2×10^6 - 20×10^6 г/моль.

Сополимер (Р4).

В другой предпочтительной форме осуществления изобретения сополимер (Р) означает сополимер (Р4).

Сополимеры (Р4) в качестве мономера (А) содержат (мет)акриламид, предпочтительно акриламид.

Водорастворимые сополимеры (Р4) в качестве макромономеров (В) содержат уже описанную смесь макромономеров (В1) и (В2), причем молярная доля макромономеров (В1) составляет особенно 0,3-0,95, предпочтительно 0,45-0,9, особенно предпочтительно 0,5-0,9 и, например, 0,5-0,8 относительно суммы (В1) и (В2).

Далее в сополимере (P4) в формулах (I) и (II) макромономеров (B1) и (B2) остатки и индексы имеют значения, уже описанные для сополимера (P1), включая описанные предпочтительные значения.

Сополимеры (P4) в основном содержат только мономеры (A) и (B). При этом могут присутствовать другие мономеры в незначительных количествах, особенно другие мономеры, выбранные из группы мономеров (C), мономеров (D), а также мономеров (E). В форме осуществления сополимеры P4 состоят из мономеров (A) и (B).

В сополимерах (P4) количество мономера (A) составляет, как правило, 80-99,9 мас.%, предпочтительно 90-99,5 мас.%, например, 97-99,5 мас.%, количество мономера (B) 0,1-5 мас.%, предпочтительно 0,5-3 мас.% соответственно относительно суммы всех мономеров водорастворимого сополимера (P4). Предпочтительно общее количество мономеров (A) и (B) в водорастворимом сополимере (P4) составляет 100 мас.%.

Сополимер (P4) имеет, как правило, среднемассовую молекулярную массу $MW\ 1 \times 10^6 - 30 \times 10^6$ г/моль.

Способы добычи нефти.

Для выполнения способа согласно изобретению в нефтяное месторождение проводят по меньшей мере одну эксплуатационную скважину и по меньшей мере одну нагнетательную скважину. Как правило, месторождение снабжено несколькими нагнетательными скважинами и несколькими эксплуатационными скважинами. Через, по меньшей мере, нагнетательную скважину в нефтяное месторождение нагнетают водную композицию описанного водорастворимого сополимера (P), и из месторождения, по меньшей мере, из эксплуатационной скважины извлекают нефть. Благодаря давлению, возникшему вследствие нагнетаемой водной композиции, так называемое "полимерное заводнение", нефть течет в направлении эксплуатационной скважины и продвигается по ней. Разумеется, под понятием "нефть" в этом контексте подразумевают не только нефть без сдвига фаз, а понятие также включает обычные эмульсии "сырая нефть-вода".

Температура нефтяного месторождения в способе согласно изобретению составляет 20-120°C, особенно 35-120°C, предпочтительно 40-100°C, особенно предпочтительно 45-90°C и, например, 50-80°C.

Для специалиста очевидно, что месторождение также может обнаруживать определенное распределение температур. Названная температура месторождения касается зоны месторождения между нагнетательной и эксплуатационной скважинами, которую охватывает полимерное заводнение. Способы определения распределения температур нефтяного месторождения принципиально известны специалисту. Температурное распределение, как правило, определяют на основании измерений температуры в определенных местах формации в комбинации с моделирующими расчетами, причем при моделирующих расчетах также учитывают количество тепла, введенного в формацию, а также количество тепла, выведенного из формации.

Способ согласно изобретению можно особенно применять в нефтяных месторождениях со средней пористостью 10 мД ($9,87 \times 10^{-15}\text{ м}^2$)-4 Д ($3,95 \times 10^{-12}\text{ м}^2$), предпочтительно 100 мД ($9,87 \times 10^{-14}\text{ м}^2$)-2 Д ($1,97 \times 10^{-12}\text{ м}^2$) и особенно предпочтительно 200 мД ($1,97 \times 10^{-13}\text{ м}^2$)-1 Д ($9,87 \times 10^{-13}\text{ м}^2$). Проницаемость нефтяной формации указывается специалистом в единицах "дарси" (сокращенно "Д" или "мД" для "миллидарси", $1\text{ D} = 9,86923 \times 10^{-13}\text{ м}^2$) и может определяться из скорости течения фазы в нефтяной формации в зависимости от разности давлений. Скорость течения можно определить во время испытаний по заводнению с применением стержней с помощью кернов, извлеченных из формации. Подробности этого находятся, например, в K. Weggen, G. Pusch, H. Rischmüller в "Oil and Gas", с. 37 и след., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Online-Ausgabe, Wiley-VCH, Weinheim 2010. Для специалиста очевидно, что проницаемость в нефтяном месторождении не должна быть неоднородной, а должна обнаруживать определенное распределение, и соответственно этому данные о проницаемости нефтяного месторождения означают среднюю проницаемость.

Для выполнения способа применяют водную композицию, которая кроме воды содержит, по меньшей мере, описанный сополимер (P). Разумеется, также можно применять смеси различных гидрофобно-ассоциативных сополимеров.

Композицию можно изготавливать как в пресной воде, так и в воде, содержащей соли. Разумеется, соли могут означать смеси различных солей. Например, для приготовления водной композиции можно использовать морскую воду или откаченную пластовую воду, которую снова используют таким способом. На транспортирующих платформах в море, как правило, изготавливают композицию в морской воде. На транспортирующих устройствах на суше полимер можно сначала предпочтительно растворить в пресной воде, и полученный раствор разбавить пластовой водой до желаемой применяемой концентрации.

Соли особенно могут означать соли щелочных, а также щелочно-земельных металлов. Примеры типичных катионов содержат Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} , и примеры типичных анионов содержат хлорид, бромид, гидрокарбонат, сульфат или борат.

Если композиция содержит соли, то, как правило, по меньшей мере присутствует один или несколько ионов щелочных металлов, особенно, по меньшей мере, Na^+ . Наряду с этим также могут присут-

ствовать ионы щелочно-земельных металлов, причем весовое отношение ионы щелочных металлов/ионы щелочно-земельных металлов, как правило, составляет ≥ 2 , предпочтительно ≥ 3 . В качестве анионов, как правило, применяют по меньшей мере один или несколько галогенид-ионов, особенно предпочтительно, по меньшей мере, Cl^- . Как правило, количество Cl^- составляет по меньшей мере 50 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 80 мас.% относительно суммы всех анионов.

Общее количество всех солей в водной композиции может составлять до 350000 ч./млн (весовых долей) относительно суммы всех компонентов композиции, например 2000-350000 ч./млн, особенно предпочтительно 5000-250000 ч./млн. Если для приготовления композиции используют морскую воду, то содержание соли может составлять 2000-40000 ч./млн, и если используют пластовую воду, то содержание соли может составлять 100000-250000 ч./млн, например 100000-200000 ч./млн. Количество ионов щелочно-земельных металлов может предпочтительно составлять 1000-53000 ч./млн.

Разумеется, водная композиция может содержать и другие компоненты. Примеры других компонентов включают биоциды, стабилизаторы, акцепторы свободных радикалов, ингибиторы, ПАВы, ко-сольвенты, основания или комплексообразователи.

ПАВы и/или основания можно применять, например, для усиления обезжиривающего эффекта сополимеров (Р). Примеры предпочтительных ПАВ названы ниже. ПАВы также можно применять для повышения вязкости применяемого полимера. Например, можно применять ПАВы, опубликованные в WO 2012/069438 A1.

Добавки можно применять, например, для предотвращения нежелательных побочных эффектов, например для предотвращения нежелательного выпадения в осадок солей, или для стабилизации применяемого сополимера (Р). Нагнетаемые в формацию при полимерном заводнении полимерные композиции очень медленно устремляются в направлении эксплуатационной скважины, т.е. они долгое время находятся в условиях формации. Следствием распада полимера является снижение вязкости. Это или нужно исправлять с помощью использования большего количества полимеров, или нужно смириться с тем, что ухудшается эффективность способа. В любом случае ухудшается рентабельность способа. За распад полимера может отвечать множество механизмов. С помощью подходящих добавок можно предотвратить деструкцию полимера в зависимости от условий или, по меньшей мере, замедлить ее.

В форме осуществления изобретения применяемая водная композиция содержит по меньшей мере один акцептор кислорода. Акцепторы кислорода реагируют с кислородом, который может в зависимости от ситуации присутствовать в водной композиции, и препятствуют воздействию кислорода на полимер. Примеры акцепторов кислорода включают сульфиты, как например, Na_2SO_3 , бисульфиты или дитиониты.

В другой форме осуществления изобретения применяемая водная композиция содержит по меньшей мере один акцептор свободных радикалов. Акцепторы свободных радикалов можно применять для противодействия деструкции полимера радикалами. Такие соединения могут образовывать с радикалами стабильные соединения. Акцепторы свободных радикалов принципиально известны специалисту. Например, могут означать стабилизаторы, выбранные из группы серосодержащих соединений, стерически препятствующие аминам, N-оксиды, нитрозосоединения, ароматические гидроксисоединения или кетоны. Примеры сернистых соединений включают тиокарбамид, замещенные тиокарбамиды, как N,N'-диметилтиокарбамид, N,N'-диэтилтиокарбамид, N,N'-дифенилтиокарбамид, тиоцианаты, как например, тиоцианат аммония или тиоцианат калия, тетраметилтиурамдисульфид или меркаптаны, как 2-меркаптобензотиазол или 2-меркаптобензимидазол или их соли, например натриевые соли, натрийдиметилдитиокарбамат, 2,2'-дитиобис-(бензотиазол), 4,4'-тиобис-(6-трет-бутил-м-крезол). Другие примеры включают дициандиамида, гуаниндин, гуанамид, параметоксифенол, 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол, бутилгидроксианизол, 8-гидроксихинолин, 2,5-ди(трет-амил)гидрохинон, 5-гидрокси-1,4-нафтохинон, 2,5-ди(трет-амил)гидрохинон, димедон, пропил-3,4,5-тригидроксибензоат, аммоний N-нитрозофенилгидроксиламин, 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин, (N-(1,3-диметилбутил)N'-фенил-п-фенилендиамин или 1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидинол. Предпочтительно речь идет о стерически препятствующих аминах, как 1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидинол и сернистые соединения, меркаптосоединения, особенно 2-меркаптобензотиазол или 2-меркаптобензимидазол или их солях, как например, натриевые соли и особенно предпочтительно 2-меркаптобензотиазол или его соли.

В другой форме осуществления изобретения применяемая водная композиция содержит по меньшей мере один жертвенный реагент. Жертвенные реагенты могут реагировать с радикалами и обезвреживать их таким образом. Особенно примеры включают спирты. Спирты могут подвергаться окислению радикалами, например, в кетоны. Примеры включают моноспирты и полиспирты, как например, 1-пропанол, 2-пропанол, пропиленгликоль, глицерин, бутандиол или пентаэритрол.

В другой форме осуществления изобретения применяемая водная композиция содержит по меньшей мере один комплексообразователь. Разумеется, можно применять смеси различных комплексообразователей. Комплексообразователи, в общем, означают анионные соединения, которые, в частности, могут образовывать комплекс двух или поливалентных ионов металлов, например Mg^{2+} или Ca^{2+} . Таким способом можно предотвращать, например, возможно нежелательное выпадение в осадок. Далее можно предотвращать возможное соединение присутствующих поливалентных ионов металлов полимера с по-

мощью присутствующих кислотных групп, особенно COOH -групп. Комплексообразователи особенно могут означать карбоновые кислоты или производные фосфоновых кислот. Примеры комплексообразователей включают этилендиаминтетрауксусную кислоту ЭДТУ (EDTA), этилендиаминдиантарную кислоту ЭДДК (EDDS), диэтилентриаминпентаметиленфосфоновую кислоту ДТМФК (DTPMP), метилглициндиуксусную кислоту МГДК (MGDA) или нитрилоуксусную кислоту НТА (NTA). Разумеется, также речь может идти о соответствующих солях, например соответствующих натриевых солях.

В качестве альтернативы или дополнительно к вышеназванным хелатирующим агентам также можно применять полиакрилаты.

В другой форме осуществления изобретения композиция содержит по меньшей мере один органический косольвент. Предпочтительно означает полностью смешивающийся с водой растворитель, также можно применять растворитель, который только частично смешивается с водой. Как правило, растворимость должна составлять по меньшей мере 50 г/л, предпочтительно по меньшей мере 100 г/л. Примеры включают алифатические C_4 - до C_8 -спирты, предпочтительно C_4 - до C_6 -спирты, которые для получения достаточной растворимости в воде могут быть замещены 1-5, предпочтительно 1-3 этиленоксидединицами. Другие примеры содержат алифатические диолы с 2-8 атомами углерода, которые далее выборочно также могут быть замещены. Например, может означать по меньшей мере один косольвент, выбранный из группы 2-бутанола, 2 метил-1-пропанола, бутилгликоля, бутилдигликоля или бутилтригликоля.

Концентрацию сополимера в водной композиции устанавливают таким образом, чтобы водная композиция обнаруживала желаемую вязкость для цели применения. Вязкость композиции должна, как правило, составлять, по меньшей мере 5 мПас (измеряется при 25°C и скорости сдвига 7 c^{-1}), предпочтительно по меньшей мере 10 мПас.

Концентрация сополимера (Р) в композиции, как правило, составляет 0,02-2 мас.% относительно суммы всех компонентов водной композиции. Предпочтительно количество составляет 0,05-0,5 мас.%, особенно предпочтительно 0,1-0,3 мас.% и, например, 0,1-0,2 мас.%.

В другой форме осуществления концентрация сополимера (Р), применяемого в композиции, составляет не более 0,05 мас.%, особенно 0,01-0,05 мас.%, предпочтительно 0,02-0,05 мас.%.

Если сополимер (Р) присутствует в виде порошка или гранулята, то для нагнетания сополимеры необходимо растворять в водной среде. Грануляты, например, могут обнаруживать средний размер частиц 0,1-3 мм. Специалисту известно, что при растворении высокомолекулярных полимеров необходимо избегать высоких сдвиговых нагрузок, чтобы предотвратить деструкцию полимера. Устройства и способы для растворения полимеров и нагнетания водных растворов в подземные формации принципиально известны специалисту.

Предпочтительно водную композицию можно получать при насыпании сополимера в виде порошка или гранулята в воду и смешивании его с водой.

В другой форме осуществления изобретения можно осуществлять растворение гранулятов или порошков сополимеров с помощью двухступенчатого способа. Во время этого на первом этапе растворения гранулят или порошок полимеров растворяют в водной среде с получением концентрата. Такой концентрат, например, может обнаруживать концентрацию 1-3 мас.%. Это можно осуществлять, например, в соответствующих котлах для растворения. На втором этапе концентрат разбавляют до применяемой концентрации. Это может произойти при нагнетании концентрата сразу в трубопровод с жидкостью для нагнетания. Для быстрого смешивания за местом нагнетания может быть расположен смеситель, особенно статический смеситель. Такой способ описан в WO 2012/140092 A1.

В другой форме осуществления изобретения можно осуществлять растворение с помощью смачивания полимерного гранулята на первом этапе водной фазой. При этом полимер в водной фазе набухает. Концентрация полимера может составлять, например, приблизительно 2-10 мас.% относительно общего количества из водной фазы и полимера. Затем набухший полимер размельчают с помощью подходящего измельчающего устройства, например, до размера 0,05-0,2 мм и затем смешивают с водой. При этом образуется дисперсия полимеров, которая, например, может обнаруживать концентрацию 1-3 мас.% полимера. Полимерную дисперсию можно полностью растворить в следующем резервуаре для растворения. В одном варианте можно отказаться от резервуара для растворения и нагнетать полимерную дисперсию сразу в трубопровод с жидкостью для нагнетания, где полимер полностью растворяется на пути к месту нагнетания. Последнее является наиболее предпочтительным в том случае, если жидкость для нагнетания еще транспортируют на некоторое расстояние в трубопроводе, например, от центральной растворной станции на нефтяном месторождении к различным нагнетательным скважинам. Устройства, подходящие для описанного способа, названы, например, в WO 2008/071808 A1, а также WO 2008/081048 A1.

Если сополимер (Р) уже присутствует в виде раствора или обратной эмульсии, то их выборочно смешивают с другими компонентами и разбавляют до применяемой концентрации. Такое разбавление также можно проводить двумя этапами, во время которых сначала получают концентрат и затем его разбавляют. Подходящее для этого устройство описано, например, в EP 2283915 A1.

Нагнетание водной композиции можно проводить при помощи обычных устройств. Композицию можно нагнетать в одну или несколько нагнетательных скважин при помощи обычных насосов. Нагнетательные скважины обычно облицованы цементированными стальными трубами, и стальные трубы в

необходимом месте имеют отверстия. Композиция поступает через отверстия из нагнетательной скважины в нефтяную формацию. При помощи давления, создаваемого с помощью насосов, принципиально известным способом устанавливают скорость потока композиции и тем самым также устанавливают напряжение сдвига, с которым водная композиция поступает в формацию. Напряжение сдвига при поступлении в формацию может быть рассчитано специалистом принципиально известным способом на основе закона Хагена-Пуазеля, учитывая поверхность протекания на входе в формацию, средний радиус пор и объемный поток. Среднюю проницаемость формации можно определить известным способом, как описывалось ранее. Чем больше объемный поток водной композиции сополимеров, нагнетаемый в формацию, тем больше напряжение сдвига.

Скорость нагнетания может быть определена специалистом соответственно условиям в формации. Предпочтительно скорость сдвига при введении водной полимерной композиции в формацию составляет по меньшей мере 30000 с^{-1} , предпочтительно по меньшей мере 60000 с^{-1} и особенно предпочтительно по меньшей мере 90000 с^{-1} .

В способе согласно изобретению из эксплуатационной скважины, как правило, извлекают не нефть без фазовых искажений, а эмульсии из неочищенной нефти и воды. При этом понятие "эмульсии из неочищенной нефти и воды" должно включать как эмульсии вода-в-нефти, так и эмульсии нефть-в-воде. Эмульсии из нефти и воды могут содержать, например, 0,1-99 мас.% воды. Вода может означать соленосодержащую воду месторождения. При увеличении продолжительности нагнетания полимеров добываемая вода также может содержать нагнетаемые сополимеры.

Для последующей переработки сырой нефти на очистительном заводе необходимо разделять добываемую эмульсию из неочищенной нефти и воды. Для этого можно добавлять деэмульгаторы принципиально известным способом.

Устройства и способы разделения нефтяной эмульсии известны специалисту. При этом деэмульгирование проводят непосредственно на месте, т.е. еще на нефтяном месторождении. Это может означать устройство в эксплуатационной скважине или центральное устройство, в котором вместе производится разделение нефтяной эмульсий для нескольких эксплуатационных скважин нефтяного месторождения.

Разделение производят уже при температуре только что добытой нефтяной эмульсии с такой скоростью, что эмульсию можно разделять уже на пути к установке для переработки. Затем эту смешанную эмульсию разделяют, возможно, с помощью электрического поля в нагреваемом при необходимости сепараторе на чистую нефть и воду или соленую воду. Сепаратор может означать устройства, которые отделяют только под воздействием силы тяжести, так, например, отстойники или также другие сепараторы, как например, гидроциклоны.

После разделения можно транспортировать фазу сырой нефти для последующей переработки на нефтеперерабатывающий завод. Разделенную водную фазу предпочтительно можно снова использовать для нагнетания.

Если водная фаза добываемой эмульсии неочищенной нефти и воды содержит компоненты нагнетаемого сополимера, то разделение фаз может замедляться или, в крайнем случае, даже прекращаться. Поэтому рекомендуется, по меньшей мере, частично вызывать деструкцию полимера. Это можно осуществлять с помощью добавления к водной фазе окислителей. Примеры подходящих окислителей включают пероксид водорода, персульфаты, гипохлориты или хлориты.

Применение предпочтительных сополимеров (Р).

Вид сополимеров (Р), применяемых для способа согласно изобретению, зависит в том числе от температуры месторождения и солёности. Специалист делает соответствующий выбор в зависимости от условий.

В другой форме осуществления изобретения в способе согласно изобретению применяют сополимеры (Р1). Соплимеры (Р1) особенно подходят для применения при высоком содержании солей и высокой температуры формации. Поэтому их особенно используют, если для смешивания водной композиции используют пластовую воду. Разумеется, также можно использовать морскую и/или пресную воду. Солёность водной композиции, содержащей сополимеры (Р1), может составлять, например, 2000-350000 ч./млн, особенно 5000-250000 ч./млн и, например, 100000-200000 ч./млн. Количество ионов щелочноземельных металлов может предпочтительно составлять 1000-53000 ч./млн. Температура месторождения может особенно составлять 50-120°C, предпочтительно 50-100°C и, например, 50-90°C. Предпочтительной является концентрация сополимера (Р1) в водной композиции меньшей мере 0,1 мас.%, например 0,15-0,5 мас.%. Разумеется, сополимеры (Р1) также можно применять в других условиях, особенно при температурах месторождения ниже 50°C и при использовании пресной воды.

В другой форме осуществления изобретения в способе согласно изобретению применяют сополимеры (Р2). Соплимеры (Р2) прежде всего не подходят для использования в слишком соленой воде. Поэтому их особенно используют, если для смешивания водной композиции используют морскую воду. Разумеется, также можно использовать пресную воду. Солёность водной композиции, содержащей сополимеры (Р2), может составлять, например, 2000-100 000 ч./млн, особенно 2000-60000 ч./млн и, например, 30000-40000 ч./млн. Температура месторождения может особенно составлять 35-90°C, предпочтительно 35-80°C и, например, 40-80°C. Предпочтительной является концентрация сополимера в водной компози-

ции по меньшей мере 0,1 мас.%, например 0,15-0,5 мас.%. Разумеется, сополимеры (P2) также можно применять в других условиях, особенно при температурах месторождения ниже 35°C и при использовании пресной воды.

В другой форме осуществления изобретения в способе согласно изобретению применяют сополимеры (P3). Сополимеры (P3) особенно подходят для применения при среднем содержании солей и средней температуры формации. Соленость водной композиции, содержащей сополимеры (P3), может составлять, например, 5000-150000 ч./млн, особенно 5000-100000 ч./млн и, например, 30000-80000 ч./млн. Температура месторождения может особенно составлять 40-100°C, предпочтительно 45-90°C и, например, 45-85°C. Предпочтительной является концентрация сополимера (P3) в водной композиции меньшей мере 0,1 мас.%, например 0,15-0,5 мас.%. Разумеется, сополимеры (P3) также можно применять в других условиях, особенно при температурах месторождения ниже 50°C и при использовании пресной воды.

Щелочно-полимерное заводнение.

В форме осуществления изобретения способ согласно изобретению означает щелочно-полимерное заводнение.

Для щелочно-полимерного заводнения применяют водную композицию, которая кроме воды содержит, по меньшей мере, описанный сополимер (P), например сополимер (P1), (P2) или (P3), а также по меньшей мере одно основание. Значение pH водной композиции, как правило, составляет по меньшей мере 8, предпочтительно по меньшей мере 9, особенно 9-13, предпочтительно 10-12 и, например, 10,5-11.

В принципе, можно использовать основание любого вида, с помощью которого можно получить необходимый уровень pH, и специалист делает необходимый выбор. Примеры подходящих оснований включают гидроксиды щелочных металлов, например NaOH или KOH, или карбонаты щелочных металлов, например Na₂CO₃. Далее основания могут означать основные соли, например соли щелочных металлов карбоновых, фосфорных кислот, или особенно кислотные группы, содержащие комплексообразователи в виде основания, как EDTANa₄.

Эффектом добавления основания является дополнительная мобилизация нефти. Также нефть обычно содержит различные карбоновые кислоты, как например, нафтеновые кислоты, которые с помощью щелочных композиций превращают в соответствующие соли. Соли действуют как ПАВы природного происхождения и таким образом способствуют процессу отбора нефти.

Относительно других подробностей способа, а также применяемой водной композиции ссылаются на вышеупомянутое описание. Композиции, применяемые для щелочно-полимерного заводнения, могут означать вышеописанные композиции, включая предпочтительные формы выполнения, при условии, что композиция дополнительно содержит по меньшей мере одно основание и имеет вышеописанный уровень pH.

В форме осуществления изобретения применяемая водная композиция, применяемая для щелочно-полимерного заводнения, содержит по меньшей мере один комплексообразователь. С помощью этого можно предпочтительно предотвращать нежелательное выпадение в осадок труднорастворимых солей, особенно солей Ca и Mg, если щелочная водная композиция соприкасается с соответствующими ионами металлов, и/или для способа применения водные композиции, содержащие соответствующие соли. Количество комплексообразователей выбирает специалист. Оно может составлять, например, 0,1-4 мас.% относительно суммы всех компонентов водной композиции.

Щелочно-полимерное заводнение поверхностно-активными веществами.

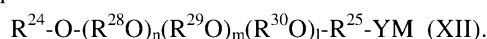
В другой форме осуществления изобретения способ согласно изобретению означает щелочно-полимерное заводнение поверхностно-активными веществами.

Для щелочно-полимерного заводнения поверхностно-активными веществами применяют водную композицию, которая кроме воды содержит, по меньшей мере, описанный сополимер (P), по меньшей мере одно основание, а также по меньшей мере одно ПАВ. Значение pH водной композиции составляет по меньшей мере 8, предпочтительно по меньшей мере 9, особенно 9-13, предпочтительно 10-12 и, например, 10,5-11. Подходящие основания уже были названы выше.

В качестве ПАВов можно принципиально использовать все ПАВы, подходящие для заводнения поверхностно-активными веществами. Подобные ПАВы принципиально известны специалистам. Примеры подходящих ПАВов для заводнения поверхностно-активными веществами включают ПАВы, содержащие сульфатные, сульфонатные группы, полиоксиалкиленовые группы, анионно модифицированные полиоксиалкиленовые группы, бетаиновые группы, гликозидные или аминоксидные группы, как например, алкилбензолсульфонаты, олефинсульфонаты, амидопропилбетаины, алкилполигликозиды, алкилполиалкоксилаты или алкилполиалкоксисульфаты, -сульфонаты или -карбоксилаты. Предпочтительно можно использовать анионные ПАВы, выборочно в комбинации с неионными ПАВами.

Концентрация ПАВ составляет, как правило, 0,01-2 мас.%, предпочтительно 0,05-1 мас.% и, например, 0,1-0,8 мас.% относительно суммы всех компонентов водной композиции.

В предпочтительной форме осуществления изобретения по меньшей мере одно из ПАВ означает анионное ПАВ общей формулы



В формуле (XII) R^{24} означает алифатическую, циклоалифатическую и/или ароматическую углеводородную группу, предпочтительно одну линейную или разветвленную, алифатическую, предпочтительно первичную алифатическую углеводородную группу с 10-36 атомами углерода, предпочтительно 16-36 атомами углерода.

Остатки R^{28} независимо друг от друга означают бутиленовые группы $-CR^{31}(R^{32})-CR^{33}(R^{34})-$, причем остатки R^{31} , R^{32} , R^{33} и R^{34} независимо друг от друга означают H, метил или этил при условии, что сумма атомов углерода R^{31} , R^{32} , R^{33} и R^{34} соответственно означает 2, и причем по меньшей мере 70 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 80 мол.% и особенно предпочтительно по меньшей мере 95 мол.% единиц R^{28} , R^{31} , R^{32} и R^{33} означают H, и R^{34} означает этил.

Остатки R^{29} означают 1,2-пропиленовые группы $-CH_2-CH(CH_3)-$, и остатки R^{30} означают этиленовые группы $-CH_2-CH_2-$.

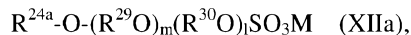
R^{25} означает простую связь или алкиленовые группы с 2-6 атомами углерода, которые выборочно также могут быть замещены OH-группами.

Y означает группу, выбранную из группы сульфатных, сульфонатных, карбоксилатных и форфатных групп, предпочтительно сульфонатных или карбоксилатных групп, и M означает H или катион, особенно катион щелочного металла, как Na^+ .

Далее в вышеупомянутой формуле (XII) n означает число 0-25, m означает число 0-35, и l означает число 0-50 при условии, что сумма $n+m+l$ составляет 3-75, предпочтительно 3-50, и причем далее единицы $-(R^{28}O)-$, $-(R^{29}O)-$ и $-(R^{30}O)-$, по меньшей мере 80 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 90 мол.% последовательностей, представленных в формуле (XII), встроены в ПАВ. Для специалиста в области алкоксилатов очевидно, что степень алкоксилирования является средним значением n, m и l. Таким образом, также может означать рациональные числа.

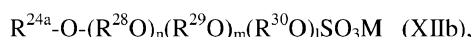
В форме осуществления изобретения остатки R^{24} в ПАВах (XII) означают линейные алифатические углеводородные остатки R^{24a} с 12-22 атомами углерода, особенно ответвленные от первичных спиртов жирного ряда линейные углеводородные остатки. Ответвленные от спиртов жирного ряда остатки обнаруживают четное число атомов углерода, причем часто означают смеси различных остатков. Например, может означать смеси из C_{16} - и C_{18} -остатка.

ПАВы (XII) с линейными алифатическими остатками R^{24a} могут, например, означать алкилполиалкоксисульфаты общей формулы



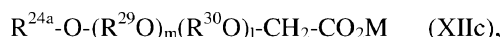
т.е. $n=0$, R^{25} является простой связью, и Y является сульфатной группой. В формуле (XIIa) m означает число $m=0-15$, и n означает число 0-15, причем сумма $m+l$ составляет 3-30. Предпочтительно m означает 5-15, и n означает 0,1-15, причем сумма $m+l$ составляет 5,1-25. M имеет вышеуказанное значение.

ПАВы (XII) с линейными алифатическими остатками R^{24a} могут далее означать алкилполиалкоксисульфаты общей формулы



т.е. R^{25} является простой связью, и Y является сульфатной группой. В формуле (XIIb) n означает число 3-15, m означает число 0-15, и l означает число 0-25, причем сумма $n+m+l$ составляет 3-50, предпочтительно 3-35. Предпочтительно n означает 5-15, m означает 1-15 и l означает 1-25.

ПАВы (XII) с линейными алифатическими остатками R^{24a} могут далее означать алкилполиалкоксикарбоксилаты общей формулы

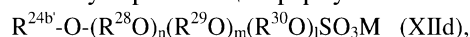


т.е. $n=0$, R^{25} является метиленовой группой $-CH_2-$, и Y является карбоксилатной группой. В формуле (XIIc) m означает число $m=0-15$, и n означает число 0-15, причем сумма $m+l$ составляет 3-30. Предпочтительно m означает 5-15, и n означает 0,1-15, причем сумма $m+l$ составляет 5,1-25. M имеет вышеуказанное значение.

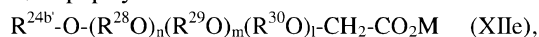
В другой форме осуществления изобретения остатки R^{24} в ПАВах (XII) означают разветвленные алифатические углеводородные остатки R^{24b} с 10-36 атомами углерода, предпочтительно 12-28 атомами углерода. Средняя степень разветвления остатков R^{24b} составляет, как правило, 0,1-3,5, предпочтительно 0,5-3,5, например 0,9-3. При этом понятие "степень разветвления" определяется принципиально известным способом как число метальных групп в остатке R^{24} за вычетом 1. Средняя степень разветвления является статистическим средним значением степени разветвления всех остатков.

Разветвленные алифатические остатки R^{24b} могут означать остатки $R^{24b'}$, которые отходят от спиртов Гербе. Ответвленные от спиртов Гербе остатки содержат во 2-й позиции разветвленные остатки следующей общей формулы: $C_{v+2}H_{2(v+2)+1}(C_vH_{2v+1})CH-CH_2-$ (XIII), причем v означает число 3-18. Спирты Гербе можно получать с помощью конденсации моноспиртов в присутствии оснований, причем образуется димер, так называемый спирт Гербе с двойным количеством атомов углерода. Кроме димеров спирты Гербе могут содержать еще остатки моноспиртов, а также высших продуктов конденсации.

ПАВы с разветвленными алифатическими остатками $R^{24b'}$, производными от спиртов Гербе, могут, например, означать алкилполиалкоксисульфаты общей формулы



т.е. R^{25} является простой связью, и Y является сульфатной группой. В формуле (XIId) n означает число 3-15, m означает число 0-15, и p означает число 0-25, причем сумма $n+m+1$ составляет 3-50, предпочтительно 3-35. Предпочтительно n означает 5-15, m означает 1-15 и l означает 1-25. ПАВЫ с разветвленными алифатическими остатками $R^{24b'}$, производными от спиртов Гербе, могут далее означать алкилполиалкоксикарбоксилаты общей формулы



т.е. R^{25} является метиленовой группой, и Y является карбоксилатной группой. В формуле (XIe) n означает число 0-15, m означает число 0-15, и p означает число 0-25, причем сумма $n+m+1$ составляет 3-50, предпочтительно 3-35. Предпочтительно n означает 0-15, m означает 1-15 и l означает 2-25.

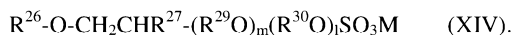
В форме осуществления разветвленные алифатические остатки R^{24b} означают остатки $R^{24b''}$, которые обнаруживают преимущественно метальные разветвления. Например, могут означать остатки, в которых 80% разветвлений являются метальными разветвлениями, и предпочтительно обнаруживают степень разветвления 0,1-3,5.

ПАВЫ с такими остатками $R^{24b''}$ могут, например, означать сульфаты алкилового эфира общей формулы



т.е. $n=0$, R^{25} является простой связью, и Y является сульфатной группой. В формуле (XIIf) m означает число $m=0-15$, и p означает число 0-15, причем сумма $m+1$ составляет 3-30. Предпочтительно m означает 5-15, и p означает 0,1-15, причем сумма $m+1$ составляет 5,1-25. M имеет вышеуказанное значение. Например, $R^{24''}$ может обнаруживать 16-17 алифатических атомов углерода.

В другой форме осуществления изобретения ПАВЫ означают сульфаты алкилового эфира общей формулы



В формуле (XIV) m означает число $m=0-35$, и p означает число 0-55, причем сумма $m+1$ составляет 3-60. Предпочтительно m означает 5-15, и p означает 0,1-15, причем сумма $m+1$ составляет 5,1-25. R^{26} означает линейные или разветвленные алифатические углеводородные остатки, содержащие 4-22 атомов углерода. R^{27} означает линейные алифатические углеводородные остатки, содержащие 8-22 атомов углерода.

В другой форме осуществления изобретения ПАВЫ означают алкиларилсульфонаты, например алкилбензолсульфонаты. Примеры таких ПАВ содержат додецилбензолсульфонат или гексадецилбензолсульфонат.

В другой форме осуществления изобретения ПАВЫ означают арилалкилсульфонаты, например фенилалкилсульфонаты. Примеры подобных ПАВ содержат фенилдодецилсульфонат.

В другой форме осуществления изобретения ПАВЫ означают парафинсульфонаты, например вторичный парафинсульфонат, содержащий 14-17 атомов углерода.

В другой форме осуществления изобретения ПАВЫ означают олефинсульфонаты, например α -олефинсульфонат, предпочтительно внутренний олефинсульфонат с 12-32 атомами углерода. Олефинсульфонаты получают принципиально известным способом с помощью сульфирования соответствующих олефинов. Предпочтительно речь идет о внутренних олефинсульфонатах с 12-28 атомами углерода, например внутренних $C_{15/18}$ -олефинсульфонатах, внутренних $C_{19/23}$ -олефинсульфонатах, внутренних $C_{20/24}$ -олефинсульфонатах или внутренних $C_{24/28}$ -олефинсульфонатах.

В другой форме осуществления изобретения ПАВЫ означают алкилполигликозиды, причем алкильная часть содержит 8-18 алифатических атомов углерода.

В другой форме осуществления изобретения ПАВЫ означают алкилэтоксилаты, причем алкильная часть содержит 8-36 алифатических атомов углерода, и ПАВ имеет степень этоксилирования 8-39.

Относительно других подробностей способа, а также применяемой водной композиции ссылаются на вышеупомянутое описание. Композиции, применяемые для щелочно-полимерного заводнения поверхностно-активными веществами, могут означать вышеописанные композиции, включая предпочтительные формы выполнения, при условии, что композиция дополнительно содержит по меньшей мере одно основание и по меньшей мере одно ПАВ, предпочтительными являются вышеописанные ПАВЫ, и имеет вышеописанный уровень pH.

В форме осуществления изобретения применяемая водная композиция, применяемая для щелочно-полимерного заводнения поверхностно-активными веществами, содержит по меньшей мере один комплексообразователь. С помощью этого можно предпочтительно предотвращать нежелательное выпадение в осадок труднорастворимых солей, особенно солей Ca и Mg, если щелочная водная композиция соприкасается с соответствующими ионами металлов, и/или для способа применяют водные композиции, содержащие соответствующие соли. Количество комплексообразователей выбирает специалист. Оно может составлять, например, 0,1-4 мас.% относительно суммы всех компонентов водной композиции.

Комбинированные способы.

Разумеется, способ согласно изобретению можно комбинировать с другими стадиями технологического процесса.

В другой форме осуществления способ также можно комбинировать с закачкой воды в нефтяной пласт. При закачке воды в нефтяной пласт по меньшей мере через одну нагнетательную скважину в нефтяное месторождение нагнетают воду, и из месторождения по меньшей мере из одной эксплуатационной скважины извлекают сырую нефть. Вода может означать пресную воду или также содержащую соль воду, как морская вода или вода месторождения. После закачки воды в нефтяной пласт можно применять способ заводнения полимерами согласно изобретению.

В другой форме осуществления способ также можно комбинировать с заводнением ПАВами. При закачке ПАВ в нефтяной пласт по меньшей мере через одну нагнетательную скважину в нефтяное месторождение нагнетают водный раствор ПАВ, и из месторождения по меньшей мере из одной эксплуатационной скважины извлекают сырую нефть. Вода может означать пресную воду или также содержащую соль воду, как морская вода или вода месторождения. ПАВы могут означать вышеназванные ПАВы, включая описанные предпочтительные ПАВы. Водный раствор ПАВ также дополнительно может содержать одно основание. Такую технологию называют ПАВ-щелочное заводнение. Возможными последовательностями способа являются закачка воды в нефтяной пласт→заводнение ПАВами→полимерное заводнение или закачка воды в нефтяной пласт→ПАВ-щелочное заводнение→полимерное заводнение.

Разумеется, также можно применять способ согласно изобретению несколько раз друг за другом с применением отличающихся водных композиций. Например, можно постепенно увеличивать концентрацию полимера в композиции. Кроме того, одна комбинация может включать в качестве первого этапа ПАВ-щелочное заводнение с последующим полимерным заводнением без ПАВ и щелочей в качестве второго этапа.

Другая форма выполнения включает в качестве первого этапа ПАВ-полимерно-щелочное заводнение с последующим полимерным заводнением без ПАВ и щелочей в качестве второго этапа.

Другая форма выполнения включает в качестве первого этапа ПАВ-полимерное заводнение с последующим полимерным заводнением без ПАВ в качестве второго этапа.

В двух названных последними комбинациях на первом этапе можно соответственно использовать водные композиции с более высокой соленостью, чем на втором этапе. Также альтернативно оба этапа можно проводить водой с одинаковой соленостью.

Другая форма выполнения включает закачивание водного полимерного раствора в присутствии газов или с их переменным использованием (например, азотом, метаном, этаном, пропаном, бутаном или диоксидом углерода). Этот способ выборочно можно проводить в присутствии ПАВ.

Преимущества изобретения.

Известные в уровне техники, например, из WO 2010/133527 A2, WO 2012/069477 A1 или WO 2012/069478 A1 гидрофобно-ассоциативные сополимеры имеют структуру $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}-\text{O}-(\text{EO})_{10-150}(\text{AO})_{5-15}\text{R}'$, причем EO означает этоксигруппы, AO означает алкоксигруппы по меньшей мере с 4 атомами углерода, R означает связанную группу, и R' означает H или углеводородный остаток с 1-30 атомами углерода, т.е. они обнаруживают концевую гидрофобную группу.

Сополимеры (P) согласно изобретению с макромономерами (B) содержат макромономеры (B2), которые также обнаруживают концевую гидрофобную группу, а также, кроме того, макромономеры (B1), которые дополнительно обнаруживают короткую гидрофильную концевую группу. Короткая гидрофильная концевая группа не ухудшает ассоциирование в водном растворе, а наоборот, приводит к улучшению свойств сополимера.

Водные растворы ассоциативных сополимеров согласно WO 2012/069477 A1 с макромономерами $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}-\text{O}-(\text{EO})_{10-150}(\text{AO})_{5-15}\text{R}'$ обнаруживают характерное изменение вязкости в зависимости от температуры. Фиг. 1a и 1b соответственно показывают зависимость вязкости водных растворов различных сополимеров от температуры, а именно вязкость двух имеющихся в продаже неассоциативных сополимеров, а именно сополимера приблизительно из 50 мас.% акриламида и примерно 50 мас.% натрия-АТБС (сополимер V3), (АТБС - натриевая соль 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты) сополимера из 75 мол.% акриламида и 25 мол.% акрилата натрия (сополимер V4), а также, кроме того, ассоциативного сополимера приблизительно из 50 мас.% акриламида, примерно 48 мас.% натрия-АТБС, а также 2 мас.% упомянутого макромономера (сополимер V1). У двух имеющихся в продаже неассоциативных сополимеров при увеличении температуры вязкость снижается. При ассоциативном сополимере вязкость водного раствора сначала значительно увеличивается, примерно при 60°C достигает максимума и затем снова уменьшается.

Следовательно водные растворы ассоциативных сополимеров согласно WO 2012/069477 A1 обнаруживают в пределах 60°C особенно высокую степень воздействия вязкости.

При использовании водных растворов сополимеров (P) согласно изобретению вязкость растворов при повышении температуры сначала увеличивается до максимума приблизительно при 60°C, как при использовании сополимеров WO 2012/069477 A1. Неожиданно при последующем повышении температуры вязкость в зависимости от сополимера и солености уменьшается не так сильно или остается более или менее постоянной до 90°C.

Итак, сополимеры (P) согласно изобретению при температуре выше 60°C имеют эффективность

вязкости лучше, чем сополимеры, известные из технического положения, и также могут быть использованы для рентабельного полимерного заводнения при повышенных температурах месторождения.

Следующие примеры должны разъяснить изобретение подробнее.

Получение макромономеров (В).

Сокращения.

HBVE - гидроксипентилвиниловый эфир, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$.

EO - этиленоксид.

BuO - бутиленоксид (>85 мас.% 1,2-бутиленоксида).

PeO - пентеноксид (преимущественно 1,2-пентеноксид).

Макромономер 1.

Алкоксилирование HBVE с помощью 24,5 EO с последующим 16 BuO, с последующим 3,5 EO.

Смеси из

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{EO})_{24,5}(\text{BuO})_{15,8}[(\text{BuO})_{0,3}(\text{EO})_{5,8}]-\text{H}$ (В1) приблиз. 60 мол.%.

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{EO})_{24,5}(\text{BuO})_{15,8}-\text{H}$ (В2) приблиз. 40 мол.%.

Инструкция для получения.

В 2 л автоклав под давлением с якорной мешалкой поместили 135,3 г (1,16 моль) гидроксипентилвинилового эфира (HBVE) (стабилизированного 100 ч./млн гидроксида калия (KOH)), и включили мешалку. Добавили 1,06 г (КОМе)-раствора метанолята калия (32% КОМе в метаноле (MeOH) соответствует 0,0048 моль калия) и откачали воздух в аппарате до установления давления 10-20 мбар, нагрели до 65°C, приводили в действие в течение 70 мин при 65°C и давлении 10-20 мбар. Отдистиллировали MeOH. Трижды промыли N_2 (азотом). Затем проверили контейнер на непроницаемость давления, установили избыточное давление 0,5 бар (1,5 бар абсол.) и нагрели до 120°C. Ослабили давление до 1 бар и добавили 1126 г (25,6 моль) этиленоксида (EO) до $p_{\text{макс}}$ 3,9 бар абсол., и $T_{\text{макс}}$ составила 150°C. После внесения 300 г EO прекратили добавление (примерно через 3 ч после начала), подождали 30 мин и ослабили давление до 1,3 бар абсол. Затем добавили оставшийся EO. Добавление EO, включая понижение давления, продолжалось 10 ч. Перемешивали до постоянства давления приблизительно при 145-150°C (1 ч), охладили до 100°C и при давлении ниже чем 10 мбар в течение 1 ч освобождали от низкокипящих компонентов. Продукцию разлили при 80°C в атмосфере N_2 . Методика анализа (количество OH, GPC, ^1H -ЯМР в CDCl_3 , ^1H -ЯМР в MeOD) подтвердила структуру HBVE-22 EO.

В 2 л автоклав под давлением с якорной мешалкой поместили 588,6 г (0,543 моль) HBVE-22 EO, и включили мешалку. Затем добавили 2,39 г 50%-ного раствора NaOH (0,030 моль NaOH, 1,19 г NaOH), создали вакуум <10 мбар, нагрели до 100°C и выдерживали в течение 80 мин для перегонки воды. Трижды промыли N_2 . Затем проверили контейнер на непроницаемость давления, установили избыточное давление 0,5 бар (1,5 бар абсол.), нагрели до 127°C и затем установили давление 1,6 бар абсол. Добавили 59,7 г (1,358 моль) EO при 127°C, $p_{\text{макс}}$ составило 3,9 бар абсол. Подождали 30 мин пока установится постоянство давления, затем снизили давление до 1,0 бар абсол. Добавили 625,5 г (8,688 моль) BuO (бутиленоксида) при 127°C, $p_{\text{макс}}$ составило 3,1 бар абсолютно. Периодическое понижение давления проводили вследствие увеличения степени заполнения. Прекратили добавление BuO, оставили на 1 ч для вступления в реакцию пока давление не менялось, и понизили давление до 1,0 бар абсол. Затем продолжили добавление BuO. Затем $p_{\text{макс}}$ составило 3,1 бар (первое понижение давления после 610 г BuO, общее время дозирования BuO составило 8 ч, включая перерыв). После окончания добавления BuO оставили на 8 ч для последующего реагирования и затем нагрели до 135°C. Ослабили давление до 1,6 бар абсолютно. Затем добавили 83,6 г (1,901 моль) EO (этиленоксида) при 135°C, $p_{\text{макс}}$ составило 3,1 бар абсолютно. После внесения дозы EO оставили на 4 ч для повторного реагирования. Охладили до 100°C, извлекли остаток оксидов, пока давление составляло, по меньшей мере, в течение 10 мин ниже 10 мбар. Затем последовало добавление 0,5% воды при 120°C и последующая перегонка, пока давление составляло, по меньшей мере, в течение 10 мин ниже 10 мбар. Устранили вакуум с помощью N_2 и произвели добавление 100 ч./млн BHT. Розлив проводили при 80°C в атмосфере N_2 . Методика анализа (масс-спектр, GPC, ^1H -ЯМР в CDCl_3 , ^1H -ЯМР в MeOD) подтвердила средний состав HBVE-24,5 EO-16 BuO-3,5 EO.

Определение количества макромономеров В1 и В2.

Макромономеры (В1) обнаруживают вторичные концевые OH-группы, в то время как макромономеры (В2) обнаруживают первичную концевую OH-группу. Поэтому их можно различать с помощью исследования ^1H -ЯМР в CDCl_3 в присутствии шифт-реактива TAI (трихлорацетилизотиоцианат), и можно определить соотношение (В1) к (В2) количественно. Так как группа енольных эфиров в продуктах, основанных на HBVE, является чувствительной к кислоте и может гидролизываться в испытуемых условиях и образовывать первичные спирты, которые могут искажать результаты испытания, то для определения количественного соотношения мономера В1 и В2 провели испытание вместо HBVE с бутилдигликолем (BDG, $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$), стабильным по отношению к кислотному гидролизу.

Для определения сначала алкоксилировали BDG с 3 эквивалентами BuO с последующими 3,5 эквивалентами EO в ранее названных условиях. Промежуточное соединение BDG-3 BuO обнаружило исключительно вторичные концевые OH-группы. После этоксилирования с 3,5 EO обнаружили 40 мол.% вторичного спирта и 60 мол.% первичного спирта, часть промежуточного соединения BDG-3 BuO совсем не

подверглись этоксилированию. В промежуточных соединениях, которые подвергались этоксилированию, содержалось соответственно больше чем 3,5 эквивалента ЕО. Этот результат объясняется следующим образом: Первая молекула ЕО реагирует со стерически требовательным вторичным спиртом и образует при этом стерически менее требовательный и таким образом реактивный первичный спирт. Следующая молекула ЕО предпочтительно реагирует с уже образовавшейся первичной группой спиртов и не реагирует с вторичной группой спиртов.

Определение остаточного количества бутиленоксида.

Определили значение s , в котором после завершения бутоксилирования (т.е. $\text{HBVE} \rightarrow 24,5 \text{ ЕО} \rightarrow 16 \text{ BuO}$) и после завершения второго этоксилирования (т.е. $\text{HBVE} \rightarrow 24,5 \text{ ЕО} \rightarrow 16 \text{ BuO} \rightarrow 3,5 \text{ ЕО}$) соответственно определили остаточное содержание бутиленоксида в реакционной смеси.

В $\text{HBVE} \rightarrow 24,5 \text{ ЕО} \rightarrow 16 \text{ BuO}$ провели испытание согласно инструкции до завершения добавления BuO, включая последующую реакцию в течение 8 ч, и пропустили последующее этоксилирование. Исходную смесь взвесили, затем создавали вакуум (<10 мбар) при 100°C в течение 2 ч и снова взвесили. Удалили приблизительно 6000 ч./млн летучих компонентов, которые идентифицировали с помощью GC-Headspace (парофазного анализа) как 1,2-бутиленоксид.

В $\text{HBVE} \rightarrow 24,5 \text{ ЕО} \rightarrow 16 \text{ BuO} \rightarrow 3,5 \text{ ЕО}$ аналогичным способом после последнего этоксилирования, включая время последующей реакции, взвесили исходную композицию, затем создавали вакуум (<10 мбар) при 100°C в течение 2 ч и снова взвесили. Удалили приблизительно 1500 ч./млн летучих компонентов, которые идентифицировали с помощью GC-Headspace (парофазного анализа) как 1,2-бутиленоксид.

Итак приблизительно 4500 ч./млн BuO во время окончательного этоксилирования встроились в макромономер, таким образом, концевые блоки ЕО макромономеров В1 содержали незначительное количество BuO. Их количества рассчитали значение s приблизительно 0,3.

Макромономер 1а.

Алкоксилирование HBVE с помощью 24,5 ЕО с последующим 16 BuO, с последующим 3,5 ЕО.

Производили те же действия, как и с мономером 1, но бутоксилирование и этоксилирование проводили при давлении до 6 бар.

В 2 л автоклав под давлением с якорной мешалкой поместили 135,3 г (1,16 моль) гидроксипропилового эфира (HBVE) (стабилизированного 100 ч./млн гидроксида калия (KOH)), и включили мешалку. Добавили 1,06 г (КОМе)-раствора метаноля калия (32 % КОМе в метаноле (MeOH) соответствует 0,0048 моль калия), и откачали воздух в аппарате до установления давления 10-20 мбар, нагрели до 65°C , приводили в действие в течение 70 мин при 65°C и давлении 10-20 мбар. Отдистиллировали MeOH. Трижды промыли N_2 (азотом). Затем проверили контейнер на непроницаемость давления, установили избыточное давление 0,5 бар (1,5 бар абсол.) и нагрели до 120°C . Ослабили давление до 1 бар и добавили 1126 г (25,6 моль) этиленоксида (ЕО) до $p_{\text{макс}}$ 3,9 бар абсол., и $T_{\text{макс}}$ составила 150°C . После внесения 300 г ЕО прекратили добавление (примерно через 3 ч после начала), подождали 30 мин, и ослабили давление до 1,3 бар абсол. Затем добавили оставшийся ЕО. Добавление ЕО, включая понижение давления, продолжалось 10 ч. Перемешивали до постоянства давления приблизительно при $145\text{--}150^\circ\text{C}$ (1 ч), охладили до 100°C и при давлении ниже чем 10 мбар в течение 1 ч освобождали от низкокипящих компонентов. Продукцию разлили при 80°C в атмосфере N_2 . Методика анализа (количество ОН, GPC, ^1H -ЯМР в CDCl_3 , ^1H -ЯМР в MeOD) подтвердила структуру HBVE-22 ЕО.

В 2 л автоклав под давлением с якорной мешалкой поместили 568,6 г (0,525 моль) HBVE-22 ЕО, и включили мешалку. Затем добавили 2,31 г 50%-ного раствора NaOH (0,029 моль NaOH, 1,16 г NaOH), создали вакуум <10 мбар, нагрели до 100°C и выдерживали в течение 80 мин для перегонки воды. Трижды промыли N_2 . Затем проверили контейнер на непроницаемость давления, установили избыточное давление 0,5 бар (1,5 бар абсол.), нагрели до 127°C , и затем установили давление 3 бар абсол. Добавили 57,7 г (1,311 моль) ЕО при 127°C , $p_{\text{макс}}$ составило 6 бар абсолютно. Подождали 30 мин пока установится постоянство давления, затем снизили давление до 4,0 бар абсол. Добавили 604,2 г (8,392 моль) BuO (бутиленоксида) при 127°C , $p_{\text{макс}}$ составило 6 бар абсолютно. Периодическое понижение давления проводили вследствие увеличения степени заполнения. Прекратили добавление BuO, оставили на 1 ч для вступления в реакцию, пока давление не менялось, и понизили давление до 4,0 бар абсол. Затем продолжили добавление BuO. Затем $p_{\text{макс}}$ составило 6 бар (первое понижение давления после 505 г BuO, общее время дозирования BuO составило 11 ч, включая перерыв). После внесения дозы BuO оставили на 6 ч при 127°C для повторного реагирования. Понизили давление до 4 бар абсол. Затем добавили 80,8 г (1,836 моль) ЕО (этиленоксида) при 127°C , $p_{\text{макс}}$ составило 6 бар абсол. После внесения дозы ЕО оставили на 4 ч для повторного реагирования. Охладили до 100°C , извлекли остаток оксидов, пока давление составляло, по меньшей мере, в течение 10 мин ниже 10 мбар. Отделили приблизительно 1400 ч./млн легколетучих компонентов. Затем последовало добавление 0,5% воды при 120°C и последующая перегонка, пока давление составляло, по меньшей мере, в течение 10 мин ниже 10 мбар. Устранили вакуум с помощью N_2 и произвели добавление 100 ч./млн ВНТ. Розлив проводили при 80°C в атмосфере N_2 . Методика анализа (масс-спектр, GPC, ^1H -ЯМР в CDCl_3 , ^1H -ЯМР в MeOD) подтвердила средний состав HBVE-24,5 ЕО-16

BuO-3,5 EO.

Макромономер 1b.

Алкоксилирование HBVE с помощью 24,5 EO с последующим 16 BuO, с последующим 3,5 EO.

Производили те же действия, как и с мономером 1, но бутоксилирование и этоксилирование проводили при давлении 0,3-2 бар абсол.

В 2 л автоклав под давлением с якорной мешалкой поместили 135,3 г (1,16 моль) гидроксibuтилвинилового эфира (HBVE) (стабилизированного 100 ч./млн гидроксида калия (KOH)), и включили мешалку. Добавили 1,06 г (КОМе)-раствора метанолята калия (32 % КОМе в метаноле (MeOH) соответствует 0,0048 моль калия), и откачали воздух в аппарате до установления давления 10-20 мбар, нагрели до 65°C, приводили в действие в течение 70 мин при 65°C и давлении 10-20 мбар. Отдистиллировали MeOH. Трижды промыли N₂ (азотом). Затем проверили контейнер на непроницаемость давления, установили избыточное давление 0,5 бар (1,5 бар абсол.) и нагрели до 120°C. Ослабили давление до 1 бар и добавили 1126 г (25,6 моль) этиленоксида (EO) до p_{макс} 3,9 бар абсол., и T_{макс} составила 150°C. После внесения 300 г EO прекратили добавление (примерно через 3 ч после начала), подождали 30 мин и ослабили давление до 1,3 бар абсол. Затем добавили оставшийся EO. Добавление EO, включая понижение давления, продолжалось 10 ч. Перемешивали до постоянства давления приблизительно при 145-150°C (1 ч), охладили до 100°C и при давлении ниже чем 10 мбар в течение 1 ч освобождали от низкокипящих компонентов. Продукцию разлили при 80°C в атмосфере N₂. Методика анализа (количество OH, GPC, ¹H-ЯМР в CDCl₃, ¹H-ЯМР в MeOD) подтвердила структуру HBVE-22 EO.

В 2 л автоклав под давлением с якорной мешалкой поместили 568,6 г (0,525 моль) HBVE-22 EO, и включили мешалку. Затем добавили 2,31 г 50%-ного раствора NaOH (0,029 моль NaOH, 1,16 г NaOH), создали вакуум <10 мбар, нагрели до 100°C и выдерживали в течение 80 мин для перегонки воды. Трижды промыли N₂. Затем проверили контейнер на непроницаемость давления, установили избыточное давление 0,5 бар (1,5 бар абсол.), нагрели до 127°C, и затем установили давление 3 бар абсол. Добавили 57,7 г (1,311 моль) EO при 127°C, p_{макс} составило 6 бар абсолютно. Подождали 30 мин пока установится постоянство давления, затем снизили давление до 1,0 бар абсол. Создали вакуум, и понизили давление до 0,3 бар абсол. Добавили 604,2 г (8,392 моль) BuO (бутиленоксида) при 127°C, p_{макс} составило 2 бар абсолютно. Промежуточное понижение давления вследствие увеличения степени наполнения больше не было необходимо (добавление BuO длилось приблизительно 14 ч). После внесения дозы BuO оставили на 5 ч при 127°C для повторного реагирования. Добавили N₂, и установили давление 3 бар абсол. Добавили 80,8 г (1,836 моль) EO (этиленоксида) при 127°C, p_{макс} составило 6 бар абсолютно. После внесения дозы EO оставили на 4 ч для повторного реагирования. Охладили до 100°C, извлекли остаток оксидов, пока давление составляло, по меньшей мере, в течение 10 мин ниже 10 мбар. Отделили приблизительно 1400 ч./млн легколетучих компонентов. Затем последовало добавление 0,5% воды при 120°C и последующая перегонка, пока давление составляло, по меньшей мере, в течение 10 мин ниже 10 мбар. Устранили вакуум с помощью N₂ и произвели добавление 100 ч./млн BHT. Розлив проводили при 80°C в атмосфере N₂. Методика анализа (масс-спектр, GPC, ¹H-ЯМР в CDCl₃, ¹H-ЯМР в MeOD) подтвердила средний состав HBVE-24,5 EO-16 BuO-3,5 EO.

Макромономер 2.

Алкоксилирование HBVE с помощью 24,5 EO с последующим 16 BuO, с последующим 5 EO.

Смеси из

H₂C=CH-O-(CH₂)₄-O-(EO)_{24,5}(BuO)_{15,8} [(BuO)_{0,3}(EO)_{7,7}]-H приблиз. 65 мол. %.

H₂C=CH-O-(CH₂)₄-O-(EO)_{24,5}(BuO)_{15,8} H приблиз. 35 мол. %.

Инструкция для получения.

В 2 л автоклав под давлением с якорной мешалкой поместили 135,3 г (1,16 моль) гидроксibuтилвинилового эфира (HBVE) (стабилизированного 100 ч./млн гидроксида калия (KOH)), и включили мешалку. Добавили 1,06 г (КОМе)-раствора метанолята калия (32 % КОМе в метаноле (MeOH) соответствует 0,0048 моль калия) и откачали воздух в аппарате до установления давления 10-20 мбар, нагрели до 65°C, приводили в действие в течение 70 мин при 65°C и давлении 10-20 мбар. Отдистиллировали MeOH. Трижды промыли N₂ (азотом). Затем проверили контейнер на непроницаемость давления, установили избыточное давление 0,5 бар (1,5 бар абсол.) и нагрели до 120°C. Ослабили давление до 1 бар и добавили 1126 г (25,6 моль) этиленоксида (EO) до p_{макс} 3,9 бар абсол., и T_{макс} составила 150°C. После внесения 300 г EO прекратили добавление (примерно через 3 ч после начала), подождали 30 мин и ослабили давление до 1,3 бар абсол. Затем добавили оставшийся EO. Добавление EO, включая понижение давления, продолжалось 10 ч.

Перемешивали до постоянства давления приблизительно при 145-150°C (1 ч), охладили до 100°C и при давлении ниже чем 10 мбар в течение 1 ч освобождали от низкокипящих компонентов. Продукцию разлили при 80°C в атмосфере N₂. Методика анализа (количество OH, GPC, ¹H-ЯМР в CDCl₃, ¹H-ЯМР в MeOD) подтвердила структуру HBVE-22 EO.

В 2 л автоклав под давлением с якорной мешалкой поместили 566,4 г (0,522 моль) HBVE-22 EO и включили мешалку. Затем добавили 2,30 г 50%-ного раствора NaOH (0,029 моль NaOH, 1,15 г NaOH), создали вакуум <10 мбар, нагрели до 100°C и выдерживали в течение 80 мин для перегонки воды. Триж-

ды промыли N_2 . Затем проверили контейнер на непроницаемость давления, установили избыточное давление 0,5 бар (1,5 бар абсол.), нагрели до 127°C и затем установили давление 1,1 бар абсол. Добавили 57,5 г (1,306 моль) ЕО при 127°C, $p_{\text{макс}}$ составило 3,9 бар абсолютно. Подождали 30 мин пока установится постоянство давления, затем снизили давление до 1,0 бар абсол. Добавили 601,7 г (8,357 моль) ВuО (бутиленоксида) при 127°C, $p_{\text{макс}}$ составило 3,1 бар абсол. Периодическое понижение давления проводили вследствие увеличения степени заполнения. Прекратили добавление ВuО, оставили на 1 ч для вступления в реакцию, пока давление не менялось, и понизили давление до 1,0 бар абсол. Затем продолжили добавление ВuО. Затем $p_{\text{макс}}$ составило 3,1 бар (первое понижение давления после 450 г ВuО, общее время дозирования ВuО составило 8 ч, включая перерыв). После окончания добавления ВuО оставили на 8 ч для последующего реагирования и затем нагрели до 135°C. Ослабили давление до 1,6 бар абсол. Затем добавили 114,9 г (2,612 моль) ЕО (этиленоксида) при 135°C, $p_{\text{макс}}$ составило 3,1 бар абсолютно. После внесения дозы ЕО оставили на 5 ч для повторного реагирования. Охладили до 100°C, извлекли остаток оксидов, пока давление составляло, по меньшей мере, в течение 10 мин ниже 10 мбар. Затем последовало добавление 0,5% воды при 120°C и последующая перегонка, пока давление составляло, по меньшей мере, в течение 10 мин ниже 10 мбар. Устранили вакуум с помощью N_2 и произвели добавление 100 ч./млн ВНТ. Розлив проводили при 80°C в атмосфере N_2 . Методика анализа (масс-спектр, GPC, 1H -ЯМР в $CDCl_3$, 1H -ЯМР в MeOD) подтвердила средний состав HBVE-24,5 EO-16BuO-5EO.

Количество макромономеров В1 и В2, а также значение $\eta_{\text{сп}}/c$ определили аналогично принципам, используемым с мономером 1. Так после бутоксилирования в HBVE→24,5 EO→-16 ВuО снова находилось приблизительно 6000 ч./млн, которые идентифицировали как 1,2-бутеноксид. После добавления 5 экв. ЕО количество летучих компонентов понизилось приблизительно до 1200 ч./млн. Из этого рассчитали значение $\eta_{\text{сп}}/c$ приблизительно 0,3.

Макромономер 3.

Алкоксилирование HBVE с помощью 22 EO с последующим 10 РеО, с последующим 2,5 EO.

Смеси из

$H_2C=CH-O-(CH_2)_4-O-(EO)_{22}(PeO)_{9,7}[(PeO)_{0,2}(EO)_{5,5}]$ -H приблиз. 45 мол. %.

$H_2C=CH-O-(CH_2)_4-O-(EO)_{22}(PeO)_{9,7}H$ приблиз. 55 мол. %.

Инструкция для получения.

В 2 л автоклав под давлением с якорной мешалкой поместили 135,3 г (1,16 моль) гидроксипентенового эфира (HBVE) (стабилизированного 100 ч./млн. гидроксида калия (KOH)), и включили мешалку. Добавили 1,06 г (КОМе)-раствора метаноля калия (32 % КОМе в метаноле (MeOH) соответствует 0,0048 моль калия), и откачали воздух в аппарате до установления давления 10-20 мбар, нагрели до 65°C, приводили в действие в течение 70 мин при 65°C и давлении 10-20 мбар. Отдистиллировали MeOH. Трижды промыли N_2 (азотом). Затем проверили контейнер на непроницаемость давления, установили избыточное давление 0,5 бар (1,5 бар абсол.) и нагрели до 120°C. Ослабили давление до 1 бар, и добавили 1126 г (25,6 моль) этиленоксида (EO) до $p_{\text{макс}}$ 3,9 бар абсол., и $T_{\text{макс}}$ составила 150°C. После внесения 300 г ЕО прекратили добавление (примерно через 3 ч после начала), подождали 30 мин и ослабили давление до 1,3 бар абсол. Затем добавили оставшийся ЕО. Добавление ЕО, включая понижение давления, продолжалось 10 ч. Перемешивали до постоянства давления приблизительно при 145-150°C (1 ч), охладили до 100°C и при давлении ниже чем 10 мбар в течение 1 ч освобождали от низкокипящих компонентов. Продукцию разлили при 80°C в атмосфере N_2 . Методика анализа (количество OH, GPC, 1H -ЯМР в $CDCl_3$, 1H -ЯМР в MeOD) подтвердила структуру HBVE-22 EO.

В 2 л автоклав под давлением с якорной мешалкой поместили 713,6 г (0,658 моль) HBVE-22 EO, и включили мешалку. Затем добавили 2,89 г 50%-ного раствора NaOH (0,036 моль NaOH, 1,45 г NaOH), создали вакуум <10 мбар, нагрели до 100°C и выдерживали в течение 80 мин для перегонки воды. Трижды промыли N_2 . Затем проверили контейнер на непроницаемость давления, установили избыточное давление 0,5 бар (1,5 бар абсол.), нагрели до 127°C, и затем установили давление 1,1 бар абсол. Добавили 566,1 г (6,583 моль) РеО (пентеноксида) при 127°C, $p_{\text{макс}}$ составило 2,1 бар абсолютно. Периодическое понижение давления проводили вследствие увеличения степени заполнения. Прекратили добавление РеО, оставили на 1 ч для вступления в реакцию, пока давление не менялось, и понизили давление до 1,0 бар абсол. Затем продолжили добавление РеО. Затем $p_{\text{макс}}$ составило 2,1 бар (первое понижение давления после 310 г РеО, общее время дозирования РеО составило 6,5 ч, включая перерыв). После окончания добавления РеО оставили на 2 ч для последующего реагирования и затем нагрели до 135°C. Ослабили давление до 1,6 бар абсолютно. Затем добавили 72,4 г (1,646 моль) ЕО (этиленоксида) при 135°C, $p_{\text{макс}}$ составило 3,1 бар абсолютно. После внесения дозы ЕО оставили на 5 ч для повторного реагирования. Охладили до 100°C, извлекли остаток оксидов, пока давление составляло, по меньшей мере, в течение 10 мин ниже 10 мбар. Затем последовало добавление 0,5% воды при 120°C и последующая перегонка, пока давление составляло, по меньшей мере, в течение 10 мин ниже 10 мбар. Устранили вакуум с помощью N_2 и произвели добавление 100 ч./млн ВНТ. Розлив проводили при 80°C в атмосфере N_2 . Методика анализа (масс-спектр, GPC, 1H -ЯМР в $CDCl_3$, 1H -ЯМР в MeOD) подтвердила средний состав HBVE→22 EO→10 РеО→2,5 EO.

Количество макромономеров В1 и В2, а также значение η_{inh} с определили аналогично принципам, используемым с мономером 1. Так после бутоксилирования в HBVE \rightarrow 22 EO \rightarrow 10 PeO снова находилось приблизительно 12000 ч./млн, которые идентифицировали как 1,2-пентеноксид. После добавления 2,5 экв. EO количество летучих компонентов понизилось приблизительно до 9000 ч./млн. Из этого рассчитали значение η_{inh} с приблизительно 0,2.

Макромономер 4.

Алкоксилирование HBVE с помощью 22 EO с последующим 10 PeO, с последующим 9 EO.

Смеси из

$H_2C=CH-O-(CH_2)_4-O-(EO)_{22}(PeO)_{9,7}[(PeO)_{0,1}(EO)_{12}]-H$ приблиз. 75 мол. %.

$H_2C=CH-O-(CH_2)_4-O-(EO)_{22}(PeO)_{9,7}H$ приблиз. 25 мол. %.

Инструкция для получения.

В 2 л автоклав под давлением с якорной мешалкой поместили 135,3 г (1,16 моль) гидроксипентилового эфира (HBVE) (стабилизированного 100 ч./млн гидроксида калия (KOH)), и включили мешалку. Добавили 1,06 г (КОМе)-раствора метанолята калия (32 % КОМе в метаноле (MeOH) соответствует 0,0048 моль калия), и откачали воздух в аппарате до установления давления 10-20 мбар, нагрели до 65°C, приводили в действие в течение 70 мин при 65°C и давлении 10-20 мбар. Отдистиллировали MeOH. Трижды промыли N_2 (азотом). Затем проверили контейнер на непроницаемость давления, установили избыточное давление 0,5 бар (1,5 бар абсол.) и нагрели до 120°C. Ослабили давление до 1 бар, и добавили 1126 г (25,6 моль) этиленоксида (EO) до p_{max} 3,9 бар абсол., и T_{max} составила 150°C. После внесения 300 г EO прекратили добавление (примерно через 3 ч после начала), подождали 30 мин и ослабили давление до 1,3 бар абсол. Затем добавили оставшийся EO. Добавление EO, включая понижение давления, продолжалось 10 ч. Перемешивали до постоянства давления приблизительно при 145-150°C (1 ч), охладили до 100°C и при давлении ниже чем 10 мбар в течение 1 ч освобождали от низкокипящих компонентов. Продукцию разлили при 80°C в атмосфере N_2 . Методика анализа (количество OH, GPC, 1H -ЯМР в $CDCl_3$, 1H -ЯМР в MeOD) подтвердила структуру HBVE-22 EO.

В 2 л автоклав под давлением с якорной мешалкой поместили 611,5 г (0,564 моль) HBVE-22 EO, и включили мешалку. Затем добавили 2,48 г 50%-ного раствора NaOH (0,031 моль NaOH, 1,24 г NaOH), создали вакуум <10 мбар, нагрели до 100°C и выдерживали в течение 80 мин для перегонки воды. Трижды промыли N_2 . Затем проверили контейнер на непроницаемость давления, установили избыточное давление 0,5 бар (1,5 бар абсол.), нагрели до 127°C, и затем установили давление 1,1 бар абсол. Добавили 485,1 г (5,641 моль) PeO (пентеноксида) при 127°C, p_{max} составило 2,1 бар абсолютно. Периодическое понижение давления проводили вследствие увеличения степени заполнения. Прекратили добавление PeO, оставили на 1 ч для вступления в реакцию, пока давление не менялось, и понизили давление до 1,0 бар абсол. Затем продолжили добавление PeO. Затем p_{max} составило 2,1 бар (первое понижение давления после 360 г PeO, общее время дозирования PeO составило 9 ч, включая перерыв). После окончания добавления PeO оставили на 9 ч для последующего реагирования и затем нагрели до 135°C. Ослабили давление до 1,6 бар абсол. Затем добавили 223,4 г (5,077 моль) EO (этиленоксида) при 135°C, p_{max} составило 3,1 бар абсолютно. После внесения дозы EO оставили на 5 ч для повторного реагирования. Охладили до 100°C, извлекли остаток оксидов, пока давление составляло, по меньшей мере, в течение 10 мин ниже 10 мбар. Затем последовало добавление 0,5% воды при 120°C и последующая перегонка, пока давление составляло, по меньшей мере, в течение 10 мин ниже 10 мбар. Устранили вакуум с помощью N_2 и произвели добавление 100 ч./млн BHT. Розлив проводили при 80°C в атмосфере N_2 . Методика анализа (масс-спектр, GPC, 1H -ЯМР в $CDCl_3$, 1H -ЯМР в MeOD) подтвердила структуру HBVE-22 EO-10 PeO-9 EO.

Количество макромономеров В1 и В2, а также значение η_{inh} с определили аналогично принципам, используемым с мономером 1. Так после бутоксилирования в HBVE 22 EO -10 PeO снова находилось приблизительно 12000 ч./млн, которые идентифицировали как 1,2-пентеноксид. После добавления 9 экв. EO количество летучих компонентов понизилось приблизительно до 6000 ч./млн. Из этого рассчитали значение η_{inh} с приблизительно 0,1.

Макромономер V1.

Алкоксилирование HBVE с помощью 22 EO с последующим 10 PeO.

$H_2C=CH-O-(CH_2)_4-O-(EO)_{22}(PeO)_{9,7}H$ 100%.

В 2 л автоклав под давлением с якорной мешалкой поместили 135,3 г (1,16 моль) гидроксипентилового эфира (HBVE) (стабилизированного 100 ч./млн гидроксида калия (KOH)), и включили мешалку. Добавили 1,06 г (КОМе)-раствора метанолята калия (32% КОМе в метаноле (MeOH) соответствует 0,0048 моль калия), и откачали воздух в аппарате до установления давления 10-20 мбар, нагрели до 65°C, приводили в действие в течение 70 мин при 65°C и давлении 10-20 мбар. Отдистиллировали MeOH. Трижды промыли N_2 (азотом). Затем проверили контейнер на непроницаемость давления, установили избыточное давление 0,5 бар (1,5 бар абсол.) и нагрели до 120°C. Ослабили давление до 1 бар, и добавили 1126 г (25,6 моль) этиленоксида (EO) до p_{max} 3,9 бар абсол., и T_{max} составила 150°C. После внесения 300 г EO прекратили добавление (примерно через 3 ч после начала), подождали 30 мин, и ослабили давление до 1,3 бар абсол. Затем добавили оставшийся EO. Добавление EO, включая понижение давления, продолжалось 10 ч. Перемешивали до постоянства давления приблизительно при 145-150°C (1 ч), охла-

дили до 100°C и при давлении ниже чем 10 мбар в течение 1 ч освобождали от низкокипящих компонентов. Продукцию разлили при 80°C в атмосфере N₂. Методика анализа (количество ОН, GPC, ¹Н-ЯМР в CDCl₃, ¹Н-ЯМР в MeOD) подтвердила структуру HBVE - 22 EO.

В 2 л автоклав под давлением с якорной мешалкой поместили 744,5 г (0,6868 моль) HBVE-22 EO и включили мешалку. Затем добавили 5,33 г 32%-ного (метанолят натрия)-раствора NaOMe (0,0316 моль NaOMe, 1,71 г NaOMe) в метаноле, создали вакуум <10 мбар, нагрели до 100°C и выдерживали в течение 80 мин для перегонки метанола. Трижды промыли N₂. Затем проверили контейнер на непроницаемость давления, установили избыточное давление 0,5 бар (1,5 бар абсол.), нагрели до 127°C, и затем установили давление 1,1 бар абсол. Добавили 590,6 г (6,868 моль) РеО при 127°C, р_{макс} составило 2,1 бар абсол. Требовалось периодическое понижение давления вследствие увеличения степени заполнения. Прекратили добавление РеО, оставили на 1 ч для вступления в реакцию, пока давление не менялось, понизили давление до 1,0 бар абсол. Затем продолжили добавление РеО. Затем р_{макс} составило 2,1 бар (первое понижение давления примерно после 400 г РеО, общее время дозирования РеО составило 7 ч, включая перерыв). После завершения добавления РеО оставили для повторной реакции до постоянства давления или в течение 3 ч. Охладили до 110°C, удалили остаток оксидов в вакууме, пока давление составляло, по меньшей мере, в течение 60 мин ниже 10 мбар. Затем последовало добавление 0,5% воды при 110°C и последующая перегонка, пока давление составляло, по меньшей мере, в течение 60 мин ниже 10 мбар. Так после бутоксилирования в HBVE 22 EO -10 РеО находилось всего приблизительно 12000 ч./млн, которые идентифицировали как 1,2-пентенксид и отделили. Устранили вакуум с помощью N₂ и произвели добавление 100 ч./млн ВНТ. Розлив проводили при 80°C в атмосфере N₂. Методика анализа (масс-спектр, GPC, ¹Н-ЯМР в CDCl₃, ¹Н-ЯМР в MeOD) подтвердила структуру.

Макрономер V2.

Алкоксилирование HBVE с помощью 24,5 EO с последующим 16 BuO.

H₂C=CH-O-(CH₂)₄-O-(EO)_{24,5}(BuO)_{15,8}-H 100%.

В 2 л автоклав под давлением с якорной мешалкой поместили 135,3 г (1,16 моль) гидроксипентилового эфира (HBVE) (стабилизированного 100 ч./млн гидроксида калия (KOH)), и включили мешалку. Добавили 1,06 г (КОМе)-раствора метанолята калия (32% КОМе в метаноле (MeOH) соответствует 0,0048 моль калия), и откачали воздух в аппарате до установления давления 10-20 мбар, нагрели до 65°C, приводили в действие в течение 70 мин при 65°C и давлении 10-20 мбар. Отдистиллировали MeOH. Трижды промыли N₂ (азотом). Затем проверили контейнер на непроницаемость давления, установили избыточное давление 0,5 бар (1,5 бар абсол.) и нагрели до 120°C. Ослабили давление до 1 бар и добавили 1126 г (25,6 моль) этиленоксида (EO) до р_{макс} 3,9 бар абсол., и Т_{макс} составила 150°C. После внесения 300 г EO прекратили добавление (примерно через 3 ч после начала), подождали 30 мин, и ослабили давление до 1,3 бар абсол. Затем добавили оставшийся EO. Добавление EO, включая понижение давления, продолжалось 10 ч. Перемешивали до постоянства давления приблизительно при 145-150°C (1 ч), охладили до 100°C и при давлении ниже чем 10 мбар в течение 1 ч освобождали от низкокипящих компонентов. Продукцию разлили при 80°C в атмосфере N₂. Методика анализа (количество ОН, GPC, ¹Н-ЯМР в CDCl₃, ¹Н-ЯМР в MeOD) подтвердила структуру HBVE-22 EO.

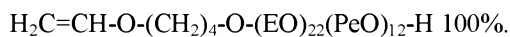
В 2 л автоклав под давлением с якорной мешалкой поместили 588,6 г (0,543 моль) HBVE-22 EO, и включили мешалку. Затем добавили 2,39 г 50%-ного раствора NaOH (0,030 моль NaOH, 1,19 г NaOH), создали вакуум <10 мбар, нагрели до 100°C и выдерживали в течение 80 мин для перегонки воды. Трижды промыли N₂. Затем проверили контейнер на непроницаемость давления, установили избыточное давление 0,5 бар (1,5 бар абсол.), нагрели до 127°C, и затем установили давление 1,6 бар абсол. Добавили 59,7 г (1,358 моль) EO при 127°C, р_{макс} составило 3,9 бар абсол. Подождали 30 мин пока установится постоянство давления, затем снизили давление до 1,0 бар абсол. Добавили 625,5 г (8,688 моль) BuO (бутиленоксида) при 127°C, р_{макс} составило 2,1 бар абсол.

Периодическое понижение давления проводили три раза вследствие увеличения степени заполнения. Прекратили добавление BuO, оставили на 1 ч для вступления в реакцию, пока давление не менялось, и понизили давление до 1,0 бар абсол. Затем продолжили добавление BuO. Затем р_{макс} составило 2,1 бар (первое понижение давления после 300 г BuO, второе понижение давления приблизительно после 500 г BuO, общее время дозирования BuO составило 24 ч, включая перерыв). После внесения дозы BuO оставили на 4 ч для повторного реагирования. Охладили до 100°C, и ослабили давление до 1 бар абсол. Удалили остаток оксидов пока давление составляло, по меньшей мере, в течение 2 ч ниже 10 мбар. Затем последовало добавление 0,5% воды при 120°C и последующая перегонка, пока давление составляло, по меньшей мере, в течение 10 мин ниже 10 мбар. Устранили вакуум с помощью N₂ и произвели добавление 100 ч./млн ВНТ. Розлив проводили при 80°C в атмосфере N₂. Методика анализа (масс-спектр, GPC, ¹Н-ЯМР в CDCl₃, ¹Н-ЯМР в MeOD) подтвердила средний состав HBVE-24,5 EO-16 BuO.

После бутоксилирования в HBVE→24,5 EO→16 BuO снова находилось приблизительно 6000 ч./млн летучих компонентов, которые идентифицировали как 1,2-бутенксид. Их удалили, таким образом, в конечном счете присутствовал HBVE-24,5 EO-15,8 BuO.

Макрономер V3.

Алкоксилирование HBVE с помощью 22 EO с последующим 12 РеО.



Действовали таким же образом, как и при макромономере V1, только применяли другое количество PeO .

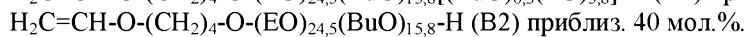
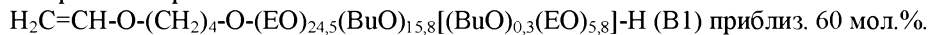
Получение сополимеров (Р).

Получение сополимеров проводили с помощью адиабатической гелевой полимеризации в водном растворе.

Сополимер 1.

Сополимер из 50 мас.% акриламида, 48 мас.% Na-ATBS (натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты) и 2% макромономера 1.

Макромономер 1.



Инструкция для получения.

В пластиковое ведро с магнитной мешалкой, pH-метром и термометром поместили 146,5 г 50%-ного водного раствора Na-ATBS и затем по очереди добавили 105,8 г дистиллированной воды, 0,4 г имеющегося в продаже пеногасителя на силиконовой основе (Dow Corning® Antifoam Emulsion RD), 2,8 г макромономера 2, 138,2 г акриламида (50%-ного раствора в воде), 1,2 г 5%-ного водного раствора диэтилентриаминпентауксусной кислоты, пентанатриевой соли и 3,0 г неионного ПАВа $\text{iC}_{13}-(\text{EO})_{15}\text{H}$.

После установления уровня pH 6 с помощью 20%-ного или 2%-ного раствора серной кислоты и добавления оставшейся воды для достижения необходимой концентрации мономеров 37 мас.% (общее количество воды за вычетом уже добавленного количества воды, за вычетом необходимого количества кислоты) установили в растворе мономеров первичную температуру 4°C. Раствор перелили в термобанку, встроили термодатчик для записи температуры и в течение 30 мин промывали азотом и с помощью 1,6 мл 10%-ного водного раствора водорастворимого азоинициатора 2,2'-азобис-(2-метилпропионамидин)дигидрохлорида (Wako V-50), 0,12 мл 1%-ного трет-ВНРО-раствора и 0,24 мл 1%-ного раствора сульфита натрия начали полимеризацию. При ускорении полимеризации температура поднялась приблизительно в течение 25 мин до 80-90°C. Получили твердый полимерный гель.

После полимеризации гель охладили приблизительно до 50°C, и измельчили гелевый блок с помощью мясорубки. Полученный гелевый гранулят высушили в сушилке с псевдоожиженным слоем при 55°C в течение двух часов.

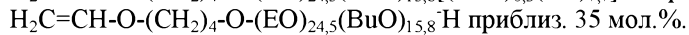
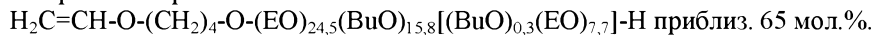
При этом получили белый, твердый гранулят, который с помощью центробежной мельницы измельчили в порошок.

Среднемассовая молекулярная масса M_w составила 8 млн-14 млн г/моль.

Сополимер 2.

Сополимер из 50 мас.% акриламида, 48 мас.% Na-ATBS (натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты) и 2% макромономера 2.

Макромономер 2.



Инструкция для получения.

В пластиковое ведро с магнитной мешалкой, pH-метром и термометром поместили 146,5 г 50%-ного водного раствора Na-ATBS и затем по очереди добавили 105 г дистиллированной воды, 0,4 г имеющегося в продаже пеногасителя на силиконовой основе (Dow Corning® Antifoam Emulsion RD), 2,8 г макромономера 2, 138,2 г акриламида (50%-ного раствора в воде), 1,2 г 5%-ного водного раствора диэтилентриаминпентауксусной кислоты, пентанатриевой соли и 3,0 г неионного ПАВа $\text{iC}_{13}-(\text{EO})_{15}\text{H}$.

После установления уровня pH 6 с помощью 20%-ного раствора гидрохлорида натрия и добавления оставшейся воды для достижения необходимой концентрации мономеров 37% (общее количество воды за вычетом уже добавленного количества воды, за вычетом необходимого количества кислоты) установили в растворе мономеров первичную температуру 4°C. Раствор перелили в термобанку, встроили термодатчик для записи температуры и в течение 45 мин промывали азотом и с помощью 1,6 мл 10%-ного водного раствора водорастворимого азоинициатора 2,2'-азобис-(2-метилпропионамидин)дигидрохлорида (Wako V-50), 0,12 мл 1%-ного трет-ВНРО-раствора и 0,24 мл 1%-ного раствора сульфита натрия начали полимеризацию. При ускорении полимеризации температура поднялась приблизительно в течение 25 мин до 80-90°C. Получили твердый полимерный гель.

После охлаждения приблизительно до 50°C измельчили гелевый блок с помощью мясорубки, и высушивали полученный гелевый гранулят в сушилке с псевдоожиженным слоем при 55°C в течение 2 ч. При этом получили белый твердый гранулят, который с помощью центробежной мельницы измельчили в порошок.

Среднемассовая молекулярная масса M_w составила 8-14 млн г/моль.

Сополимер 3.

Сополимер из 50 мас.% акриламида, 48 мас.% Na-ATBS (натриевой соли 2-акриламидо-2-

метилпропансульфокислоты) и 2% макромономера 3.

Макрономер 3.

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{EO})_{22}(\text{PeO})_{9,7}[(\text{PeO})_{0,2}(\text{EO})_{5,5}]-\text{H}$ приблиз. 45 мол. %.

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{EO})_{22}(\text{PeO})_{9,7}\text{H}$ приблиз. 55 мол. %.

В пластиковое ведро с магнитной мешалкой, pH-метром и термометром поместили 146,5 г 50%-ного водного раствора Na-ATBS и затем по очереди добавили 105 г дистиллированной воды, 0,4 г имеющегося в продаже пеногасителя на силиконовой основе (Dow Corning® Antifoam Emulsion RD), 2,8 г макромономера 3, 137,4 г акриламида (50%-ного раствора в воде), 1,2 г 5%-ного водного раствора диэтилентриаминпентауксусной кислоты, пентанатриевой соли и 3,0 г неионного ПАВа $\text{iC}_{13}-(\text{EO})_{15}\text{H}$.

После установления уровня pH 6 с помощью 20%-ного раствора гидрохлорида натрия и добавления оставшейся воды для достижения необходимой концентрации мономеров 37 % (общее количество воды за вычетом уже добавленного количества воды, за вычетом необходимого количества кислоты) установили в растворе мономеров первичную температуру 4°C. Раствор перелили в термобанку, встроили термодатчик для записи температуры и в течение 45 мин промывали азотом и с помощью 1,6 мл 10%-ного водного раствора водорастворимого азоинициатора 2,2'-азобис-(2-метилпропионамидин)дигидрохлорида (Wako V-50), 0,12 мл 1%-ного трет-ВНРО-раствора и 0,24 мл 1%-ного раствора сульфита натрия начали полимеризацию.

При ускорении полимеризации температура поднялась приблизительно в течение 25 мин до 80-90°C. Получили твердый полимерный гель.

После охлаждения приблизительно до 50°C измельчили гелевый блок с помощью мясорубки, и высушивали полученный гелевый гранулят в сушилке с псевдооживленным слоем при 55°C в течение 2 ч. При этом получили белый твердый гранулят, который с помощью центробежной мельницы измельчили в порошок.

Среднемассовая молекулярная масса Mw составила 8-14 млн г/моль.

Сополимер 4.

Сополимер из 69 мас. % акриламида, 30 мас. % Na-акрилата и 1 мас. % макромономера 1.

Макрономер 1.

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{EO})_{24,5}(\text{BuO})_{15,8}[(\text{BuO})_{0,3}(\text{EO})_{5,8}]-\text{H}$ (B1) приблиз 60 мол. %.

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{EO})_{24,5}(\text{BuO})_{15,8}-\text{H}$ (B2) приблиз 40 мол. %.

В пластиковое ведро с магнитной мешалкой, pH-метром и термометром поместили 101,8 г 35%-ного водного раствора Na-акрилата и затем по очереди добавили 119,1 г дистиллированной воды, 0,4 г имеющегося в продаже пеногасителя на силиконовой основе (Dow Corning® Antifoam Emulsion RD), 1,2 г макромономера 1, 163,3 г акриламида (50%-ного раствора в воде), 4 г 4%-ного раствора 4,4'-азобис-(4-циановалериановой кислоты) (растворенной в 5%-ном растворе гидроксида натрия), 1,2 г 5%-ного водного раствора диэтилентриаминпентауксусной кислоты, пентанатриевой соли и 1,2 г неионного ПАВа $\text{iC}_{13}-(\text{EO})_{15}\text{H}$.

После установления уровня pH 6,75 с помощью 5%-ного раствора гидрохлорида натрия и добавления оставшейся воды для достижения необходимой концентрации мономеров 30% (общее количество воды за вычетом уже добавленного количества воды, за вычетом необходимого количества кислоты) установили в растворе мономеров первичную температуру 4°C. Раствор перелили в термобанку, встроили термодатчик для записи температуры, в течение 45 мин промывали азотом и с помощью 4 г 4%-ного метанольного раствора азоинициатора 2,2'-азобис-(2-метилпропионитрил), 0,16 мл 1%-ного трет-ВНРО-раствора и 0,16 мл 1%-ного раствора сульфита натрия начали полимеризацию. При ускорении полимеризации температура поднялась приблизительно в течение 40-50 мин до 80-90°C. Получили твердый полимерный гель.

После охлаждения измельчили гелевый блок с помощью мясорубки, и высушивали полученный гелевый гранулят в сушилке с псевдооживленным слоем при 55°C в течение 2 ч. При этом получили белый твердый гранулят, который с помощью центробежной мельницы измельчили в порошок.

Среднемассовая молекулярная масса Mw составила 10-20 млн г/моль.

Сополимер 5.

Сополимер из 69 мас. % акриламида, 30 мас. % Na-акрилата и 1 мас. % макромономера 4.

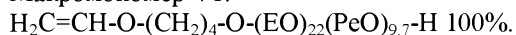
Макрономер 4.

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{EO})_{22}(\text{PeO})_{9,7}[(\text{PeO})_{0,1}(\text{EO})_{12}]-\text{H}$ приблиз. 75 мол. %.

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{EO})_{22}(\text{PeO})_{9,7}\text{H}$ приблиз. 25 мол. %.

В пластиковое ведро с магнитной мешалкой, pH-метром и термометром поместили 101,8 г 35%-ного водного раствора Na-акрилата и затем по очереди добавили 111,6 г дистиллированной воды, 0,4 г имеющегося в продаже пеногасителя на силиконовой основе (Dow Corning® Antifoam Emulsion RD), 1,2 г макромономера 4, 163,3 г акриламида (50%-ного раствора в воде), 4 г 4%-ного раствора 4,4'-азобис-(4-циановалериановой кислоты) (растворенной в 5%-ном растворе гидроксида натрия), 1,2 г 5%-ного водного раствора диэтилентриаминпентауксусной кислоты, пентанатриевой соли и 1,2 г неионного ПАВа $\text{iC}_{13}-(\text{EO})_{15}\text{H}$.

Макромномер V1.



В пластиковое ведро с магнитной мешалкой, pH-метром и термометром поместили 146,5 г 50%-ного водного раствора Na-ATBS и затем по очереди добавили 105 г дистиллированной воды, 0,4 г имеющегося в продаже пеногасителя на силиконовой основе (Dow Corning® Antifoam Emulsion RD), 2,8 г макромномера V1, 137,4 г акриламида (50%-ного раствора в воде), 1,2 г 5%-ного водного раствора диэтилентриаминпентауксусной кислоты, пентанатриевой соли и 3,0 г неионного ПАВа $\text{iC}_{13}-(\text{EO})_{15}\text{H}$.

После установления уровня pH 6 с помощью 20%-ного раствора гидрохлорида натрия и добавления оставшейся воды для достижения необходимой концентрации мономеров 37 % (общее количество воды за вычетом уже добавленного количества воды, за вычетом необходимого количества кислоты) установили в растворе мономеров первичную температуру 4°C. Раствор перелили в термобанку, встроили термодатчик для записи температуры и в течение 45 мин промывали азотом, и с помощью 1,6 мл 10%-ного водного раствора водорастворимого азоинициатора 2,2'-азобис-(2-метилпропионамидин)дигидрохлорида (Wako V-50), 0,12 мл 1%-ного трет-ВНРО-раствора и 0,24 мл 1%-ного раствора сульфита натрия начали полимеризацию.

При ускорении полимеризации температура поднялась приблизительно в течение 25 мин до 80-90°C. Получили твердый полимерный гель.

После охлаждения приблизительно до 50°C измельчили гелевый блок с помощью мясорубки, и высушивали полученный гелевый гранулят в сушилке с псевдоожиженным слоем при 55°C в течение 2 ч. При этом получили белый твердый гранулят, который с помощью центробежной мельницы измельчили в порошок.

Среднемассовая молекулярная масса Mw составила 8-14 млн г/моль.

Сополимер V2.

Сополимер из 50 мас.% акриламида, 48 мас.% Na-ATBS (натриевая соль 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты) и 2% макромномера V2.

Макромномер V2.



В пластиковое ведро с магнитной мешалкой, pH-метром и термометром поместили 146,5 г 50%-ного водного раствора Na-ATBS и затем по очереди добавили 105 г дистиллированной воды, 0,4 г имеющегося в продаже пеногасителя на силиконовой основе (Dow Corning® Antifoam Emulsion RD), 2,8 г макромномера V2, 137,4 г акриламида (50%-ного раствора в воде), 1,2 г 5%-ного водного раствора диэтилентриаминпентауксусной кислоты, пентанатриевой соли и 3,0 г неионного ПАВа $\text{iC}_{13}-(\text{EO})_{15}\text{H}$.

После установления уровня pH 6 с помощью 20%-ного раствора гидрохлорида натрия и добавления оставшейся воды для достижения необходимой концентрации мономеров 37% (общее количество воды за вычетом уже добавленного количества воды, за вычетом необходимого количества кислоты) установили в растворе мономеров первичную температуру 4°C. Раствор перелили в термобанку, встроили термодатчик для записи температуры и в течение 45 мин промывали азотом, и с помощью 1,6 мл 10%-ного водного раствора водорастворимого азоинициатора 2,2'-азобис-(2-метилпропионамидин)дигидрохлорида (Wako V-50), 0,12 мл 1%-ного трет-ВНРО-раствора и 0,24 мл 1%-ного раствора сульфита натрия начали полимеризацию. При ускорении полимеризации температура поднялась приблизительно в течение 25 мин до 80-90°C. Получили твердый полимерный гель.

После охлаждения приблизительно до 50°C измельчили гелевый блок с помощью мясорубки, и высушивали полученный гелевый гранулят в сушилке с псевдоожиженным слоем при 55°C в течение 2 ч. При этом получили белый твердый гранулят, который с помощью центробежной мельницы измельчили в порошок.

Среднемассовая молекулярная масса Mw составила 8-14 млн г/моль.

Сополимер V3.

Имеющийся в продаже сополимер для полимерного заводнения приблизительно из 50 мас.% акриламида и примерно 50 мас.% 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты со средним молекулярным весом Mw примерно $8-13 \times 10^6$ г/моль.

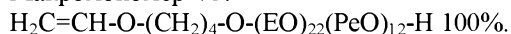
Сополимер V4.

Имеющийся в продаже сополимер для полимерного заводнения приблизительно из 75 мол.% акриламида и примерно 25 мол.% единиц Na-акрилата со средним молекулярным весом Mw приблизительно 20000000 г/моль.

Сополимер V5.

Сополимер из 69 мас.% акриламида, 30 мас.% Na-акрилата, а также 1 мас.% макромномера V3.

Макромномер V3.



Проводили испытания также, как и с сополимером 5, только вместо макромномера 4 использовали макромномер V3.

Технологические тесты.

Измерения вязкости.

Измерения вязкости проводили вискозиметром Haake RS 80 при скорости сдвига 7 с^{-1} .

Для измерения вязкости применяли водные растворы полимеров. Для растворения полимеров применяли следующую водную среду:

Водопроводная вода:

общая соленость 123 мг/л.

Морская вода (синтетическая):

общая соленость приблизительно 35 000 мг/л,

Na^+ 10 692 мг/л, K^+ 420 мг/л, Mg^{2+} 1295 мг/л, Ca^{2+} 422 мг/л, Cl^- 19 218 мг/л, HCO_3^- 145 мг/л, SO_4^{2-} 2697 мг/л.

Соотношение ионов щелочных металлов/ионов щелочно-земельных металлов 6,2.

Пластовая вода (синтетическая):

общая соленость 185548 мг/л,

Na^+ 52 079 мг/л, Mg^{2+} 2681 мг/л, Ca^{2+} 15 383 мг/л, Cl^- 115 105 мг/л, борат 117 мг/л, SO_4^{2-} 183 мг/л.

Соотношение ионов щелочных металлов/ионов щелочно-земельных металлов: 2,9; пластовая вода с высоким содержанием Ca^{2+} .

Провели следующие опыты:

Из сополимеров согласно изобретению, а также сравнительных полимеров соответственно смешивали растворы в водопроводной, морской воде и воде месторождения при различных концентрациях в пределах 500-3000 ч./млн. Соответственно определили вязкость при различной температуре.

Результаты представлены на фиг. 1-7. Соответственные испытываемые полимеры, вид водной фазы, а также концентрации применяемых полимеров представлены на фигурах.

Перечень фигур.

Фигуры 1a, 1b:	Зависимость вязкости растворов сополимеров V1 (50% AM, 48% Na-ATBS, 2% макромономера V1), V3 (50% AM, 50% ATBS) и V4 (75 мол.% AM, 25 мол.% Na-акрилат) от температуры
Фигура 2a:	Вязкость растворов сополимера V2 (50% AM, 48% Na-ATBS, 2% макромономера V2) различной концентрации при 60°C.
Фигуры 2b, 2c, 2d:	Зависимость вязкости растворов сополимера V2 от температуры.
Фигура 3a:	Вязкость растворов сополимера 1 (50% AM, 48% Na-ATBS, 2% макромономера 1) различной концентрации при 60 °C.
Фигуры 3b, 3c, 3d:	Зависимость вязкости растворов сополимера 1 от температуры.
Фигура 4a:	Вязкость растворов сополимера 2 (50% AM, 48% Na-ATBS, 2% макромономера 2) различной концентрации при 60 °C.
Фигуры 4b, 4c, 4d:	Зависимость вязкости растворов сополимера 2 от температуры.
Фигура 5a:	Вязкость растворов сополимера 3 (50% AM, 48% Na-ATBS, 2% макромономера 3) различной концентрации при 60 °C.
Фигуры 5b, 5c, 5d:	Зависимость вязкости растворов сополимера 3 от температуры.
Фигура 6a:	Вязкость растворов сополимера 4 (69% AM, 30% Na-акрилат, 1% макромономера 1) различной концентрации при 60 °C.
Фигуры 6b, 6c:	Зависимость вязкости растворов сополимера 4 от температуры.
Фигура 7a:	Вязкость растворов сополимера 5 (69% AM, 30% Na-акрилат, 1% макромономера 4) различной концентрации при 60 °C.
Фигуры 7b, 7c:	Зависимость вязкости растворов сополимера 5 от температуры.
Фигура 8a:	Вязкость растворов сополимера 6 (98% AM, 2% макромономера 1) различной концентрации при 60 °C.

Фигуры 8b, 8c:	Зависимость вязкости растворов сополимера 6 от температуры.
Фигура 9a:	Вязкость растворов сополимера 7 (56 мас.% АМ, 29,7 мас.% Na-акрилат, 12,3 мас.% Na-ATBS, 2 мас.% макромономера 1) различной концентрации при 60 °С.
Фигуры 9b, 9c, 9d:	Зависимость вязкости растворов сополимера 7 от температуры.
Фигура 10a:	Вязкость растворов сополимера V5 (69% АМ, 30% Na-акрилат, 1% макромономера 4) различной концентрации при 60 °С.
Фигуры 10b, 10c:	Зависимость вязкости растворов сополимера V5 от температуры.
Фигура 11:	Частично конический реактор для получения сополимера согласно изобретению
Фигура 12:	Полностью конический реактор для получения сополимера согласно изобретению

Комментарии к опытам.

Фиг. 1a и 1b соответственно показывают зависимость вязкости водных растворов различных сополимеров от температуры, а именно вязкость двух имеющихся в продаже неассоциативных сополимеров (сополимеры V3 и V4), а также, кроме того, ассоциативного сополимера (сополимер V1) с макромономером V1. У двух имеющихся в продаже неассоциативных сополимеров при увеличении температуры вязкость снижается. При ассоциативном сополимере вязкость водного раствора сначала значительно увеличивается, примерно при 60°C достигает максимума и затем снова уменьшается.

Фиг. 2a-2d показывают соответственно зависимость вязкости водных растворов сополимера V2 в зависимости от температуры или концентрации. Сополимер V2 содержит не смесь согласно изобретению из макромономеров (B1) и (B2), а только макромономер (B2), который не содержит концевую $[-(R^4O)_c(R^5O)_{d(1+x)}]-H$ -группу. Динамика изменения вязкости в зависимости от температуры похожа на динамику изменения вязкости при использовании сополимера V1, т.е. вязкость достигает максимума примерно при 60°C и затем снова уменьшается.

Фиг. 3a-3d показывают соответственно зависимость вязкости водных растворов сополимера 1, обнаруживающего группы сульфокислот согласно изобретению (50 мас.% акриламида, 48 мас.% ATBS, 2 мас.% макромономера) в зависимости от температуры или концентрации. Вязкость, измеренная в водопроводной воде, непрерывно увеличивается при 30-90°C и вообще не снижается. В морской воде после достижения максимума приблизительно при 50°C вязкость не снижается или снижается только незначительно, т.е. до 90°C она остается более или менее постоянной. Хотя в воде месторождения после достижения максимума вязкость снижается, но она остается такой же, как при использовании полимера V1. Фиг. 4a-4d, а также 5a-5d представляют результаты испытаний для двух других сополимеров (сополимеры 2 и 3), обнаруживающих группы сульфокислот, содержащих 50 мас.% акриламида, 48 мас.% ATBS, а также 2 мас.% макромономера, причем соответственно применяли другие макромономеры (B). Результаты очень схожи с результатами при использовании сополимера 1.

Фиг. 6a-6c, а также 7a-7c представляют результаты испытаний для сополимеров, обнаруживающих СООН-группы, а именно для сополимеров, содержащих 69 мас.% акриламида, 30 мас.% акрилата натрия, а также 1 мас.% макромономера (сополимеры 4 и 5). Состав в значительной мере соответствует составу полимера V4, только сополимер V4 не содержит макромономера. Измерения вязкости в зависимости от концентрации ожидаемо показывают ясное отличие между применением водопроводной или морской воды и применением сополимеров, обнаруживающих группы сульфокислот. Вязкость сополимера 4 в водопроводной воде в пределах 30-90°C слегка снижается, но при 80°C снова начинает немного увеличиваться. В морской воде вязкость при использовании низкой концентрации более или менее не зависит от температуры, однако при 2000 ч./млн вязкость сильно увеличивается при увеличении температуры. Свойства водных растворов сополимера 5 являются схожими. Таким образом, сополимеры, содержащие -СООН-группы, также хорошо подходят для использования при полимерном заводнении в воде умеренной солености как морская вода.

Свойства в пористой среде (заводнения ядра для исследования).

С помощью сополимера 1 провели заводнение ядра для исследования. Для этого использовали растворы сополимера 1 в искусственной морской воде (состав см. выше) с концентрацией полимеров 300, 500 и 1000 ч./млн. Для заводнения ядра для исследования применяли бентхеймский песчаник с проницаемостью приблизительно 2 Д. Испытания проводили соответственно при 60°C.

На первом этапе сначала закачали синтетическую морскую воду без полимера при скорости потока 1 мл/мин через ядро, и измерили через ядро разность в давлении. Затем через ядро закачали растворы полимеров при скорости потока 1 мл/мин, и определили соответственно разность в давлении.

Затем из соотношения разности в давлении раствора полимеров и чистой морской воды рассчитали так называемый фактор устойчивости (ФУ). Высокий ФУ указывает на эффективное сгущение водного раствора растворенным полимером. ФУ-значения сополимера 1 представлены в следующей таблице:

Концентрация полимеров [ч./млн.]	Фактор устойчивости (ФУ)
300	139
500	393
1000	721

Результаты показывают, что сополимер 1 при незначительной концентрации 300 ч./млн также имеет высокое ФУ-значение.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

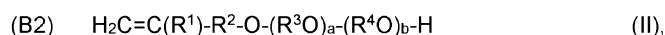
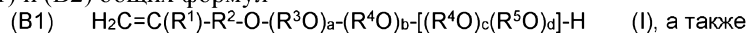
1. Способ добычи нефти из подземного нефтяного месторождения, при котором в нефтяное месторождение по меньшей мере через одну нагнетательную скважину нагнетают водную композицию, содержащую по меньшей мере один водорастворимый сополимер (Р) сгущающего действия, и из месторождения по меньшей мере через одну эксплуатационную скважину извлекают сырую нефть, и причем водорастворимый сополимер (Р) содержит по меньшей мере:

(А) 35-99,5 мас.% по меньшей мере одного нейтрального моноэтиленовоненасыщенного гидрофильного мономера (А), выбранного из группы (мет)акриламида, N-метил(мет)акриламида, N,N'-диметил(мет)акриламида или N-метилол(мет)акриламида,

(В) 0,01-15 мас.% по меньшей мере одного моноэтиленовоненасыщенного макромономера (В), содержащего, по меньшей мере, кроме моноэтиленовоненасыщенной группы, одну гидрофильную группу и одну гидрофобную группу, а также

(С) 0,1-64,9 мас.% по меньшей мере одного гидрофильного, анионного моноэтиленовоненасыщенного мономера (С), содержащего по меньшей мере одну кислотную группу, выбранную из группы -COOH, -SO₃H или -PO₃H₂ групп или их солей,

отличающийся тем, что по меньшей мере один макромономер (В) означает смесь, содержащую макромономеры (В1) и (В2) общих формул



причем указания количества мономеров соответственно относятся к общему количеству всех мономеров в сополимере (Р), молярная доля х макромономеров (В1) относительно суммы (В1) и (В2) составляет 0,1-0,99, и причем остатки и индексы имеют следующие значения:

R¹ - H или метил,

R² - простая связь или двухвалентная связывающая группа -OR³⁵-, причем R³⁵ означает алкиленовую группу с 1-6 атомами углерода,

R³ - независимо друг от друга этиленовые группы -CH₂CH₂-, 1,2-пропиленовые группы -CH₂-CH(CH₃)- или алкиленовые группы R⁴ при условии, что по меньшей мере 90 мол.% остатков R³ означают этиленовые группы,

R⁴ - независимо друг от друга алкиленовые группы -CR⁶(R⁷)-CR⁸(R⁹)-, причем остатки R⁶, R⁷, R⁸ и R⁹ независимо друг от друга означают H или линейный или разветвленный алкильный остаток с 1-8 атомами углерода при условии, что не все остатки означают H, и сумма атомов углерода остатков R⁶, R⁷, R⁸ и R⁹ составляет 2-8,

R⁵ - этиленовая группа -CH₂CH₂-,

a - число от 10 до 35,

b - число от 5 до 30,

c - число от 0 до 2,

d - число от 1 до 15,

и причем далее

сополимер имеет среднемассовую молекулярную массу Mw 1×10⁶-30×10⁶ г/моль,

количество сополимера в водной композиции составляет 0,02-2 мас.% и

температура нефтяного месторождения составляет 20-120°C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что температура месторождения составляет 35-120°C.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что температура месторождения составляет 40-100°C.

4. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что водная композиция содержит соли.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что концентрация соли составляет 5000-250000 ч./млн относительно суммы всех компонентов композиции.

6. Способ по одному из пп.1-5, отличающийся тем, что 2 или 3 остатка R⁶, R⁷, R⁸ и R⁹ означают H, и

сумма атомов углерода остатков R^6 , R^7 , R^8 и R^9 составляет 2 или 3.

7. Способ по одному из пп.1-6, отличающийся тем, что количество $b+c$ остатков R^4O выбирают при условии, что сумма всех атомов углерода всех присутствующих остатков R^6 , R^7 , R^8 и R^9 составляет 25-50.

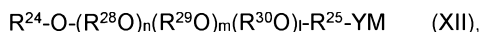
8. Способ по одному из пп.1-7, отличающийся тем, что молярная доля x мономеров (B1) составляет 0,4-0,95 относительно суммы из (B1) и (B2).

9. Способ по одному из пп.1-8, отличающийся тем, что способ является процессом щелочно-полимерного заводнения, а водная композиция, применяемая для нагнетания, содержит дополнительно по меньшей мере одно основание.

10. Способ по одному из пп.1-8, отличающийся тем, что способ является процессом щелочно-ПАВ-полимерного заводнения, а водная композиция, применяемая для нагнетания, содержит дополнительно по меньшей мере одно основание и по меньшей мере одно ПАВ.

11. Способ по п.9 или 10, отличающийся тем, что водная композиция имеет значение pH 9-13.

12. Способ по п.10 или 11, отличающийся тем, что по меньшей мере одно из ПАВ означает анионное ПАВ общей формулы



причем остатки и индексы имеют следующие значения:

R^{24} - алифатическая, циклоалифатическая и/или ароматическая углеводородная группа с 10-36 атомами углерода,

R^{28} независимо друг от друга означают бутиленовые группы $-CR^{31}(R^{32})-CR^{33}(R^{34})-$, причем остатки R^{31} , R^{32} , R^{33} и R^{34} независимо друг от друга означают H, метил или этил при условии, что сумма атомов углерода R^{31} , R^{32} , R^{33} и R^{34} соответственно составляет 2, и причем по меньшей мере в 70 мол.% единиц R^{28} остатки R^{31} , R^{32} и R^{33} означают H, и R^{34} означает этил,

R^{29} - 1,2-пропиленовая группа $-CH_2-CH(CH_3)-$,

R^{30} - $-CH_2CH_2-$,

R^{25} - простая связь или алкиленовая группа с 2-6 атомами углерода, которые при необходимости также могут быть замещены OH-группами,

Y - группа, выбранная из группы сульфатных, сульфонатных, карбоксилатных и фосфатных групп,

M - H или катион,

$n=0-25$,

$m=0-35$,

$l=0-75$, и

$n+m+l=3-75$.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что остатки R^{24} означают линейные алифатические углеводородные остатки R^{24a} с 12-22 атомами углерода.

14. Способ по п.12, отличающийся тем, что остатки R^{24} означают разветвленные алифатические углеводородные остатки R^{24b} с 12-28 атомами углерода.

15. Способ по п.10 или 11, отличающийся тем, что по меньшей мере одно из ПАВ означает олефин-сульфонат.

16. Способ по одному из пп.1-15, отличающийся тем, что композиция дополнительно содержит по меньшей мере один комплексообразователь.

17. Способ по одному из пп.1-16, отличающийся тем, что композиция дополнительно содержит по меньшей мере один акцептор свободных радикалов.

18. Способ по одному из пп.1-17, отличающийся тем, что композиция дополнительно содержит по меньшей мере один акцептор кислорода.

19. Способ по одному из пп.1-18, отличающийся тем, что сополимер (P) означает сополимер (P1), который содержит:

40-60 мас.% (мет)акриламида в качестве мономера (A), а также

0,1-5 мас.% макромономеров (B1) и (B2), причем молярная доля макромономера (B1) относительно суммы (B1) и (B2) составляет 0,3-0,95, и причем остатки и индексы в формулах (I) и (II) имеют следующие значения:

R^1 - H или метил,

R^2 - двухвалентная связывающая группа $-OR^{35}-$, причем R^{35} означает линейную 1, ω -алкиленовую группу $-(CH_2)_k-$, где k означает 1-6,

R^3 - этиленовые группы $-CH_2CH_2-$,

R^4 - независимо друг от друга алкиленовые группы $-CR^6(R^7)-CR^8(R^9)-$, причем сумма атомов углерода R^6 , R^7 , R^8 и R^9 соответственно составляет 2, и причем по меньшей мере в 70 мол.% единиц $-CR^6(R^7)CR^8(R^9)-$ остатки R^6 , R^7 и R^8 означают H, и R^9 означает этил,

R^5 - этиленовая группа $-CH_2CH_2-$,

a - число от 20 до 28,

b - число от 10 до 25,

c - число от 0 до 1,5,

d - число от 1,5 до 10,

и далее

40-55 мас.% по меньшей мере одного гидрофильного анионного моноэтиленовоненасыщенного мономера (С), содержащего SO_3H -группы или их соли,

причем количество мономеров соответственно рассчитано относительно количества всех мономеров в сополимере (P1).

20. Способ по п.19, отличающийся тем, что водная композиция содержит соли в концентрации 5000-250000 ч./млн относительно суммы всех компонентов композиции.

21. Способ по п.19 или 20, отличающийся тем, что температура месторождения составляет 50-120°C.

22. Способ по одному из пп.1-18, отличающийся тем, что сополимер (P) означает сополимер (P2), который содержит:

50-85 мас.% (мет)акриламида в качестве мономера (А), а также

0,1-10 мас.% макромономеров (B1) и (B2), причем молярная доля макромономера (B1) относительно суммы (B1) и (B2) составляет 0,3-0,95, и причем остатки и индексы в формулах (I) и (II) имеют следующие значения:

R^1 - Н или метил,

R^2 - двухвалентная связывающая группа $-\text{OR}^{35}$ -, причем R^{35} означает линейную 1, ω -алкиленовую группу $-(\text{CH}_2)_k$ -, где k означает 1-6,

R^3 - этиленовые группы $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -,

R^4 - независимо друг от друга означает алкиленовые группы $-\text{CR}^6(\text{R}^7)-\text{CR}^8(\text{R}^9)$ -, причем сумма атомов углерода R^6 , R^7 , R^8 и R^9 соответственно составляет 2, и причем по меньшей мере в 70 мол.% единиц $-\text{CR}^6(\text{R}^7)\text{CR}^8(\text{R}^9)$ - остатки R^6 , R^7 и R^8 означают Н, и R^9 означает этил,

R^5 - этиленовая группа $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -,

a - число от 20 до 28,

b - число от 10 до 25,

c - число от 0 до 2,

d - число от 1,5 до 10,

и далее

5-45 мас.% по меньшей мере одного гидрофильного анионного моноэтиленовоненасыщенного мономера (С), содержащего COOH -группы или их соли,

причем количество мономеров соответственно рассчитано относительно количества всех мономеров в сополимере (P2).

23. Способ по п.22, отличающийся тем, что водная композиция содержит соли в концентрации 2000-60000 ч./млн относительно суммы всех компонентов композиции.

24. Способ по п.22 или 23, отличающийся тем, что температура месторождения составляет 35-90°C.

25. Способ по одному из пп.1-18, отличающийся тем, что сополимер (P) означает сополимер (P3), который содержит:

30-85 мас.% (мет)акриламида в качестве мономера (А), а также

0,1-10 мас.% макромономеров (B1) и (B2), причем молярная доля макромономеров (B1) относительно суммы (B1) и (B2) составляет 0,3-0,95, и причем остатки и индексы в формулах (I) и (II) имеют следующие значения:

R^1 - Н или метил,

R^2 - двухвалентная связывающая группа $-\text{OR}^{35}$ -, причем R^{35} означает линейную 1, ω -алкиленовую группу $-(\text{CH}_2)_k$ -, где k означает 1-6,

R^3 - этиленовые группы $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -,

R^4 - независимо друг от друга алкиленовые группы $-\text{CR}^6(\text{R}^7)-\text{CR}^8(\text{R}^9)$ -, причем сумма атомов углерода R^6 , R^7 , R^8 и R^9 соответственно составляет 2, и причем по меньшей мере в 70 мол.% единиц $-\text{CR}^6(\text{R}^7)\text{CR}^8(\text{R}^9)$ - остатки R^6 , R^7 и R^8 означают Н, и R^9 означает этил,

R^5 - этиленовая группа $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -,

a - число от 20 до 28,

b - число от 10 до 25,

c - число от 0 до 2,

d - число от 1,5 до 10,

и далее

по меньшей мере два гидрофильных, анионных моноэтиленовоненасыщенных мономера (С), содержащих 5-40 мас.% по меньшей мере одного мономера (C1), содержащего COOH -группы или их соли, а также 5-40 мас.% по меньшей мере одного мономера (C2), содержащего $-\text{SO}_3$ -группы или их соли,

причем количество мономеров соответственно рассчитано относительно количества всех мономеров в сополимере (P3).

26. Способ по п.25, отличающийся тем, что водная композиция содержит соли в концентрации 5000-150000 ч./млн относительно суммы всех компонентов композиции.

27. Способ по п.25 или 26, отличающийся тем, что температура месторождения составляет 40-100°C.

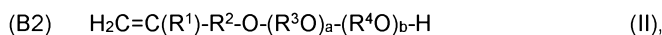
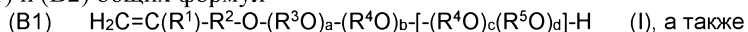
28. Водорастворимый сополимер (P), содержащий по меньшей мере:

(А) 30-99,99 мас.% по меньшей мере одного нейтрального моноэтиленовоненасыщенного гидрофильного мономера (А), выбранного из группы (мет)акриламида, N-метил(мет)акриламида, N,N'-диметил(мет)акриламида или N-метилол(мет)акриламида,

(В) 0,01-15 мас.% по меньшей мере одного моноэтиленовоненасыщенного макромономера (В), содержащего, по меньшей мере, кроме моноэтиленовоненасыщенной группы, одну гидрофильную группу и одну гидрофобную группу, а также

(С) 0,1-69,99 мас.% по меньшей мере одного гидрофильного, анионного моноэтиленовоненасыщенного мономера (С), содержащего по меньшей мере одну кислотную группу, выбранную из группы -COOH, -SO₃H или -PO₃H₂ групп или их солей,

отличающийся тем, что по меньшей мере один макромономер (В) означает смесь, содержащую макромомеры (В1) и (В2) общих формул



причем указания количества мономеров соответственно относятся к общему количеству всех мономеров в сополимере (P), молярная доля x макромономеров (В1) относительно суммы (В1) и (В2) составляет 0,1-0,99, и причем остатки и индексы имеют следующие значения:

R¹ - H или метил,

R² - простая связь или двухвалентная связывающая группа -OR³⁵-, причем R³⁵ означает алкиленовую группу с 1-6 атомами углерода,

R³ - независимо друг от друга этиленовые группы -CH₂CH₂-, 1,2-пропиленовые группы или алкиленовые группы R⁴ при условии, что по меньшей мере 90 мол.% остатков R³ означают этиленовые группы,

R⁴ - независимо друг от друга алкиленовые группы -CR⁶(R⁷)-CR⁸(R⁹)-, причем остатки R⁶, R⁷, R⁸ и R⁹ независимо друг от друга означают H или линейный или разветвленный алкильный остаток с 1-8 атомами углерода при условии, что не все остатки означают H, и сумма атомов углерода остатков R⁶, R⁷, R⁸ и R⁹ составляет 2-8,

R⁵ - этиленовая группа -CH₂CH₂-,

a - число от 10 до 35,

b - число от 5 до 30,

c - число от 0 до 2,

d - число от 1 до 15,

и причем сополимер имеет среднемассовую молекулярную массу Mw 1×10⁶-30×10⁶ г/моль.

29. Сополимер (P) по п.28, отличающийся тем, что он означает сополимер (P1), который содержит:

40-60 мас.% (мет)акриламида в качестве мономера (А), а также

0,1-5 мас.% макромономеров (В1) и (В2), причем молярная доля макромономеров (В1) относительно суммы (В1) и (В2) составляет 0,3-0,95, и причем остатки и индексы в формулах (I) и (II) имеют следующие значения:

R¹ - H или метил,

R² - двухвалентная связывающая группа -OR³⁵-, причем R³⁵ означает линейную 1,ω-алкиленовую группу -(CH₂)_k-, где k означает 1-6,

R³ - этиленовые группы -CH₂CH₂-,

R⁴ - независимо друг от друга алкиленовые группы -CR⁶(R⁷)-CR⁸(R⁹)-, причем сумма атомов углерода R⁶, R⁷, R⁸ и R⁹ соответственно составляет 2, и причем по меньшей мере в 70 мол.% единиц -CR⁶(R⁷)-CR⁸(R⁹)- остатки R⁶, R⁷ и R⁸ означают H, и R⁹ означает этил,

R⁵ - этиленовая группа -CH₂CH₂-,

a - число от 20 до 28,

b - число от 10 до 30,

c - число от 0 до 2,

d - число от 1,5 до 10,

и далее

40-55 мас.% по меньшей мере одного гидрофильного, анионного моноэтиленовоненасыщенного мономера (С), содержащего SO₃H-группы или их соли,

причем количество мономеров соответственно рассчитано относительно количества всех мономеров в сополимере (P1).

30. Сополимер (P) по п.28, отличающийся тем, что он означает сополимер (P2), который содержит:

50-85 мас.% (мет)акриламида в качестве мономера (А), а также

0,1-10 мас.% макромономеров (В), причем молярная доля макромономеров (В1) относительно суммы (В1) и (В2) составляет 0,3-0,95, и причем остатки и индексы в формулах (I) и (II) имеют следующие значения:

R^1 - Н или метил,
 R^2 - двухвалентная связывающая группа $-OR^{35}$ -, причем R^{35} означает линейную 1,ω-алкиленовую группу $-(CH_2)_k-$, где k означает 1-6,
 R^3 - этиленовые группы $-CH_2CH_2-$,
 R^4 - независимо друг от друга алкиленовые группы $-CR^6(R^7)-CR^8(R^9)-$, причем сумма атомов углерода R^6 , R^7 , R^8 и R^9 соответственно составляет 2, и причем по меньшей мере в 70 мол.% единиц $-CR^6(R^7)CR^8(R^9)-$ остатки R^6 , R^7 и R^8 означают Н, и R^9 означает этил,
 R^5 - этиленовая группа $-CH_2CH_2-$,
a - число от 20 до 28,
b - число от 10 до 25,
c - число от 0 до 2,
d - число от 1,5 до 10,
и далее
5-45 мас.% по меньшей мере одного гидрофильного, анионного моноэтиленовоненасыщенного мономера (С), содержащего $COOH$ -группы или их соли,
причем количество мономеров соответственно рассчитано относительно количества всех мономеров в сополимере (P2).

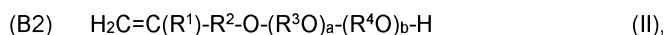
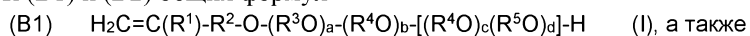
31. Сополимер (P) по п.28, отличающийся тем, что он означает сополимер (P3), который содержит:
30-85 мас.% (мет)акриламида в качестве мономера (А), а также
0,1-10 мас.% макромономеров (В), причем молярная доля макромономеров (В1) относительно суммы (В1) и (В2) составляет 0,3-0,95, и причем остатки и индексы в формулах (I) и (II) имеют следующие значения:

R^1 - Н или метил,
 R^2 - двухвалентная связывающая группа $-OR^{35}$ -, причем R^{35} означает линейную 1,ω-алкиленовую группу $-(CH_2)_k-$, где k означает 1-6,
 R^3 - этиленовые группы $-CH_2CH_2-$,
 R^4 - независимо друг от друга алкиленовые группы $-CR^6(R^7)-CR^8(R^9)-$, причем сумма атомов углерода R^6 , R^7 , R^8 и R^9 соответственно составляет 2, и причем по меньшей мере в 70 мол.% единиц $-CR^6(R^7)CR^8(R^9)-$ остатки R^6 , R^7 и R^8 означают Н, и R^9 означает этил,
 R^5 - этиленовая группа $-CH_2CH_2-$,
a - число от 20 до 28,
b - число от 10 до 25,
c - число от 0 до 2,
d - число от 1,5 до 10,
и далее
по меньшей мере два гидрофильных, анионных моноэтиленовоненасыщенных мономера (С), содержащих 5-40 мас.% по меньшей мере одного мономера (С1), содержащего $COOH$ -группы или их соли, а также 5-40 мас.% по меньшей мере одного мономера (С2), содержащего SO_3H -группы или их соли,
причем количество мономеров соответственно рассчитано относительно количества всех мономеров в сополимере (P3).

32. Водная композиция, содержащая по меньшей мере один водорастворимый сополимер (P) сгущающего действия по одному из пп.28-31, отличающаяся тем, что количество сополимера в водной композиции составляет 0,02-2 мас.%.

33. Способ получения водорастворимого сополимера (P) по п.28, включающий, по меньшей мере, следующие стадии технологического процесса:

(a) предоставление водного раствора мономеров, содержащего, по меньшей мере, воду,
35-99,5 мас.% по меньшей мере одного нейтрального моноэтиленовоненасыщенного гидрофильного мономера (А), выбранного из группы (мет)акриламида, N-метил(мет)акриламида, N,N'-диметил(мет)акриламида или N-метилол(мет)акриламида,
0,01-15 мас.% по меньшей мере одного моноэтиленовоненасыщенного макромономера (В), содержащего, по меньшей мере, кроме моноэтиленовоненасыщенной группы, одну гидрофильную группу и одну гидрофобную группу, причем по меньшей мере один макромономер (В) означает смесь, содержащую макромомеры (В1) и (В2) общих формул



причем указания количества мономеров соответственно относятся к общему количеству всех мономеров в сополимере (P), молярная доля x макромономеров (В1) относительно суммы (В1) и (В2) составляет 0,1-0,99, и причем остатки и индексы в формулах (I) и (II) имеют указанные в п.33 значения, а также
0,1-69,99 мас.% по меньшей мере одного гидрофильного, анионного моноэтиленовоненасыщенного мономера (С), содержащего по меньшей мере одну кислотную группу, выбранную из группы $-COOH$,

-SO₃H или -PO₃H₂ групп или их солей,

причем концентрация всех мономеров вместе составляет 10-60 мас.% относительно водного раствора мономеров,

(b) охлаждение водного раствора мономеров до температуры ниже 10°C,

(c) добавление по меньшей мере одного термического инициатора для радикальной полимеризации к водному раствору мономеров, причем по меньшей мере один из инициаторов может начинать радикальную полимеризацию при температуре ниже +10°C,

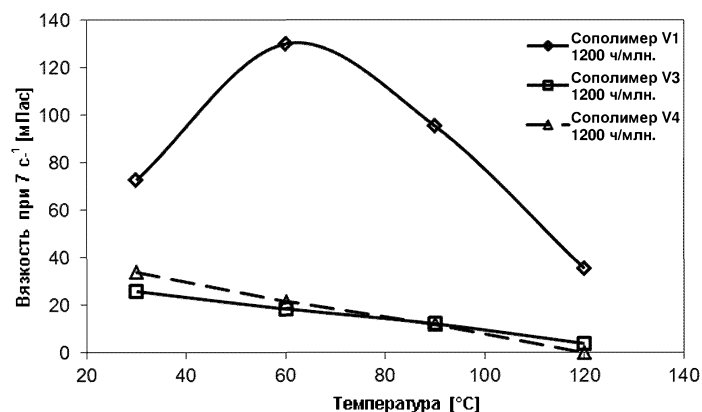
(d) полимеризация смеси мономеров в основном при адиабатических условиях, причем смесь нагревается под воздействием возникшего тепла полимеризации, и образуется полимерный гель,

(e) измельчение образовавшегося полимерного геля,

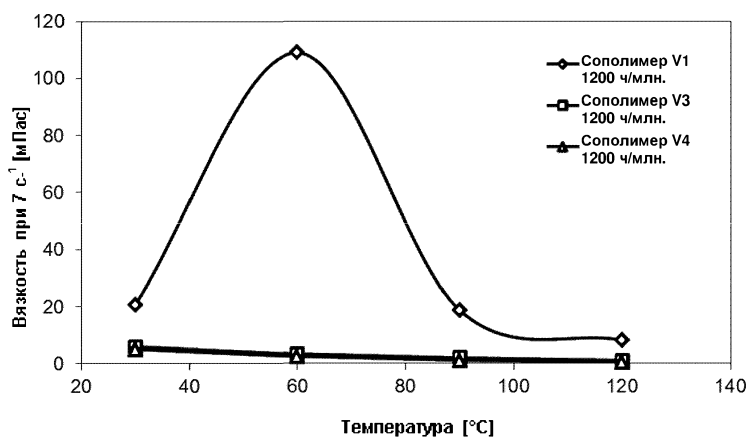
(f) высушивание полимерного геля.

34. Способ по п.33, отличающийся тем, что водный раствор мономеров дополнительно содержит непolyмеризуемое поверхностно-активное соединение (Т).

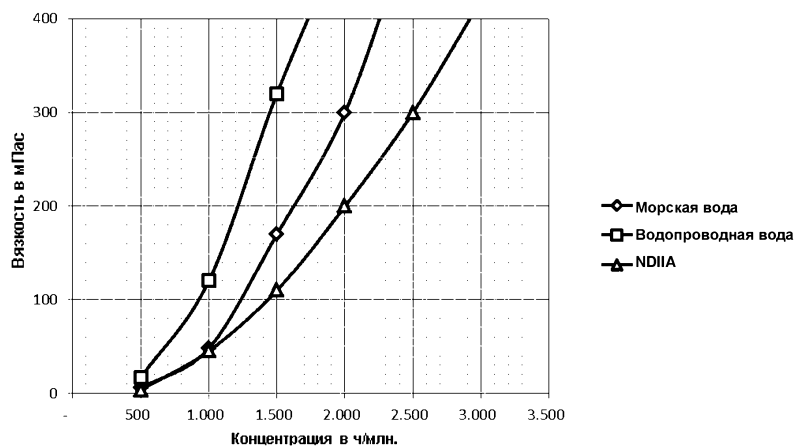
35. Способ по п.33 или 34, отличающийся тем, что полимеризацию проводят в коническом реакторе, причем конический реактор означает трубчатый реактор (1) с диаметром D1, который в нижнем конце имеет коническое сужение (2), причем диаметр в конце конического сужения равен D2, соотношение D1/D2 2:1-25:1, и угол между стенкой в цилиндрической части (1) и стенкой в зоне конического сужения (2) составляет больше 120° и меньше 180°, и реактор дополнительно содержит одно блокирующее устройство (3), расположенное на нижнем конце конического сужения, а также содержит по меньшей мере одно подающее устройство (4) в верхней части реактора, причем стадии (a) и (b) проводят в подходящих смешивающих и охлаждающих устройствах, расположенных вне конического реактора, охлажденную смесь мономеров подают оттуда через подающее устройство (4) в реактор, и после полимеризации за счет открывания блокирующего устройства (3) и с помощью нагнетания по меньшей мере одного газа через подающее устройство (4) из реактора через открытое подающее отверстие вытесняют образовавшийся полимерный гель (5).



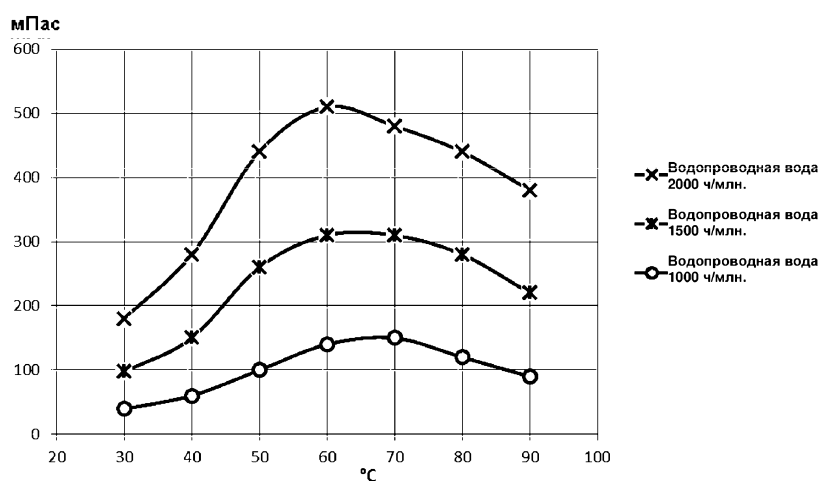
Фиг. 1а. Вязкость водных растворов сравнительных полимеров V1, V3 и V4 в водопроводной воде.



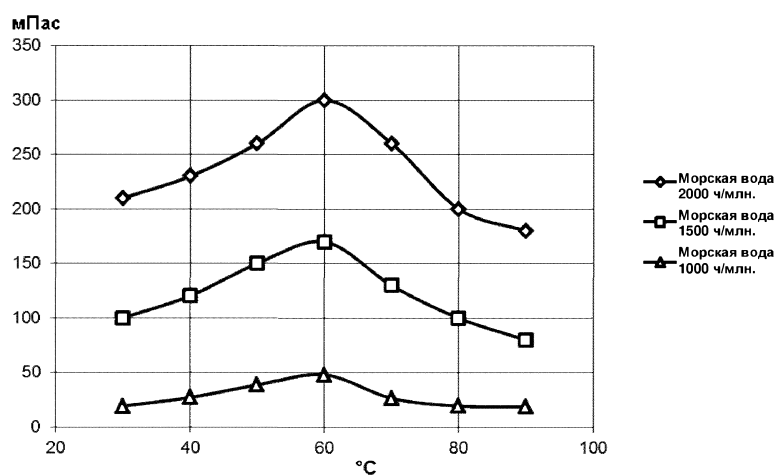
Фиг. 1б. Вязкость водных растворов сравнительных полимеров V1, V3 и V4 в пластовой воде.



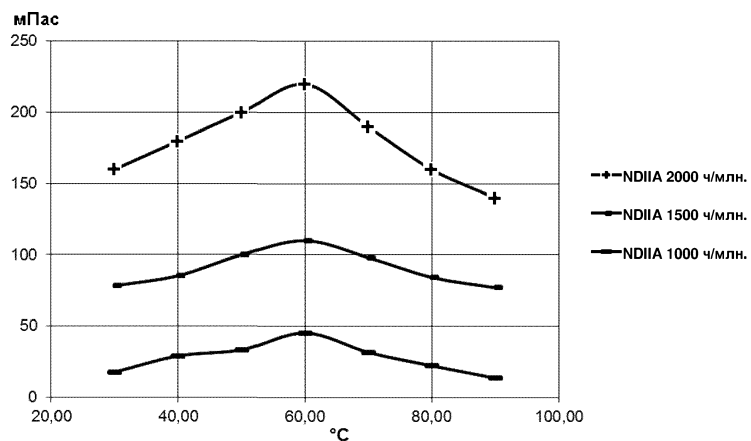
Фиг. 2а. Вязкость сополимера V2 при 60°C при различных концентрациях в морской воде, водопроводной воде и пластовой воде.



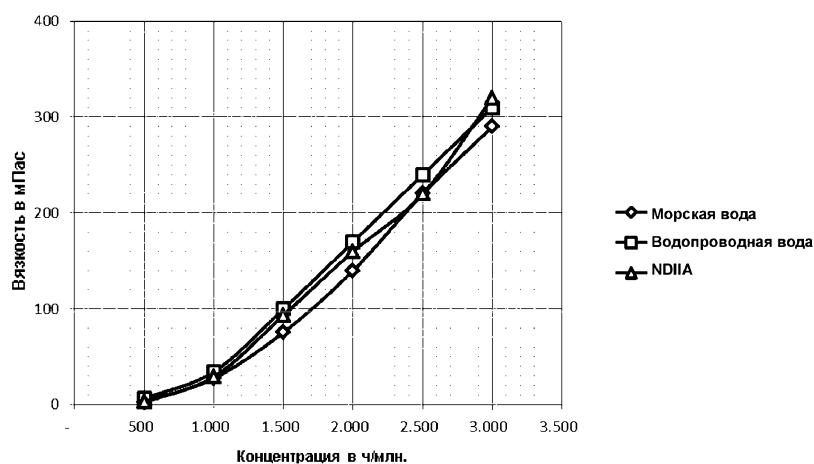
Фиг. 2б. Вязкость водных растворов сополимера V2 в водопроводной воде при различных температурах и концентрациях.



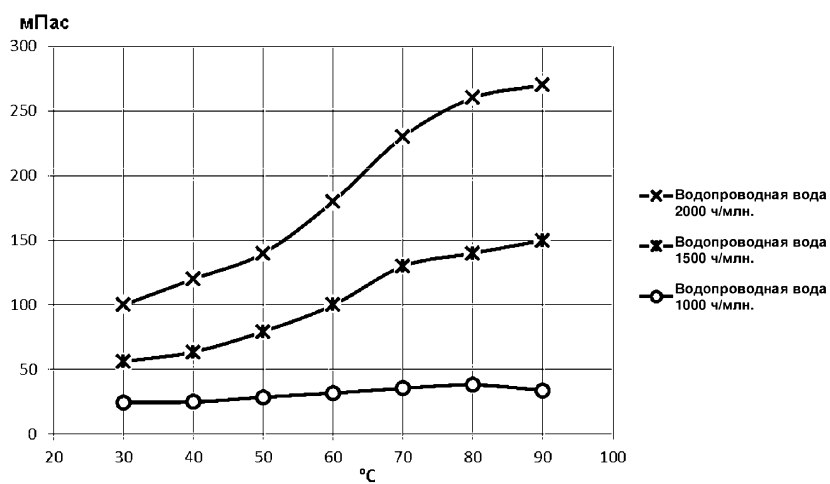
Фиг. 2с. Вязкость растворов сополимера V2 в морской воде при различных температурах и концентрациях.



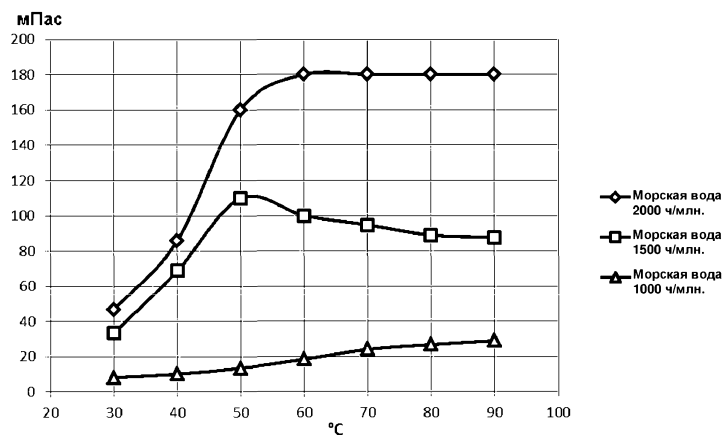
Фиг. 2d. Вязкость растворов сополимера V2 в пластиковой воде при различных температурах и концентрациях.



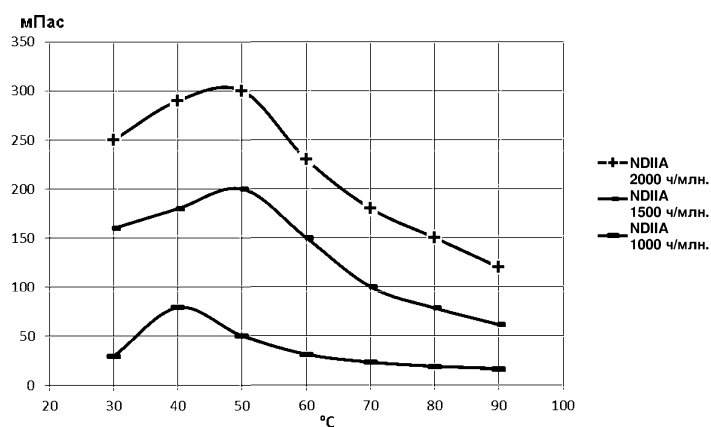
Фиг. 3a. Вязкость сополимера 1 при 60°C при различных концентрациях в морской воде, водопроводной воде и пластиковой воде.



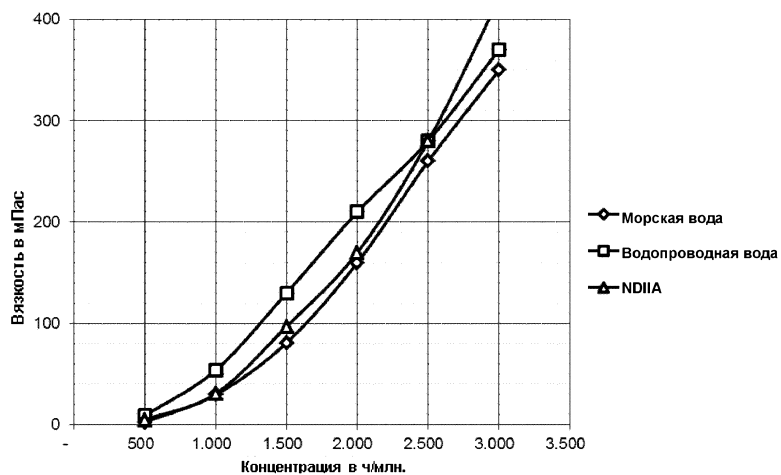
Фиг. 3b. Вязкость растворов сополимера 1 в водопроводной воде при различных температурах и концентрациях.



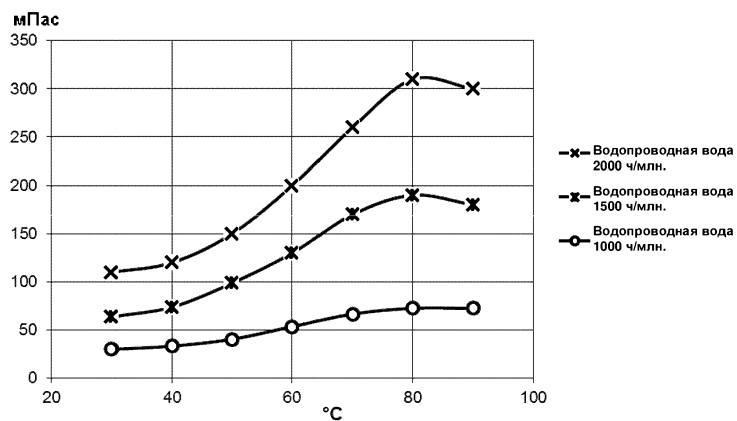
Фиг. 3с. Вязкость растворов сополимера 1 в морской воде при различных температурах и концентрациях.



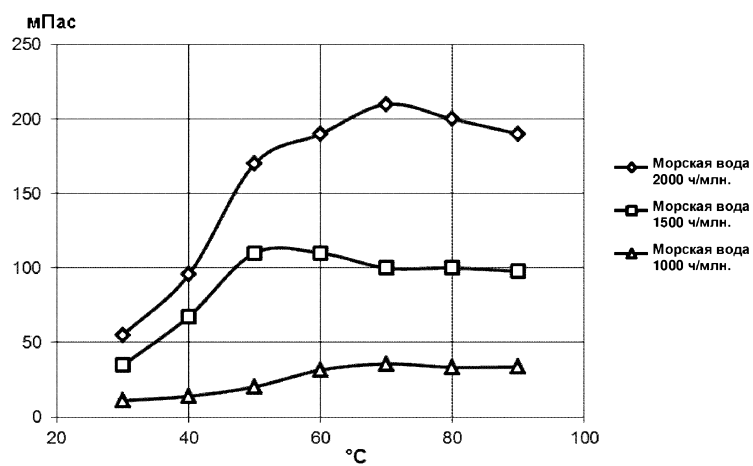
Фиг. 3д. Вязкость растворов сополимера 1 в пластиковой воде при различных температурах и концентрациях.



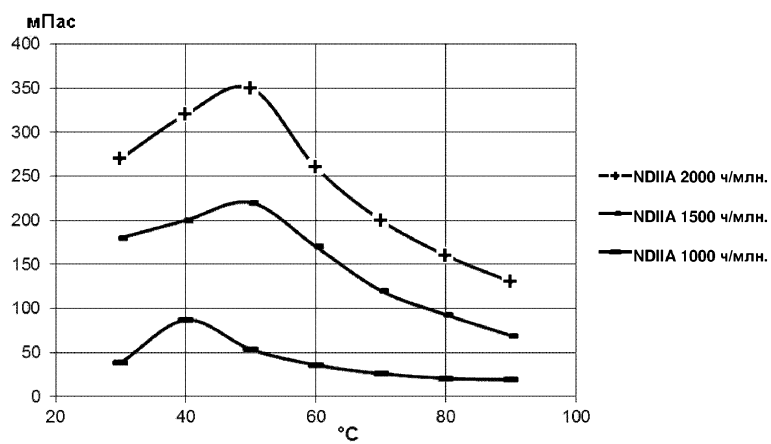
Фиг. 4а. Вязкость сополимера 2 при 60°C при различных концентрациях в морской воде, водопроводной воде и пластиковой воде.



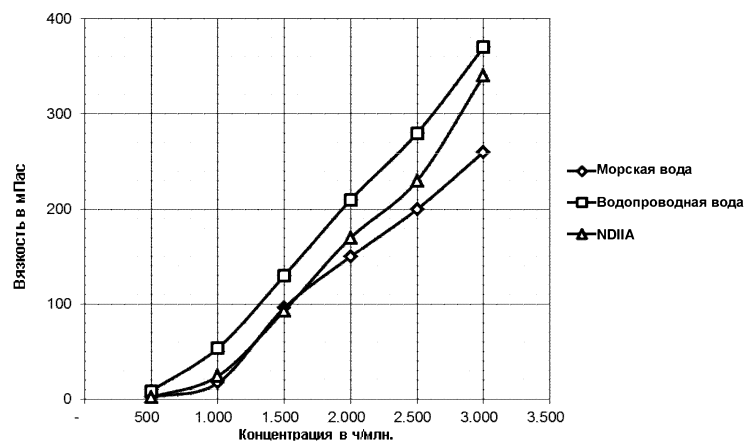
Фиг. 4б. Вязкость растворов сополимера 2 в водопроводной воде при различных температурах и концентрациях.



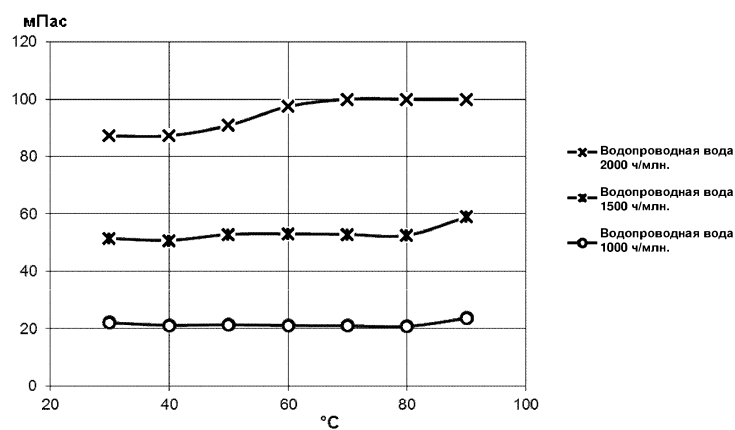
Фиг. 4с. Вязкость растворов сополимера 2 в морской воде при различных температурах и концентрациях.



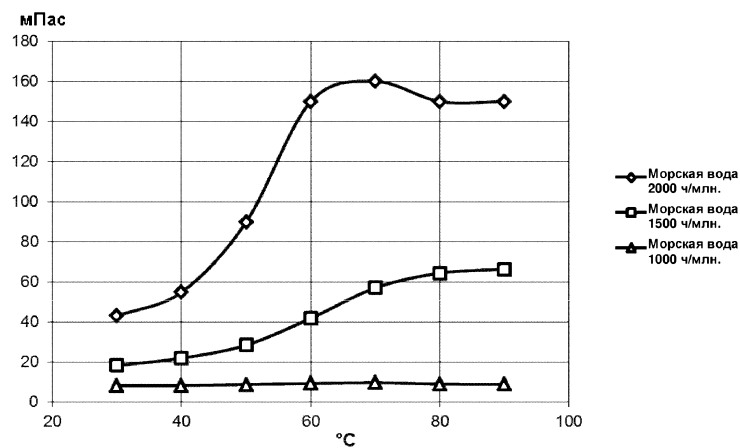
Фиг. 4д. Вязкость растворов сополимера 2 в пластовой воде при различных температурах и концентрациях.



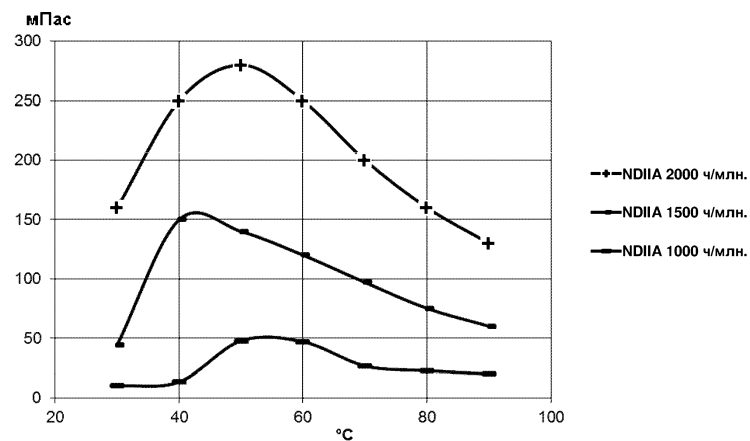
Фиг. 5а. Вязкость сополимера 3 при 60°C при различных концентрациях в морской воде, водопроводной воде и пластовой воде.



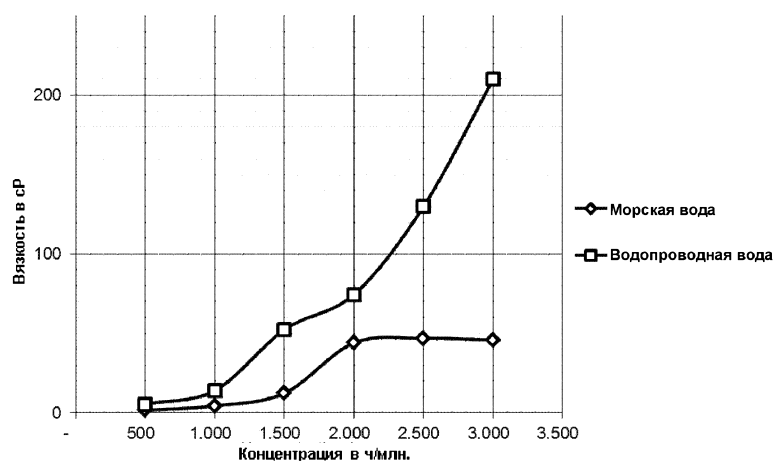
Фиг. 5б: Вязкость растворов сополимера 3 в водопроводной воде при различных температурах и концентрациях.



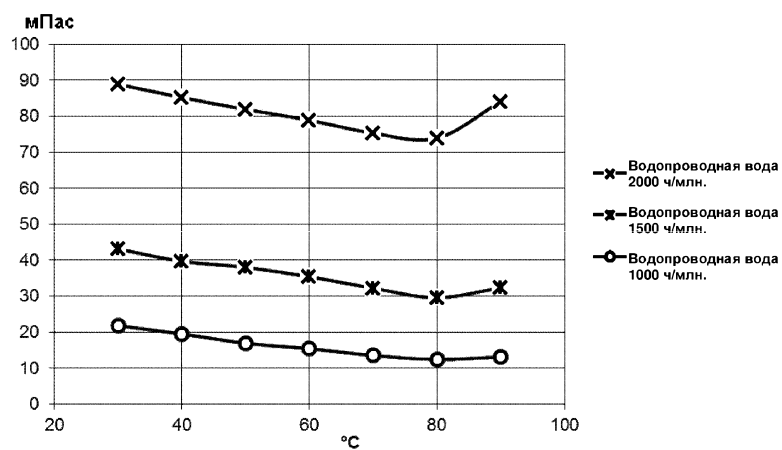
Фиг. 5с. Вязкость растворов сополимера 3 в морской воде при различных температурах и концентрациях.



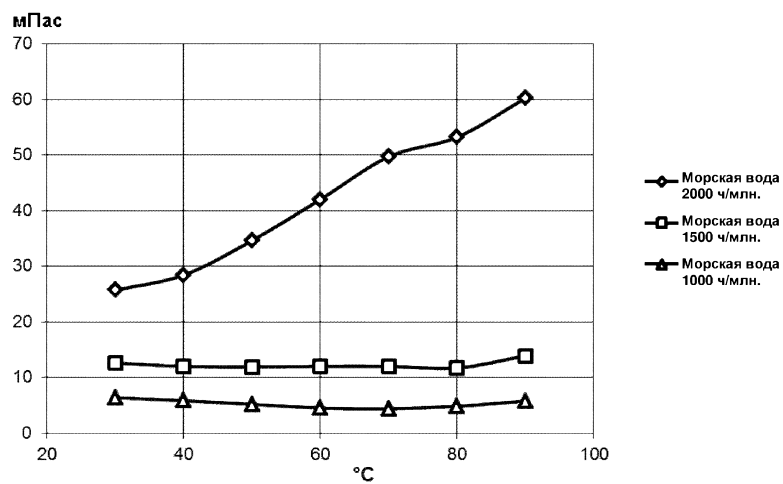
Фиг. 5d. Вязкость растворов сополимера 3 в пластовой воде при различных температурах и концентрациях.



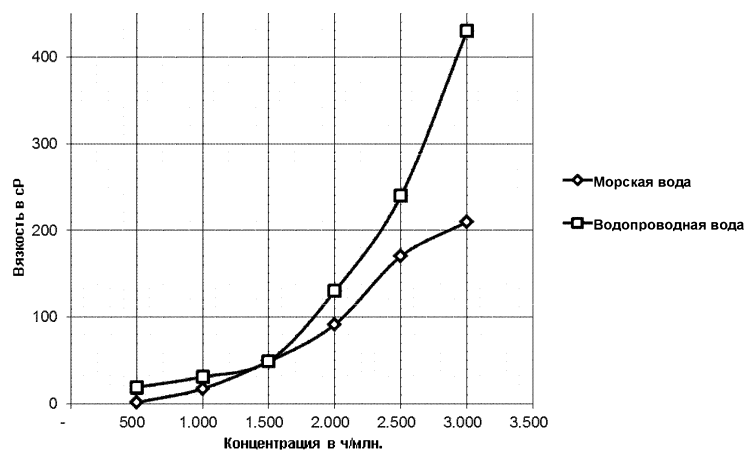
Фиг. 6a. Вязкость сополимера 4 при 60°C при различных концентрациях в морской воде и водопроводной воде.



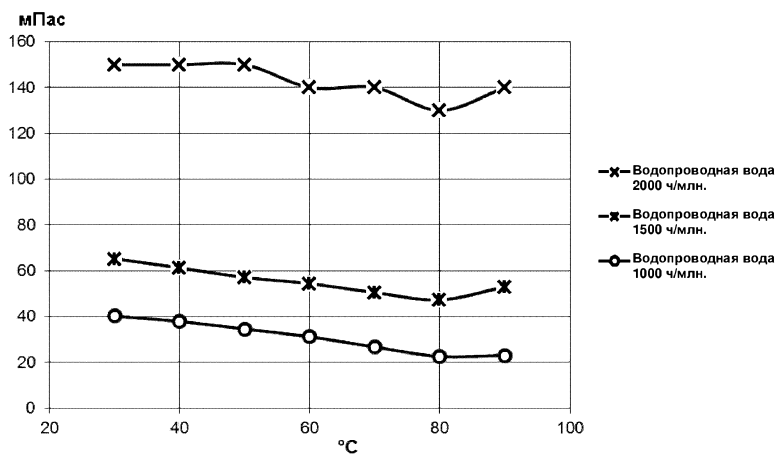
Фиг. 6b. Вязкость растворов сополимера 4 в водопроводной воде при различных температурах и концентрациях.



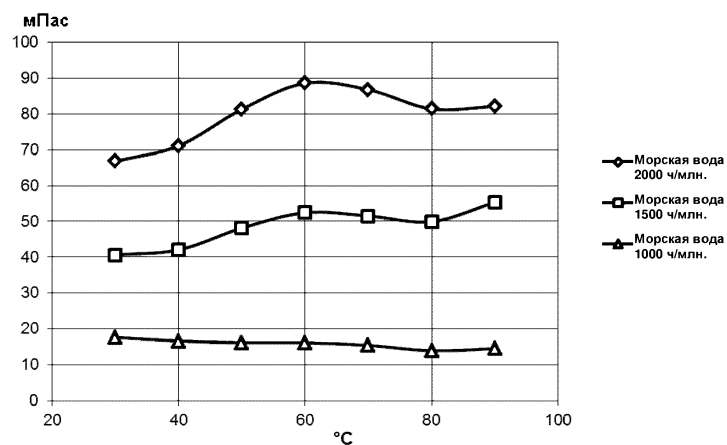
Фиг. 6с. Вязкость растворов сополимера 4 в морской воде при различных температурах и концентрациях.



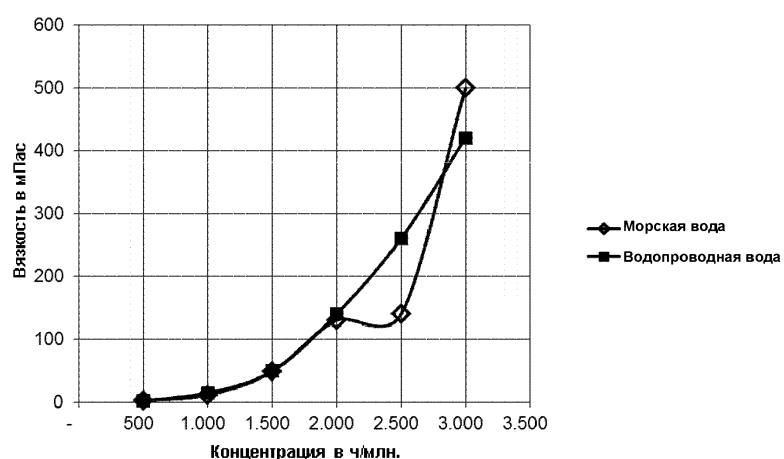
Фиг. 7а. Вязкость сополимера 5 при 60°C при различных концентрациях в морской воде и водопроводной воде.



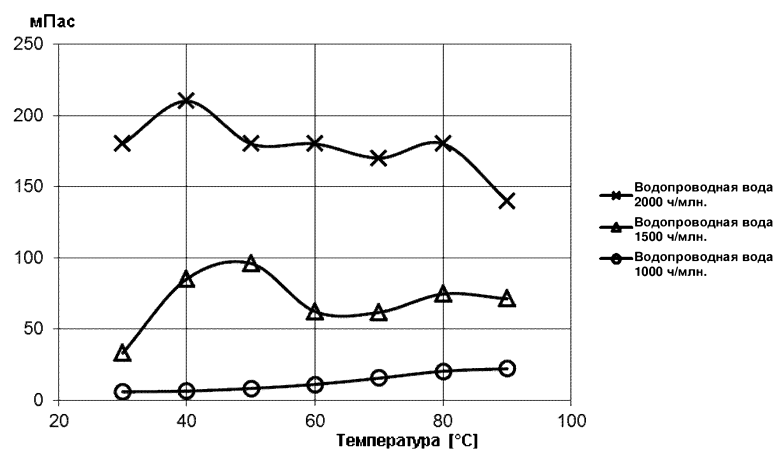
Фиг. 7б. Вязкость растворов сополимера 5 в водопроводной воде при различных температурах и концентрациях.



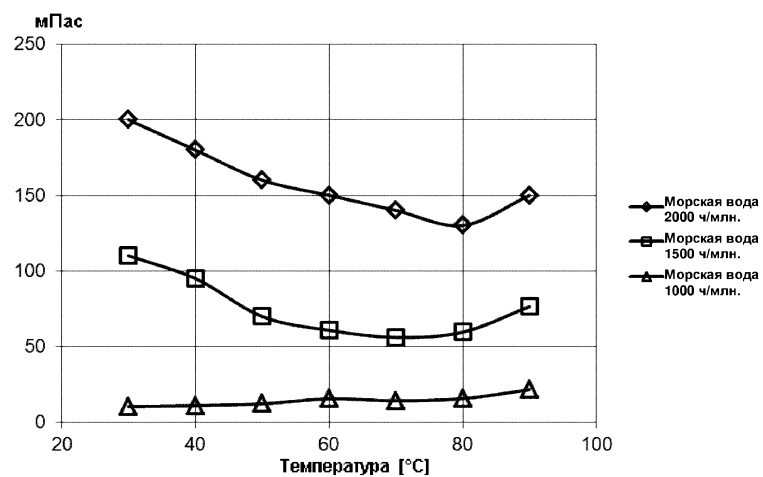
Фиг. 7с. Вязкость растворов сополимера 5 в морской воде при различных температурах и концентрациях.



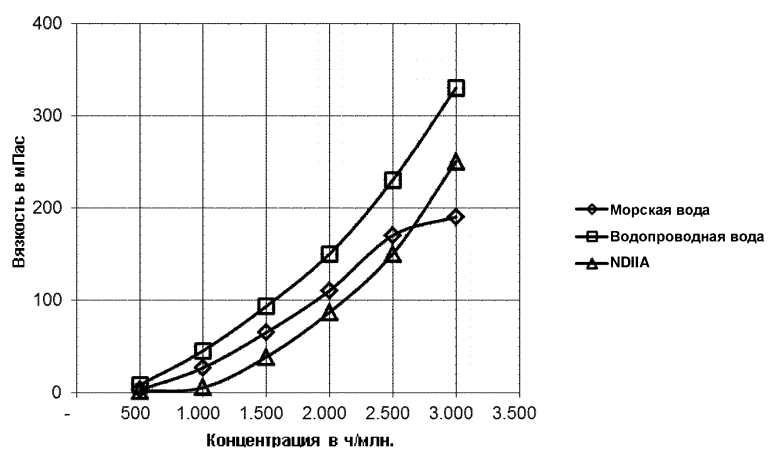
Фиг. 8а. Вязкость сополимера 6 при 60 °C при различных концентрациях в морской воде и водопроводной воде.



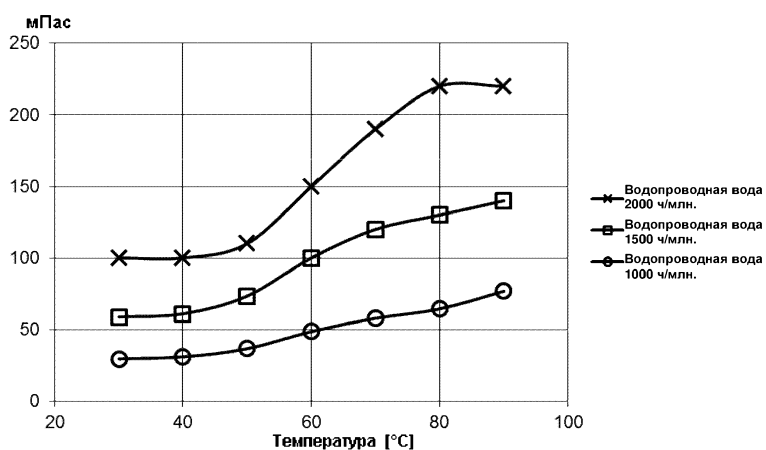
Фиг. 8b. Вязкость растворов сополимера 6 в водопроводной воде при различных температурах и концентрациях



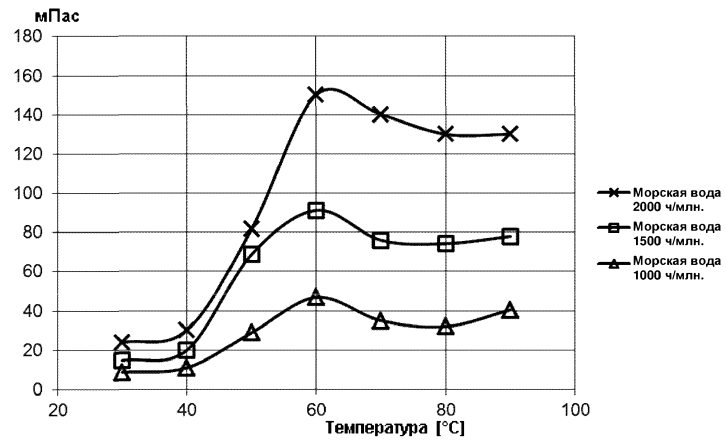
Фиг. 8с. Вязкость растворов сополимера 6 в морской воде при различных температурах и концентрациях.



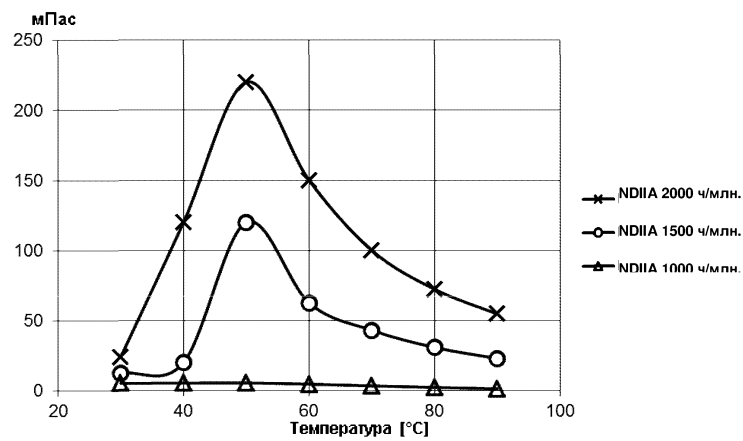
Фиг. 9а. Вязкость сополимера 7 при 60 °C при различных концентрациях в водопроводной воде, морской воде и пластовой воде.



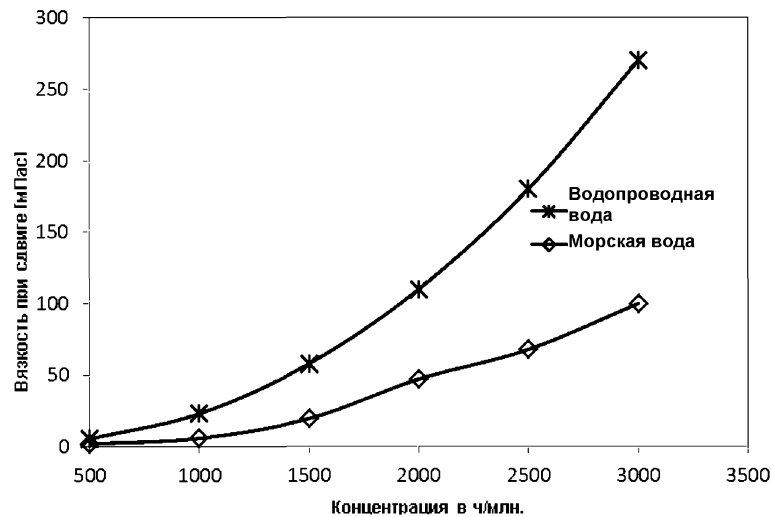
Фиг. 9б. Вязкость растворов сополимера 7 в водопроводной воде при различных температурах и концентрациях.



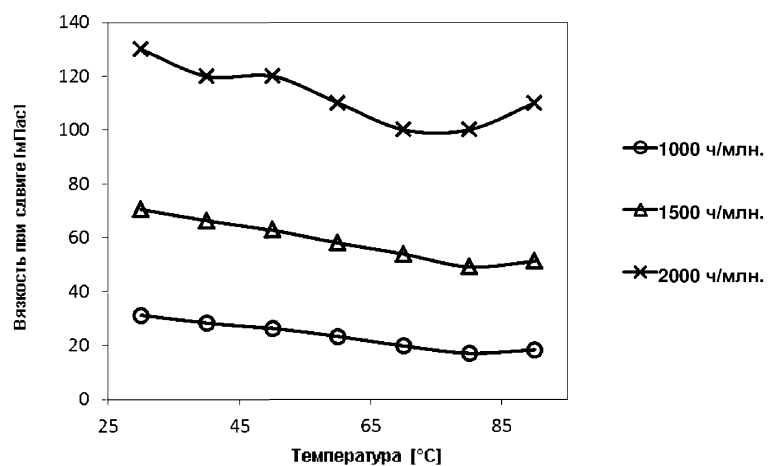
Фиг. 9с. Вязкость растворов сополимера 7 в морской воде при различных температурах и концентрациях.



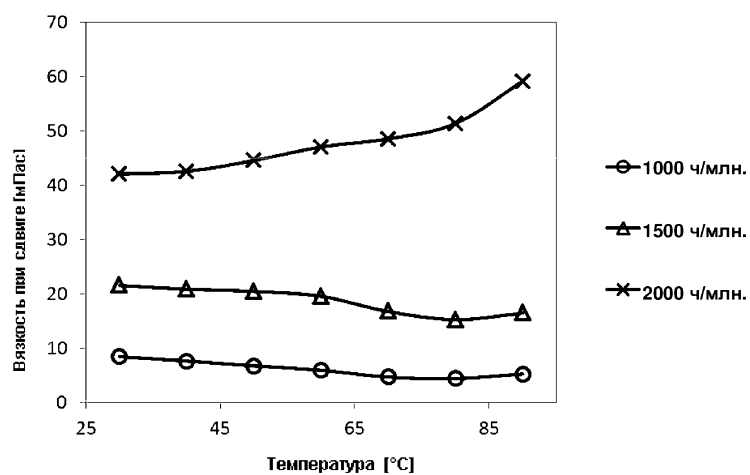
Фиг. 9д. Вязкость растворов сополимера 7 в пластовой воде при различных температурах и концентрациях.



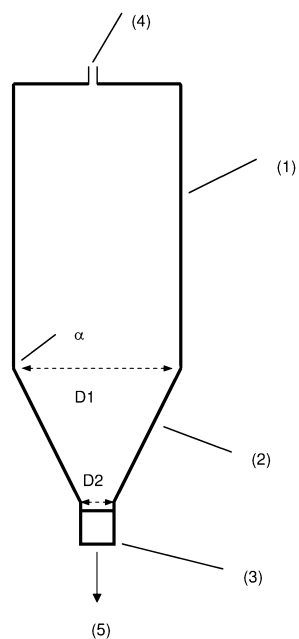
Фиг. 10а. Вязкость сополимера V5 при 60°C при различных концентрациях в морской воде и водопроводной воде.



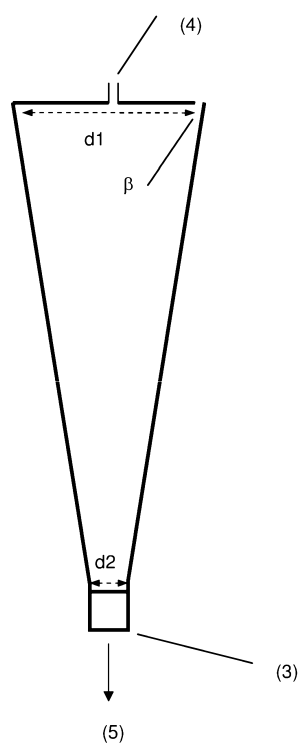
Фиг. 10b. Вязкость растворов сополимера V5 в водопроводной воде при различных температурах и концентрациях.



Фиг. 10с. Вязкость растворов сополимера V5 в морской воде при различных температурах и концентрациях.



Фиг. 11. Частично конический реактор.



Фиг. 12. Полностью конический реактор.

