

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202491128 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.07.29(51) Int. Cl. C08F 230/02 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
C09K 8/035 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2022.10.27

(54) ПОЛИМЕРИЗУЕМАЯ ФОСФОНОВАЯ КИСЛОТА (СОЛЬ) И СПОСОБ ЕЕ ПРИГОТОВЛЕНИЯ, СОПОЛИМЕР И БУРОВОЙ РАСТВОР

(31) 202111278542.1; 202111278543.6;
202111278544.0(72) Изобретатель:
Сунь Чжэньфэн, Чжао Кайцян, Ян
Чао, Ван Чэнь, Ли Цзе (CN)

(32) 2021.10.30

(33) CN

(86) PCT/CN2022/127923

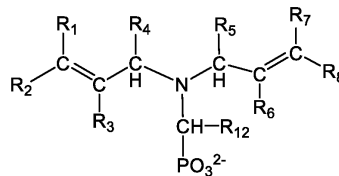
(87) WO 2023/072189 2023.05.04

(71) Заявитель:

ЧАЙНА ПЕТРОЛИУМ ЭНД
КЕМИКАЛ КОРПОРЕЙШН;
СИНОПЕК ДАЛЯНЬ РИСЕРЧ
ИНСТИТЬЮТ ОФ ПЕТРОЛЕУМ
ЭНД ПЕТРОКЕМИКАЛС КО., ЛТД.
(CN)

(74) Представитель:
Билык А.В., Поликарпов А.В.,
Соколова М.В., Путинцев А.И.,
Черкас Д.А., Игнатъев А.В., Дмитриев
А.В., Бельтюкова М.В. (RU)

(57) Изобретение относится к полимеризуемому фосфонатному мономеру и способу его получения, сополимеру, приготовленному и полученному из полимеризуемого фосфонатного мономера, и буровому раствору, в котором применяют сополимер. Анион полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли) имеет структуру, которая представлена следующей формулой (1), а катион представляет собой по меньшей мере один из катиона водорода, катиона одновалентного металла, катиона двухвалентного металла, катиона трехвалентного металла и катиона четырехвалентного металла. Кроме того, ¹H ЯМР спектр полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли) по существу не имеет пика с химическим сдвигом δ 1,019. В способе получения мономера - полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли), предложенном в изобретении, в качестве растворителя реакционной системы используют органический растворитель, так что по сравнению с системой с водным растворителем эффективность реакции выше, образуется меньше побочных продуктов и проще происходит разделение полученных продуктов. Кроме того, полученный продукт имеет более высокую чистоту, и таким образом, может быть получен сополимер с более высокой молекулярной массой, а также может быть улучшена температурная стойкость и солестойкость бурового раствора.

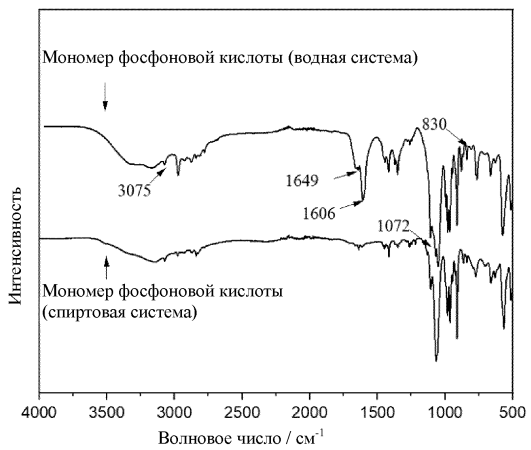


A1

202491128

202491128

A1



202491128

A1

A1

202491128
871167207

Полимеризуемая фосфоновая кислота (соль) и способ ее приготовления, сополимер и буровой раствор

Перекрестные ссылки на родственные заявки

Данная заявка испрашивает приоритет китайских патентных заявок № 202111278542.1, 202111278543.6 и 202111278544.0, поданных 30 октября 2021 года, содержание которых включено в данный документ посредством ссылки.

Область техники

Изобретение относится к мономеру - соли полимеризуемой фосфоновой кислоты и способу его получения, сополимеру, полученному из мономера - соли полимеризуемой фосфоновой кислоты, и буровому раствору с использованием сополимера.

Уровень техники

В настоящее время синтетические полимеры, обычно используемые в буровых растворах, в основном включают анионные полимеры, катионные полимеры и цвиттерионные полимеры. Анионные полимеры и цвиттерионные полимеры в основном используют в качестве добавок для снижения водоотдачи, а катионные полимеры в основном используют в качестве ингибиторов глинистых сланцев. Распространенные цвиттерионные полимеры представляют собой выпускаемые в промышленности добавки для снижения водоотдачи для буровых растворов LS-1, JT888, FA-367, XY-27 и т.п., которые синтезируют из АМ (аллилметакрилат), АМPS (акриламидометилпропансульфонат) и DMDAAC (диметилдиаллиламмония хлорид) в качестве исходных материалов.

CN108753267A раскрывает стойкую к сверхвысоким температурам добавку из анионного полимера для снижения водоотдачи для бурового раствора и раствора заканчивания, а также способ ее приготовления. Стойкая к сверхвысоким температурам добавка из анионного полимера для снижения водоотдачи представляет собой терполимер, полученный реакцией полимеризации в водном растворе с использованием акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и диметиламиноэтилметакрилата в качестве полимеризуемых мономеров. Полимер обладает выдающимися свойствами снижения водоотдачи при высокой температуре, но эффект солестойкости находится на среднем уровне.

CN104388061A раскрывает стойкую к высоким температурам солестойкую полимерную добавку для бурового раствора на водной основе и способ ее получения, где добавка для снижения водоотдачи представляет собой тетраполимер, синтезированный путем сополимеризации таких мономеров, как N-винилкапролактam, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота, акриловая кислота и N,N-диметилакриламид. Добавка для снижения водоотдачи может эффективно повысить температуростойкость, солестойкость и степень сохранения вязкости после высокотемпературного старения системы бурового раствора. Однако способность снижать водоотдачу ограничена изменением физико-химических свойств докритической воды в условиях высоких температур и высокого давления.

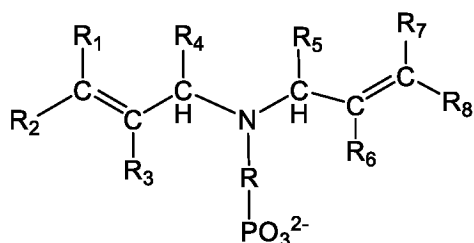
В настоящее время, с учетом характеристик высокой температуры пластов и высокой минерализации при бурении нефтяных месторождений, для достижения эффектов устойчивости ствола скважины и безопасного бурения во время бурения, полимеры для бурения должны обладать более высокой способностью к снижению водоотдачи, температуростойкостью, солестойкостью и сопротивлением сдвигу.

Краткое описание изобретения

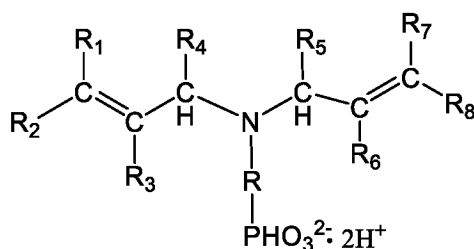
С учетом вышеуказанных проблем, существующих в известном уровне техники, целью изобретения является получение мономера - полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли) и способа его получения, сополимера, полученного из мономера - соли полимеризуемой фосфоновой кислоты, и бурового раствора с использованием сополимера. В способе получения мономера - полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли), предложенном в изобретении, в качестве растворителя реакционной системы используют органический растворитель, так что по сравнению с системой с водным растворителем эффективность реакции выше, образуется меньше побочных продуктов, и разделение полученных продуктов проще, четкое разделение продукта может быть достигнуто только обычными средствами разделения, такими как фильтрация или центробежная сепарация, и полученный продукт имеет более высокую чистоту, и таким образом можно получить сополимер с более высокой молекулярной массой, и может быть достигнута более высокая температуростойкость и солестойкость бурового раствора ввиду меньшего количества мономеров.

Для достижения вышеуказанной цели, согласно первому аспекту данного изобретения, предложена полимеризуемая фосфоновая кислота (соль), в которой анион полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли) имеет структуру, представленную следующей формулой (1), катион полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли)

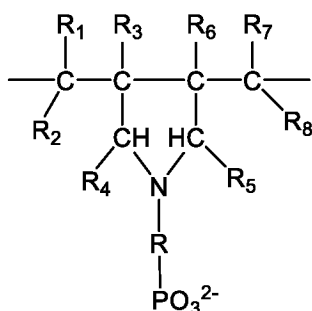
представляет собой по меньшей мере один из водорода, катиона одновалентного металла, катиона двухвалентного металла, катиона трехвалентного металла и катиона четырехвалентного металла, и ^1H ЯМР спектр полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли) по существу не имеет пика при химическом сдвиге δ 1,019.



Формула (1),



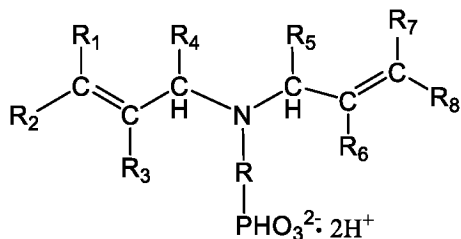
Формула (2),



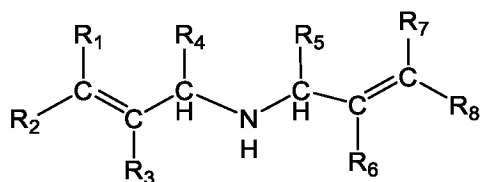
Формула (I),

где $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ и R_8 , каждый независимо, представляют собой водород или C_1 - C_{10} линейный или разветвленный алкил; предпочтительно водород или C_1 - C_4 линейный или разветвленный алкил, и более предпочтительно водород, метил или этил.

В соответствии со вторым аспектом изобретения, предложен способ получения полимеризуемой фосфоновой кислоты, где полимеризуемая фосфоновая кислота имеет структуру, представленную формулой (2), и способ включает последовательную реакцию фосфористой кислоты с амином, представленным формулой (3), и альдегидом в органическом растворителе в условиях реакции,



Формула (2),



Формула (3),

где R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ и R₈, каждый независимо, представляют собой водород или C1-C10 линейный или разветвленный алкил; предпочтительно водород или C1-C4 линейный или разветвленный алкил; и более предпочтительно водород, метил или этил.

Согласно третьему аспекту изобретения, предложен способ получения соли полимеризуемой фосфоновой кислоты, включающий: получение полимеризуемой фосфоновой кислоты способом, описанным выше, без стадии разделения и очистки, и непосредственное добавление щелочного вещества для реакции нейтрализации.

В соответствии с четвертым аспектом изобретения, предложена соль полимеризуемой фосфоновой кислоты, полученная способом, описанным выше.

В соответствии с пятым аспектом изобретения, предложено применение полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли), описанной выше, и соли полимеризуемой фосфоновой кислоты, полученной вышеуказанным способом, в нефтепромысловых химикатах, водоподготовке, бумажной промышленности, волоконной промышленности, лакокрасочной промышленности, водопоглощающих материалах, вспомогательных материалах для печати и крашения, а также в биомедицине.

В соответствии с шестым аспектом изобретения, предложен сополимер, содержащий фосфонатный радикал и включающий структурное звено А и структурное звено В; где структурное звено А получено из полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли), описанной выше; структурное звено В представляет собой структурное звено на основе акриламида; массовое отношение структурного звена А к структурному звену В составляет 1:3-3:1, и сополимер имеет среднюю молекулярную массу $2,5 \times 10^5 - 1 \times 10^7$.

В соответствии с седьмым аспектом изобретения, предложен буровой раствор, содержащий описанный выше сополимер.

Благодаря вышеуказанным техническим решениям полимеризуемая фосфоновая кислота (соль) и способ ее получения, сополимер и буровой раствор, предложенные в изобретении, могут обеспечить следующие полезные эффекты:

1) в способе получения мономера - полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли), предложенном в изобретении, в качестве растворителя реакционной системы используют органический растворитель, так что по сравнению с системой с водным растворителем эффективность реакции выше, образуется меньше побочных продуктов, и разделение

полученных продуктов является более простым, четкое разделение продукта может быть достигнуто только обычными средствами разделения, такими как фильтрация или центробежная сепарация, и полученный продукт имеет более высокую чистоту, и, таким образом, может быть получен сополимер с более высокой молекулярной массой, и требуется только биполимер, полученный в сочетании с акриламидом, для значительного повышения температуростойкости и солестойкости бурового раствора, а также подавления коррозии и ингибирования образования отложений.

2) Сополимер согласно изобретению, при использовании в качестве добавки для снижения водоотдачи, по-прежнему обладает хорошим эффектом снижения водоотдачи в условиях высоких температур 180°C и 200°C, может противостоять насыщению NaCl и насыщению CaCl₂ и обладает хорошей коррозионной стойкостью. Причина может заключаться в том, что сополимер имеет относительно высокую молекулярную массу, содержит фосфонатную радикальную группу, может эффективно адсорбироваться на поверхностях частиц глины с образованием гидратационной пленки, обладает хорошей способностью снижать водоотдачу в условиях высоких температур, введение фосфонатной радикальной группы повышает стойкость к кальцию и солестойкость сополимера во время использования, и сополимер обладает хорошей коррозионной стойкостью.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 представлен инфракрасный спектр твердого порошка диаллиламинометилфосфоната натрия, полученного в примере 1 и сравнительном примере 1;

на фиг. 2 представлен инфракрасный спектр биполимеров, полученных сополимеризацией диаллиламинометилфосфоната натрия с акриламидом, полученных в примере 1 и сравнительном примере 1;

на фиг. 3 представлен ¹H ЯМР спектр твердого порошка диаллиламинометилфосфоната натрия в примере 1;

на фиг. 4 представлен ¹H ЯМР спектр твердого порошка диаллиламинометилфосфоната натрия в сравнительном примере 1;

на фиг. 5 представлен ¹H ЯМР спектр биполимера, полученного сополимеризацией диаллиламинометилфосфоната натрия с акриламидом в примере 1;

на фиг. 6 представлен ¹H ЯМР спектр биполимера, полученного сополимеризацией диаллиламинометилфосфоната натрия с акриламидом в сравнительном примере 1;

на фиг. 7 представлен ^{31}P ЯМР спектр твердого порошка диаллиламинометилфосфоната натрия в примере 1;

на фиг. 8 представлен ^{31}P ЯМР спектр твердого порошка диаллиламинометилфосфоната натрия в сравнительном примере 1;

на фиг. 9 представлен ^{31}P ЯМР спектр биполимера, полученного сополимеризацией диаллиламинометилфосфоната натрия с акриламидом в примере 1;

на фиг. 10 представлен ^{31}P ЯМР спектр биполимера, полученного сополимеризацией диаллиламинометилфосфоната натрия с акриламидом в сравнительном примере 1;

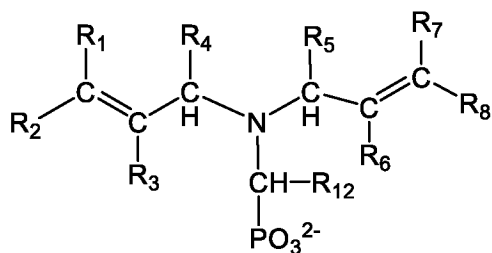
на фиг. 11 представлен инфракрасный спектр твердого порошка диаллиламинометилфосфоната натрия в сравнительном примере 2, и

на фиг. 12 представлен ^1H ЯМР спектр твердого порошка диаллиламинометилфосфоната натрия в сравнительном примере 2.

Подробное описание изобретения

Конечные точки и любые значения диапазонов, раскрытых в данном документе, не ограничены точным диапазоном или значением, и эти диапазоны или значения следует понимать как включающие значения, близкие к этим диапазонам или значениям. Для числовых диапазонов значения конечных точек каждого диапазона, значения конечных точек каждого диапазона и отдельные значения точек, а также отдельные значения точек могут быть объединены друг с другом для получения одного или более новых числовых диапазонов, и эти числовые диапазоны следует рассматривать как конкретно раскрытые в данном документе.

Согласно первому аспекту изобретения, предложена полимеризуемая фосфовая кислота (соль), в которой анион полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли) имеет структуру, представленную следующей формулой (1), катион полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли) представляет собой по меньшей мере один из водорода, катиона одновалентного металла, катиона двухвалентного металла, катиона трехвалентного металла и катиона четырехвалентного металла, и ^1H ЯМР фосфоновой кислоты (соли) по существу не имеет пика в области химического сдвига δ 1,019,



Формула (1),

где R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ и R₈, каждый независимо, представляют собой водород или C1-C10 линейный или разветвленный алкил; предпочтительно водород или C1-C4 линейный или разветвленный алкил, и более предпочтительно водород, метил или этил.

В данном изобретении примерами C1-C10 линейного или разветвленного алкила могут быть, например, любой из метила, этила, н-пропила, изопропила, н-бутила, втор-бутила, изобутила, трет-бутила, н-пентила, изопентила, трет-пентила, неопентила, н-гексила, изогексила, н-гептила, изогептила, 2-метилгексила, 2-этилгексила, 1-метилгептила, 2-метилгептила, н-октила, изооктила, н-нонила, изононила и 3,5,5-триметилгексила.

Полимеризуемая фосфоновая кислота (соль) согласно изобретению представляет собой водорастворимый твердый порошок, легко растворимый в воде и слаборастворимый в большинстве органических растворителей, и его можно широко использовать в нефтепромысловых полимерах, в частности, в синтезе полимерных агентов обработки для бурения и заканчивания скважин в качестве нового мономера.

В данном изобретении ¹H ЯМР спектр полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли) по существу не имеет пика в области химического сдвига δ 1,019, что означает, что отношение высоты пика в области химического сдвига δ 1,019 к высоте пика в области химического сдвига δ 5,83 составляет меньше 0,05. При этом термин «в области» относится к погрешности, вызванной инструментами и операциями, допустимыми в данной области техники, обычно ±1 м.д.

Согласно изобретению, пик в области химического сдвига δ 1,019 и пик в области химического сдвига δ 5,83 отнесены к группам PO₃³⁻ и C=C, соответственно, и отношение высоты пика этих двух пиков меньше 0,05, что указывает на то, что содержание примесей фосфористой кислоты в полимеризуемой фосфоновой кислоте (соли) очень мало и даже ниже предела обнаружения ¹H ЯМР.

Как показано на фиг. 4, полимеризуемая фосфоновая кислота (соль), полученная с использованием водного растворителя в качестве реакционного растворителя в уровне техники, имеет наиболее интенсивный пик в положении δ 1,019 даже при прохождении различных стадий очистки.

Как видно из фиг. 7, ³¹P ЯМР спектр соли полимеризуемой фосфоновой кислоты, предложенной в изобретении, почти не имеет пика фосфористой кислоты в области химического сдвига δ 4,46, и этот пик относится к группе PO₃³⁻, что также указывает на то, что соль полимеризуемой фосфоновой кислоты, предложенная в изобретении, имеет более высокую чистоту и по существу не содержит исходной фосфористой кислоты (ниже предела обнаружения).

В некоторых воплощениях полимеризуемая фосфоновая кислота (соль) имеет чистоту, определенную по методу жидкостной хроматографии, 97-99,9 масс.%, предпочтительно 98,5-99,9 масс.%. Содержание примесей, определенное по методу жидкостной хроматографии, составляет не более 3 масс.%. В то время как полимеризуемая фосфоновая кислота (соль) в уровне техники, как правило, имеет чистоту, определенную по методу жидкостной хроматографии, не более 95 масс.% и содержит не менее 5 масс.% примеси фосфористой кислоты или диалиламина.

В некоторых воплощениях инфракрасный спектр полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли) по существу не содержит пика при 1606 см^{-1} . Пик при 1606 см^{-1} соответствует примеси диаллиламина, тогда как из-за более высокого содержания этой примеси в полимеризуемой фосфоновой кислоте (соли) в уровне техники этот пик обычно хорошо виден в инфракрасном спектре.

Поскольку и исходные материалы реакции, и продукт растворимы в воде, при использовании воды в качестве растворителя реакционной системы примесь фосфористой кислоты и примесь диаллиламина трудно удалить, и присутствие этих примесей затрудняет возможность превышения молекулярной массой полимера значения 200000 в реакции сополимеризации, и, в частности, вызывает неравномерное распределение полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли) в сополимере, тем самым влияя на температуростойкость и солестойкость бурового раствора, а также на ингибирование коррозии и образования отложений при использовании сополимера в качестве добавки для водоотдачи. В то время как соль полимеризуемой фосфоновой кислоты, предложенная в изобретении, ввиду более высокой чистоты необходимо сополимеризовать только с акриламидом, обычно используемым компонентом добавки для снижения водоотдачи, для получения биполимера, так что можно достичь температуростойкости и солестойкости, а также ингибирования коррозии и образования отложений, сопоставимых или даже лучших, чем у терполимерных и тетраполимерных добавок для снижения водоотдачи в уровне техники.

Все приведенные выше результаты указывают на то, что полимеризуемая фосфоновая кислота (соль), предложенная в изобретении, имеет более высокую чистоту. Было обнаружено, что при использовании полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли), имеющей более высокую чистоту и содержание примесей фосфористой кислоты менее 2 масс.%, для сополимеризации с обычными мономерами добавок для бурового раствора, такими как акриламид, по сравнению с использованием полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли) в уровне техники, полученный полимер имеет более высокую молекулярную массу и значительное увеличение как устойчивости к высоким

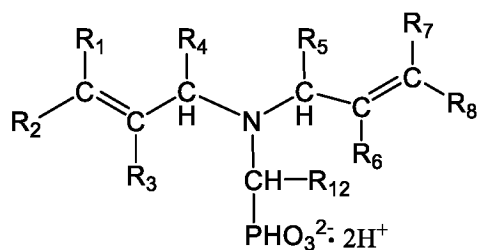
температурам, так и солестойкости, а также может сохранять малое снижение водоотдачи при 200°C в водном растворе насыщенного хлорида натрия / насыщенного хлорида кальция. Причина может заключаться в том, что более высокая чистота позволяет получить более высокую молекулярную массу и более равномерное распределение структурных звеньев фосфоната, что способствует увеличению когезионной прочности полимера, тем самым повышая стабильность молекулярной структуры полимера, а также повышая стойкость к загрязнению кальцием и ингибирование полимером коррозии и накипи.

В некоторых воплощениях катион полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли) представляет собой один или более из Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} и Zr^{4+} , предпочтительно один или более из Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Ba^{2+} .

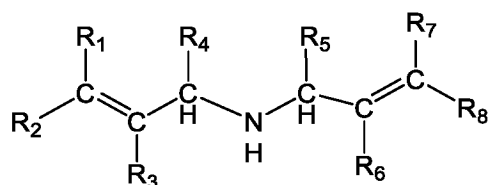
В некоторых воплощениях полимеризуемая фосфоновая кислота (соль) имеет растворимость в воде не менее 40 г/100 г, предпочтительно 40-65 г/100 г, например, 52 г/100 г.

В данном изобретении условиями испытания на растворимость являются комнатная температура 20°C и атмосферное давление.

В соответствии со вторым аспектом изобретения, предложен способ получения полимеризуемой фосфоновой кислоты, в котором полимеризуемая фосфоновая кислота имеет структуру, представленную формулой (2), и способ включает реакцию фосфористой кислоты последовательно с амином, представленным формулой (3), и альдегидом в органическом растворителе в условиях реакции,



Формула (2),



Формула (3),

где R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 и R_8 , каждый независимо, представляют собой водород или C1-C10 линейный или разветвленный алкил; предпочтительно водород или C1-C4 линейный или разветвленный алкил; и более предпочтительно водород, метил или этил.

В изобретении примерами C1-C10 линейного или разветвленного алкила могут быть, например, любой из метила, этила, n-пропила, изопропила, n-бутила, втор-бутила,

изобутила, трет-бутила, н-пентила, изопентила, трет-пентила, неопентила, н-гексила, изогексила, н-гептила, изогептила, 2-метилгексила, 2-этилгексила, 1-метилгептила, 2-метилгептила, н-октила, изооктила, н-нонила, изононила и 3,5,5-триметилгексила.

Согласно изобретению, в качестве реакционного растворителя в способе получения полимеризуемой фосфоновой кислоты используют органический растворитель, и весь процесс реакции осуществляют без добавления воды. Авторы данного изобретения обнаружили, что при использовании органического растворителя в качестве реакционного растворителя и осуществлении процесса реакции без добавления воды эффективность реакции может быть улучшена, реакция завершается в течение 1 ч - 8 ч, и возникновение побочных реакций может быть уменьшено при одновременном улучшении чистоты продукта. Это может быть связано с тем, что растворимость исходных материалов в реакционном растворителе выше, чем у продукта реакции, а продукт реакции существенно нерастворим в органическом растворителе, разделение продукта от исходных материалов может быть легко реализовано, и чистота является более высокой. В то же время при использовании воды в качестве реакционного растворителя, поскольку и продукт, и исходные материалы легко растворяются в растворителе, трудно отделить продукт от непрореагировавших исходных материалов и других побочных продуктов, что тем самым влияет на чистоту продукта и дополнительно влияет на последующую реакцию, оказывающую влияние на эксплуатационные свойства полимеризованного продукта.

Способ получения, описанный в изобретении, представляет собой ступенчатую реакцию в одном реакторе, процесс реакции имеет низкое энергопотребление, процесс является коротким, и для него легко обеспечить крупномасштабное производство.

Согласно изобретению, при получении используют реакционную систему с органическим растворителем для облегчения последующего разделения продуктов, четкое разделение продуктов может быть достигнуто только обычными средствами разделения, такими как фильтрация или центробежная сепарация, дальнейшую сушку выполняют при низкой температуре для получения целевого продукта, и растворитель рециркулируют.

Для дальнейшего улучшения выхода и чистоты продукта в качестве органического растворителя предпочтительно используют спирт с 1-12 атомами углерода, сложный эфир с 2-12 атомами углерода, простой эфир с 2-12 атомами углерода или кетон с 2-12 атомами углерода, и более предпочтительно один или более из метанола, этанола, бутанола, этилацетата, бутилацетата, изоамилацетата, диэтилового эфира, бутилового эфира, ацетона и метилэтилкетона.

В некоторых воплощениях объемное отношение органического растворителя к фосфористой кислоте составляет 1:1-15, предпочтительно 1:0,5-8.

В некоторых воплощениях молярное отношение амина, представленного формулой (3), к фосфористой кислоте и к альдегиду составляет 1:(1-2):(1-2), предпочтительно 1:(1-1,5):(1-1,5). При этом альдегид приведен в расчете на число молей, превращаемых в формальдегид.

В некоторых воплощениях условия реакции включают рН не более 8 и температуру реакции от -20°C до 10°C , предпочтительно от -10°C до 5°C .

В некоторых воплощениях фосфористую кислоту вводят в реакцию с амином, представленным формулой (3), при рН 1-6,8, предпочтительно 1-4, еще более предпочтительно 1-3.

В некоторых воплощениях способ не включает добавление воды в качестве растворителя.

В некоторых воплощениях рН реакционной системы регулируют путем добавления кислого вещества, выбранного из одной или более кислоты из соляной кислоты, серной кислоты, азотной кислоты, щавелевой кислоты, ледяной уксусной кислоты, угольной кислоты, плавиковой (фтороводородной) кислоты, лимонной кислоты, яблочной кислоты, винной кислоты и янтарной кислоты.

В изобретении кислотное вещество может также включать другие неорганические кислоты и/или органические кислоты в дополнение к вышеуказанным веществам.

В некоторых воплощениях альдегид представляет собой один или более из формальдегида, диформальдегида, метаформальдегида и параформальдегида, предпочтительно формальдегид.

В изобретении альдегид предпочтительно добавляют в жидкой форме, например, при использовании формальдегида, формальдегид можно добавлять непосредственно в жидкой форме, а при использовании диформальдегида, метаформальдегида или параформальдегида диформальдегид, метаформальдегид или параформальдегид можно сначала растворить в органическом растворителе, а затем добавить в жидкой форме. Используемым органическим растворителем может быть один или более из спирта, сложного эфира, простого эфира и кетона. Кроме того, число атомов углерода в спирте, сложном эфире, простом эфире и кетоне может составлять от 1 до 12, и органический растворитель может быть специально выбран из одного или более из метанола, этанола, этилацетата, бутилацетата, изоамилацетата, диэтилового эфира, бутилового эфира, ацетона и метилэтилкетона.

Согласно третьему аспекту изобретения, предложен способ получения соли полимеризуемой фосфоновой кислоты, включающий: получение полимеризуемой фосфоновой кислоты способом, описанным выше, без разделения и очистки, и непосредственное добавление щелочного вещества для реакции нейтрализации.

В некоторых воплощениях щелочное вещество выбирают из одного или более из гидроксида натрия, гидроксида калия, карбоната натрия, бикарбоната натрия, карбоната калия, бикарбоната калия, гидроксида магния, карбоната магния, карбоната кальция, гидроксида кальция, гидроксида железа, гидроксида меди, гидроксида титана, гидроксида циркония и т.п., предпочтительно гидроксида натрия и/или гидроксида калия.

В изобретении щелочное вещество может также включать другие неорганические основания и/или щелочные неорганические соли в дополнение к вышеуказанным веществам. Металл в неорганических основаниях и/или щелочных неорганических солях выбирают из одного или более из одновалентных, двухвалентных, трехвалентных и четырехвалентных металлических элементов.

В некоторых воплощениях реакцию нейтрализации проводят при температуре 0-90°C, предпочтительно 20-40°C, и реакцию нейтрализации проводят в течение 0,5-6 ч, предпочтительно 1-3 ч.

В некоторых воплощениях способ дополнительно включает проведение разделения продукта, полученного в результате реакции нейтрализации, на твердую и жидкую фазы и рециркуляцию отделенной жидкой фазы. Жидкая фаза содержит, в основном, растворитель и непрореагировавшие исходные материалы.

Согласно изобретению, фильтрат, полученный после разделения твердой и жидкой фаз, может быть вновь повторно переработан после добавления свежих материалов, тем самым значительно снижая себестоимость производства и повышая экономичность всего процесса.

В соответствии с одним из наиболее предпочтительных воплощений изобретения, способ получения соли полимеризуемой фосфоновой кислоты включает следующие стадии:

S1: смешивание органического растворителя с фосфористой кислотой, а затем регулирование значения pH реакционной системы до уровня не выше 7, предпочтительно 1-6,8, более предпочтительно 1-4, еще более предпочтительно 1-3;

S2: медленное добавление диаллиламина в реакционную систему стадии S1 для проведения реакции, при этом температура реакции составляет от -20°C до 10°C, предпочтительно от -10°C до 5°C;

S3: медленное добавление альдегида в систему, полученную после реакции на стадии S2, для проведения реакции, при этом температура реакции составляет от -20°C до 10°C , предпочтительно от -10°C до 5°C ; и

S4: регулирование значения pH системы, полученной после реакции на стадии S3, до 6-8, и продолжение проведения реакции при температуре реакции $0-90^{\circ}\text{C}$, предпочтительно $20-40^{\circ}\text{C}$, и времени реакции 0,5-6 ч, предпочтительно 1-3 ч, далее разделение полученного продукта реакции, сушку отделенной твердой фазы при $60-120^{\circ}\text{C}$ в течение 6-12 ч для получения соли полимеризуемой фосфоновой кислоты, и рециркуляцию отделенной жидкой фазы на стадию S1 для дальнейшего использования.

На стадии S4 разделение представляет собой разделение твердой и жидкой фаз, разделение твердой и жидкой фаз может включать любые средства, которые могут реализовать двухфазное разделение твердой и жидкой фаз, и в частности, можно использовать одно или более из фильтрационного разделения, центробежного разделения и т.п.

В соответствии с четвертым аспектом изобретения, предложена соль полимеризуемой фосфоновой кислоты, полученная способом, описанным выше. Соль полимеризуемой фосфоновой кислоты, полученная этим способом, имеет более высокую чистоту и используется для полимеризации с акриламидом и подобными веществами для получения полимера, так что температуростойкость и солестойкость, а также ингибирование коррозии и образования отложений у добавки для снижения водоотдачи могут быть значительно улучшены, когда полимер используют в качестве добавки для бурового раствора.

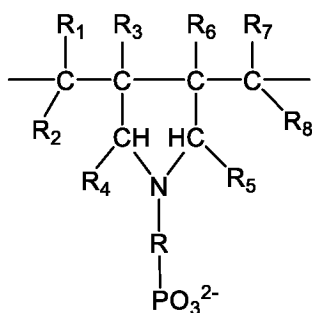
Полимеризуемая фосфоновая кислота (соль) согласно изобретению представляет собой водорастворимый твердый порошок, легко растворимый в воде и слаборастворимый в большинстве органических растворителей. Органический растворитель используют в качестве реакционного растворителя в процессе получения, и процесс реакции осуществляют в безводных условиях, так что эффективность реакции может быть улучшена, возникновение побочных реакций может быть уменьшено при одновременном улучшении чистоты полученного продукта. Полимеризуемую фосфоновую кислоту (соль) можно широко использовать в нефтепромысловых полимерах, в частности, в синтезе полимерных агентов для обработки при бурении и заканчивании скважин, в качестве нового мономера.

Полимеризуемая фосфоновая кислота (соль), предложенная в изобретении, может быть использована в нефтепромысловых химикатах, водоподготовке, бумажной промышленности, волоконной промышленности, лакокрасочной промышленности,

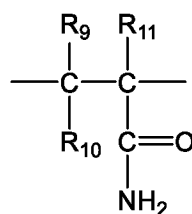
водопоглощающих материалах, вспомогательных материалах для печати и крашения, а также в биомедицине, где нефтепромысловые химикаты включают, но не ограничиваются ими, полимерные реагенты для заводнения нефти, повышения нефтеотдачи пластов, снижения вязкости, водоизоляции и контроля профиля, бурения и заканчивания скважин и тому подобного.

В соответствии с пятым аспектом изобретения, предложен сополимер, содержащий фосфонатный радикал и включающий структурное звено А и структурное звено В; где структурное звено А получено из соли полимеризуемой фосфоновой кислоты, описанной выше; структурное звено В представляет собой структурное звено на основе акриламида; массовое отношение структурного звена А к структурному звену В составляет 1:3-3:1; и сополимер имеет среднюю молекулярную массу $2,5 \times 10^5 - 1,0 \times 10^7$.

В некоторых воплощениях анион структурного звена А представляет собой анион соли полимеризуемой фосфоновой кислоты, представленный формулой (I), причем катион структурного звена А представляет собой по меньшей мере один из катиона одновалентного металла, катиона двухвалентного металла, катиона трехвалентного металла и катиона четырехвалентного металла; и структурное звено В представляет собой структурное звено на основе акриламида, представленное формулой (II),



Формула (I),



Формула (II),

где $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}$ и R_{11} , каждый независимо, представляют собой водород или C1-C10 линейный или разветвленный алкил; предпочтительно водород или C1-C4 линейный или разветвленный алкил; и более предпочтительно водород, метил или этил.

В данном изобретении примерами C1-C10 линейного или разветвленного алкила могут быть, например, любой из метила, этила, н-пропила, изопропила, н-бутила, втор-бутила, изобутила, трет-бутила, н-пентила, изопентила, трет-пентила, неопентила, н-гексила, изогексила, н-гептила, изогептила, 2-метилгексила, 2-этилгексила, 1-метилгептила, 2-метилгептильных, н-метилгептила, н-октила, изооктила, н-нонила, изононила и 3,5,5-триметилгексила.

В данном изобретении, если катион представлен М, то М может представлять собой одновалентный металл, двухвалентный металл, трехвалентный металл или

четырёхвалентный металл, и М связан с анионом соли полимеризуемой фосфоновой кислоты посредством ионной связи. Кроме того, когда М является одновалентным металлом, М может представлять собой один или более из металлов группы IA, предпочтительно натрий и/или калий, более предпочтительно натрий; когда М является двухвалентным металлом, М может быть конкретно выбран из одного или более из магния, кальция, меди и двухвалентного железа; когда М является трехвалентным металлом, М может быть конкретно выбран из одного или более из железа и алюминия; и когда М является четырехвалентным металлом, М может быть конкретно выбран из одного или более из титана и циркония. Очевидно, что одно структурное звено А содержит два М, когда М является одновалентным металлом, и одно структурное звено А содержит один М, когда М является двухвалентным металлом, в соответствии с принципом электронейтральности вещества.

Согласно изобретению, структурное звено, представленное формулой (I), представляет собой структурное звено радикала полимеризуемого фосфоната, полученное из полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли), описанной выше; и структурное звено, представленное формулой (II), представляет собой структурное звено на основе акриламида.

При использовании в качестве добавки для снижения водоотдачи сополимер согласно изобретению по-прежнему обладает хорошим эффектом снижения водоотдачи при 180°C, может противостоять насыщению NaCl и насыщению CaCl₂ и обладает хорошей коррозионной стойкостью.

В некоторых воплощениях инфракрасный спектр сополимера показан на фиг. 2. Как видно из фиг. 2, в водной системе, очевидно, присутствует больше различных пиков, где пики деформационных колебаний C-H концевой алкенила находятся при 990 см⁻¹ и 954 см⁻¹, валентные колебания -CN амида находятся при 1420 см⁻¹, характеристичный пик поглощения карбонила, то есть валентные колебания C=O амида находится при 1670 см⁻¹, и характеристичный пик деформационных колебаний N-H амида находится при 1620 см⁻¹, что свидетельствует о присутствии в полимере диаллиламина и полиамида.

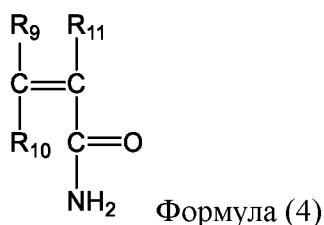
В некоторых воплощениях ¹H ЯМР спектр сополимера показан на фиг. 5. На фиг. 5 пик при 1,1-1,8 м.д. является относительно сильным по интенсивности, а пик при 5,5-6,3 м.д. является относительно слабым по интенсивности, и соотношение высот этих двух пиков составляет не менее 5:1. ¹H ЯМР спектр сополимера, полученного из соли фосфоновой кислоты, полученной с водой в качестве растворителя, показан на фиг. 6. На фиг. 6 пик при 5,5-6,3 м.д. является относительно сильным по интенсивности, а пик при 1,1-1,8 м.д. является относительно слабым по интенсивности, и соотношение высот этих

двух пиков составляет почти 0,1:1. Предполагают, что причина может заключаться в том, что в соли фосфоновой кислоты, полученной с водой в качестве растворителя, имеется некоторое количество непрореагировавшего диаллиламина.

В некоторых воплощениях сополимер представляет собой биполимер, содержащий структурное звено А и структурное звено В.

В некоторых воплощениях биполимер представляет собой статистический сополимер.

В некоторых воплощениях способ получения биполимера включает смешивание мономера - соли полимеризуемой фосфоновой кислоты, как описано выше, с мономером на основе акриламида, представленным формулой (4), и водой, затем добавление инициатора, проведение реакции полимеризации и сушку полученного продукта реакции для получения биполимера.



где R_9 , R_{10} и R_{11} , каждый независимо, представляют собой водород или C1-C10 линейный или разветвленный алкил; предпочтительно водород или C1-C4 линейный или разветвленный алкил; и более предпочтительно водород, метил или этил.

В изобретении примерами C1-C10 линейного или разветвленного алкила могут быть, например, любой из метила, этила, н-пропила, изопропила, н-бутила, втор-бутила, изобутила, трет-бутила, н-пентила, изопентила, трет-пентила, неопентила, н-гексила, изогексила, н-гептила, изогептила 2-метилгексила, 2-этилгексила, 1-метилгептила, 2-метилгептила, н-октила, изооктила, н-нонила, изононила и 3,5,5-триметилгексила.

В некоторых предпочтительных воплощениях массовое отношение мономера - соли полимеризуемой фосфоновой кислоты к мономеру на основе акриламида, представленному формулой (4), составляет 1:3-3:1.

В некоторых предпочтительных воплощениях общая массовая концентрация мономера - соли полимеризуемой фосфоновой кислоты и мономера на основе акриламида, представленного формулой (4), составляет 5% - 60%.

В некоторых предпочтительных воплощениях инициатором является персульфат, и, в частности, он может представлять собой по меньшей мере один из персульфата калия, персульфата натрия и персульфата аммония.

В некоторых предпочтительных воплощениях инициатор используют в количестве 0,05-1,5% от общей массы мономера - соли полимеризуемой фосфоновой кислоты и мономера на основе акриламида, представленного формулой (4).

В некоторых предпочтительных воплощениях реакцию полимеризации проводят при температуре 40-80°C, предпочтительно 40-70°C.

В некоторых предпочтительных воплощениях реакцию полимеризации проводят в течение 1-6 ч.

Согласно изобретению, в способе получения мономера - полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли), в качестве растворителя реакционной системы используют органический растворитель, так что по сравнению с системой с водным растворителем эффективность реакции выше, образуется меньше побочных продуктов, и разделение полученных продуктов проще, четкое разделение продукта может быть достигнуто только обычными средствами разделения, такими как фильтрация или центробежная сепарация, и полученный продукт имеет более высокую чистоту, и таким образом можно получить сополимер, имеющий более высокую молекулярную массу, а также температуростойкость и солестойкость бурового раствора.

Биполимер согласно изобретению обладает хорошей растворимостью в воде, может эффективно адсорбироваться на поверхностях частиц глины с образованием гидратационной пленки и обладает хорошей способностью снижать водоотдачу в условиях высоких температур, хорошей стойкостью к кальцию и солестойкостью и хорошей коррозионной стойкостью.

В дополнение к структурному звену А и структурному звену В, описанным выше, в некоторых воплощениях сополимер может также содержать структурное звено С, причем структурное звено С представляет собой одно или более из катионного мономера, анионного мономера, неионогенного мономера и цвиттерионного мономера. Таким образом, сополимер также может представлять собой терполимер или более, содержащий структурное звено А, структурное звено В и структурное звено С.

В некоторых воплощениях катионный мономер может быть одним или более из DMC (метакрилоилоксиэтилтриметиламмония хлорид), DMDAAC (диметилдиаллиламмония хлорид), DAC (акрилоилоксиэтилтриметиламмония хлорид), DBC (акрилоилоксиэтилдиметилбензиламмония хлорид), DEDAAC (диэтилдиаллиламмония хлорид), DMAEMA (диметиламиноэтилметакрилат) и DMAEA (диметиламиноэтилакрилат).

В некоторых воплощениях анионный мономер может быть одним или более из AA (акриловая кислота), AMPS (2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота), AS

(аллилсульфонат натрия), SS (п-стиролсульфонат натрия), AMOPS (2-акрилоилокси-2-метилпропансульфоновая кислота), AOBС (акрилоилоксибутилсульфоновая кислота), АМС₁₂S (2-акриламидододекансульфоновая кислота), АОЕМС (2-акрилоилокси-2-винилметилпропансульфонат натрия), FА (фумаровая кислота), SSS (аллилсульфонат натрия) и АОIАС (2-акрилоилоксиизоамиленсульфонат натрия).

Кроме того, цвиттерийный мономер может быть одним или более из DMAPS (метакрилоилоксиэтил-N,N-диметилпропансульфонат), DAPS (N,N-диметилаллиламинпропансульфонат), VPPS (4-винилпиридинпропансульфонат), MAPS (N-метилдиаллилпропансульфонат) и MABS (N-метилдиаллилбутансульфонат).

В некоторых воплощениях неионогенный мономер может быть одним или более из NVP (N-винилпирролидон), AN (акрилонитрил), NVF (винилформамид) и NVA (винилацетамид).

Введение разных типов мономеров может придать полимерам разные свойства, например, при введении аниона достигается полимерный коллоидный защитный эффект на полидисперсной бентонитовой коллоидной системе, можно эффективно поддерживать стабильность частиц бентонита, и в условиях высоких температур может быть достигнута лучшая способность снижения водоотдачи; при введении катиона ингибирующие свойства полимера усиливаются, гидратационная способность глины может быть снижена, и буровой раствор может оказывать влияние на улучшение картины течения и стабильность ствола скважины; и при введении цвиттериона полимер обладает хорошей устойчивостью к высоким температурам и солестойкостью и может эффективно предотвращать повреждение пласта и защищать возможности по добыче нефти и газа. Комбинация вышеуказанных мономеров с содержащим фосфонатный радикал мономером, предложенным в изобретении, может оказывать синергетический эффект, дополнительно улучшая стойкость к кальцию и солестойкость и сохраняя реологические свойства системы.

В некоторых предпочтительных воплощениях инициатор представляет собой персульфат, и, в частности, может представлять собой по меньшей мере один из персульфата калия, персульфата натрия и персульфата аммония.

В некоторых предпочтительных воплощениях инициатор используют в количестве 0,05-1,5% от общей массы мономера - соли полимеризуемой фосфоновой кислоты, мономера Р и мономера на основе акриламида, представленного формулой (4).

В некоторых предпочтительных воплощениях реакцию полимеризации проводят при температуре 40-80°C, предпочтительно 40-70°C.

В некоторых предпочтительных воплощениях реакцию полимеризации проводят в течение 1-6 ч.

В некоторых предпочтительных воплощениях сушку проводят при температуре 30-80°C в течение 3-20 ч.

Полимер, полученный вышеуказанным способом получения, может быть использован в качестве нефтепромысловых химикатов, таких как полимеры для заводнения, повышения нефтеотдачи пластов, снижения вязкости, водоизоляции и контроля профиля, бурения и заканчивания и тому подобного, а также использован в областях водоподготовки, бумажной промышленности, волоконной промышленности, лакокрасочной промышленности, водопоглощающих материалов, вспомогательных средств для печати и крашения, в биомедицине и тому подобном.

В соответствии с седьмым аспектом данного изобретения, предложен буровой раствор, содержащий сополимер, описанный выше.

В некоторых воплощениях содержание сополимера составляет 0,5-5 масс.% от общего количества бурового раствора.

Сополимер данного изобретения может быть использован в качестве добавки для снижения водоотдачи для бурового раствора, и даже если сополимер является биполимером, биполимер по-прежнему обладает хорошим эффектом снижения водоотдачи в условиях высоких температур 180°C и 200°C, а также сохраняет высокий эффект снижения водоотдачи в насыщенном растворе NaCl и насыщенном растворе CaCl₂ и обладает хорошей коррозионной стойкостью. Причина может заключаться в том, что сополимер содержит фосфонатную радикальную группу, и мономер, содержащий фосфоновую кислоту, имеет более высокую чистоту, а полученный полимер может эффективно адсорбироваться на поверхностях частиц глины с образованием гидратационной пленки, обладает хорошей способностью снижать водоотдачу при высоких температурах и условиях высокой солености, а также обладает хорошей коррозионной стойкостью.

Действие и эффект способа данного изобретения подробно описаны ниже со ссылкой на нижеследующие примеры, однако нижеследующие примеры не следует толковать как ограничивающие технические решения данного изобретения.

В тех случаях, когда конкретные условия в приведенных ниже примерах и сравнительных примерах не были указаны, их выполняли в соответствии с общепринятыми условиями или условиями, рекомендованными производителем. Используемые реагенты или приборы, производители которых не были указаны, были имеющимися в продаже обычными продуктами.

В приведенных примерах и сравнительных примерах данного изобретения выход, масс.% = (фактическая масса продукта/теоретическая масса продукта)×100%, при этом теоретическая масса продукта была рассчитана на 100% конверсию диаллиламина. Чистоту определяли методом жидкостной хроматографии.

¹H ЯМР измеряли с помощью прибора Bruker Ravance III HD400;

³¹P ЯМР измеряли с помощью прибора Bruker Ravance III HD400; и

Инфракрасный спектр получен методом с использованием гранул бромида калия.

Пример 1

(1) Синтез соли полимеризуемой фосфоновой кислоты: в реакционный сосуд добавляли 5,7 г фосфористой кислоты и 7 мл безводного этанола, затем добавляли 2 мл концентрированной серной кислоты (концентрация 98 масс.%) для доведения значения pH системы до 1, затем реакционный сосуд помещали в баню с ледяной водой, добавляли по каплям 8,6 мл диаллиламина с помощью капельной воронки постоянного давления, при этом добавление по каплям контролировали так, чтобы завершить его в течение 45 мин, после завершения добавления по каплям температуру повышали до температуры кипения с обратным холодильником, и продолжали проводить реакцию в течение 2 ч. Затем добавляли смесь 12,6 г параформальдегида и 7 мл безводного этанола через капельную воронку постоянного давления, смесь добавляли по каплям и контролировали добавление по каплям так, чтобы завершить его в течение 20 мин, и продолжали проводить реакцию при кипячении с обратным холодильником в течение 3 ч после завершения добавления по каплям. Затем в систему добавляли 5,6 г NaOH для доведения значения pH системы до 7, и проводили реакцию при 20°C в течение 1 ч, и после дальнейшего центробежного разделения центрифугой полученный твердый материал далее сушили при 80°C в течение 10 ч с получением твердого порошка диаллиламинометилфосфоната натрия. Инфракрасный спектр целевого продукта показан на фиг. 1, ¹H ЯМР спектр целевого продукта показан на фиг. 3, и ³¹P ЯМР спектр целевого продукта показан на фиг. 7.

Как видно из инфракрасного спектра, имеется обширная спектральная информация в диапазоне 900-1300 см⁻¹, и этот интервал в основном включает валентные колебания одинарной связи C-P и валентные колебания двойной связи P=O.

Как видно из ¹H ЯМР спектра, пик с химическим сдвигом δ 5,20 и пик с химическим сдвигом δ 5,83 принадлежат водородам по разные стороны двойной связи C=C, соответственно, а пик с химическим сдвигом δ 3,22 принадлежит водороду на конечном атоме C аллила, связанного с аминогруппой. А в ¹H ЯМР спектре практически

отсутствует пик в положении δ 1,019, отнесенный к сырьевой фосфористой кислоте, что указывает на более высокую чистоту.

Как видно из ^{31}P ЯМР спектра, ^{31}P ЯМР имеет химический сдвиг δ 11,51, и в этом интервале химического сдвига находится трехкоординированный фосфиновый лиганд, доказывая, что водород на атоме Р замещен алкилом. И ^{31}P ЯМР спектр практически свободен от пика в положении δ 4,46, отнесенного к сырьевой фосфористой кислоте, что указывает на более высокую чистоту.

Приведенный выше спектральный анализ в сочетании с сырьевыми материалами может доказать, что полученный продукт является целевым продуктом - диаллиламинометилфосфонатом натрия.

(2) Получение биполимера: 4 г твердого порошка диаллиламинометилфосфоната натрия, полученного на стадии (1), и 10 г акриламида были взяты для последовательного добавления в 60 г деионизированной воды, после полного растворения кислород удаляли введением азота в течение 15 мин, затем температуру повышали до 65°C , добавляли 0,1 г персульфата калия, после проведения реакции в течение 2 ч добавляли избыток ацетона для получения белого осадка, белый осадок сушили при 80°C и измельчали в порошок с получением сополимера, и результаты приведены в таблице 1.

Инфракрасный спектр биполимерного продукта показан на фиг. 2. На фиг. 5 показан ^1H ЯМР-спектр биполимерного продукта, в котором пик В при 1,1-1,8 м.д. является относительно сильным по интенсивности, а пик при 5,5-6,3 м.д. является относительно слабым по интенсивности, и соотношение высот двух пиков больше 8:1. ^{31}P ЯМР спектр показан на фиг. 9 и имеет химический сдвиг δ 6,212. Методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ) среднемассовая молекулярная масса биполимера была определена равной 5×10^6 .

Инфракрасный и ЯМР-спектры мономеров и сополимеров, полученные в других примерах, аналогичны спектрам примера 1, описание которых не будет повторяться.

Пример 2

(1) Синтез соли полимеризуемой фосфоновой кислоты: в реакционный сосуд последовательно добавляли 5,7 г фосфористой кислоты и 7 мл этилацетата, затем добавляли 2 мл концентрированной серной кислоты (концентрация 98 масс.%) для доведения значения рН системы до 1, затем реакционный сосуд помещали на водяную баню с температурой -15°C , добавляли по каплям 8,6 мл диаллиламина с помощью капельной воронки постоянного давления, при этом добавление по каплям контролировали так, чтобы завершить в течение 30 минут. Кипячение с обратным

холодильником продолжали проводить в течение 2 ч после завершения добавления по каплям. Затем смесь 12,6 г параформальдегида и 7 мл этилацетата добавляли в капельную воронку постоянного давления для добавления по каплям, причем добавление по каплям контролировали так, чтобы завершить в течение 20 мин, и реакцию продолжали проводить при кипячении с обратным холодильником в течение 3 ч после завершения добавления по каплям. Затем в систему добавляли 5,6 г NaOH для доведения значения pH системы до 7, и проводили реакцию при 20°C в течение 1 ч, и после дальнейшего центробежного разделения центрифугой полученный твердый материал далее сушили при 80°C в течение 10 ч с получением целевого продукта - твердого порошка диаллиламинометилфосфоната натрия.

(2) Получение биполимера: 15 г твердого порошка диаллиламинометилфосфоната натрия, полученного на стадии (1), и 5 г акриламида были последовательно добавлены в 80 г деионизированной воды, после полного растворения кислород удаляли введением азота в течение 30 мин, температуру повышали до 65°C, добавляли 0,3 г персульфата калия, после проведения реакции в течение 2 ч добавляли избыток ацетона для получения белого осадка, белый осадок сушили при 80°C и измельчали в порошок с получением сополимера, и результаты приведены в таблице 1.

Пример 3

(1) Синтез соли полимеризуемой фосфоновой кислоты: в реакционный сосуд последовательно добавляли 15 г фосфористой кислоты и 14 мл безводного этанола, затем добавляли 6 мл концентрированной серной кислоты (98 масс.%) для доведения значения pH системы до 1, затем реакционный сосуд помещали в баню с ледяной водой, добавляли по каплям 8,6 мл диаллиламина через капельную воронку постоянного давления, при этом добавление по каплям контролировали так, чтобы завершить в течение 45 минут. Реакцию продолжали проводить при кипячении с обратным холодильником в течение 3 ч после завершения добавления по каплям. Затем добавляли смесь 15 г метаформальдегида и 14 мл безводного этанола в капельную воронку постоянного давления и добавляли по каплям, причем добавление по каплям завершали в течение 40 минут. Кипячения с обратным холодильником продолжали проводить в течение 4 ч после завершения добавления по каплям. В систему добавляли 11,5 г КОН для доведения значения pH системы до 7, проводили реакцию при 20°C в течение 3 ч, а после дальнейшего центробежного разделения центрифугой полученный твердый материал далее сушили при 90°C в течение 10 ч с получением целевого продукта - твердого порошка диаллиламинометилфосфоната калия.

(2) Получение биполимера: 5 г твердого порошка диаллиламинометилфосфоната калия, полученного на стадии (1), и 10 г акриламида были взяты для последовательного добавления в 70 г деионизированной воды, после полного растворения кислород удаляли введением азота в течение 10 мин, температуру повышали до 65°C, добавляли 0,1 г персульфата калия, после проведения реакции в течение 2 ч добавляли избыток ацетона для получения белого осадка, белый осадок сушили при 80°C и измельчали в порошок с получением сополимера, и результаты приведены в таблице 1.

Пример 4

(1) Синтез соли полимеризуемой фосфоновой кислоты: в реакционный сосуд добавляли 5,7 г фосфористой кислоты и 7 мл метанола, затем добавляли 7 мл щавелевой кислоты для доведения значения рН системы до 2, затем реакционный сосуд помещали в баню с ледяной водой, добавляли по каплям 8,6 мл диаллиламина через капельную воронку постоянного давления, причем добавление по каплям контролировали так, чтобы завершить в течение 45 мин, и реакцию продолжали проводить при кипячении с обратным холодильником в течение 2 ч после завершения добавления по каплям. Затем добавляли смесь 6,3 г параформальдегида и 3,5 мл метанола через капельную воронку постоянного давления, причем смесь добавляли по каплям и контролировали так, чтобы добавление было завершено в течение 10 мин, и реакцию продолжали проводить при кипячении с обратным холодильником в течение 1,5 ч после завершения добавления по каплям. Затем в систему добавляли 5,6 г NaOH для доведения значения рН системы до 7, и проводили реакцию при 20°C в течение 2 ч, и после дальнейшего центробежного разделения центрифугой полученный при кипячении с обратным холодильником твердый материал далее сушили при 80°C в течение 10 ч с получением целевого продукта - твердого порошка диаллиламинометилфосфоната натрия.

(2) Приготовление биполимера: 4 г твердого порошка диаллиламинометилфосфоната натрия, полученного на стадии (1), и 10 г акриламида последовательно добавляли в 70 г деионизированной воды, после полного растворения кислород удаляли введением азота в течение 5 мин, температуру повышали до 80°C, добавляли 0,14 г персульфата натрия, после проведения реакции в течение 2 ч добавляли избыток ацетона для получения белого осадка, белый осадок сушили при 80°C и измельчали в порошок с получением сополимера, и результаты приведены в таблице 1.

Пример 5

(1) Синтез соли полимеризуемой фосфоновой кислоты: в реакционный сосуд последовательно добавляли 11,4 г фосфористой кислоты и 7 мл безводного этанола, затем добавляли 3 мл концентрированной азотной кислоты (концентрация 70 масс.%) для доведения значения рН системы до 1, затем реакционный сосуд помещали в баню с ледяной водой, добавляли 8,6 мл диаллиламина по каплям через капельную воронку постоянного давления, при этом добавление по каплям контролировали так, чтобы завершить его в течение 45 мин, и реакцию продолжали проводить при кипячении с обратным холодильником в течение 2,5 ч после завершения добавления по каплям. Затем добавляли смесь 6,3 г параформальдегида и 7 мл безводного этанола через капельную воронку постоянного давления, причем смесь добавляли по каплям и добавление по каплям контролировали так, чтобы завершить в течение 10 мин, и реакцию продолжали проводить при кипячении с обратным холодильником в течение 1,5 ч после завершения добавления по каплям. Затем в систему добавляли 5,6 г КОН для доведения значения рН системы до 7, и проводили реакцию при 20°C в течение 2,5 ч, и после дальнейшего центробежного разделения центрифугой полученный твердый материал далее сушили при 80°C в течение 10 ч до получения целевого продукта - твердого порошка диаллиламинометилфосфоната калия.

(2) Приготовление биполимера: 8 г твердого порошка диаллиламинометилфосфоната калия, полученного на стадии (1), и 24 г акриламида последовательно добавляли в 100 г деионизированной воды, после полного растворения кислород удаляли введением азота в течение 30 мин, температуру повышали до 60°C, добавляли 0,48 г персульфата калия, после проведения реакции в течение 3 ч добавляли избыток ацетона для получения белого осадка, белый осадок сушили при 80°C и измельчали в порошок с получением сополимера, и результаты приведены в таблице 1.

Пример 6

(1) Синтез соли полимеризуемой фосфоновой кислоты: 11,4 г фосфористой кислоты и 7 мл бутанола последовательно добавляли в реакционный сосуд, затем добавляли 7 мл щавелевой кислоты для доведения значения рН системы до 2, затем реакционный сосуд помещали в баню с ледяной водой, добавляли по каплям 8,6 мл диаллиламина через капельную воронку постоянного давления, причем добавление по каплям контролировали так, чтобы завершить в течение 45 мин, и реакцию продолжали проводить при кипячении с обратным холодильником в течение 2,5 ч после завершения добавления по каплям. Затем добавляли смесь 12,6 г диформальдегида и 7 мл бутанола через капельную воронку постоянного давления, смесь добавляли по каплям и

контролировали добавление по каплям так, чтобы завершить в течение 10 минут. После того, как добавление по каплям было завершено, реакцию продолжали проводить при кипячении с обратным холодильником в течение 1,5 ч, затем добавляли в систему 5,6 г NaOH для доведения значения pH системы до 7, и проводили реакцию при 20°C в течение 2,5 ч, а после дальнейшего центробежного разделения центрифугой, полученный твердый материал далее сушили при 80°C в течение 10 ч с получением целевого продукта - твердого порошка диаллиламинометилфосфоната натрия.

(2) Приготовление биполимера: 5 г твердого порошка диаллиламинометилфосфоната натрия, полученного на стадии (1), и 5 г акриламида были взяты для последовательного добавления в 50 г деионизированной воды, после полного растворения кислород удаляли введением азота в течение 10 мин, температуру повышали до 50°C, добавляли 0,15 г персульфата калия, после реакции в течение 3 ч добавляли избыток ацетона для получения белого осадка, белый осадок сушили при 80°C и измельчали в порошок с получением сополимера, и результаты приведены в таблице 1.

Пример 7

(1) Синтез соли полимеризуемой фосфоновой кислоты: в реакционный сосуд добавляли 5,7 г фосфористой кислоты и 7 мл метанола, затем добавляли 4 мл ледяной уксусной кислоты для доведения значения pH системы до 4,5, затем реакционный сосуд помещали в баню с ледяной водой, 7,5 мл диаллиламина добавляли по каплям через капельную воронку постоянного давления, причем добавление по каплям контролировали так, чтобы завершить в течение 40 мин, и реакцию продолжали проводить при кипячении с обратным холодильником в течение 3 ч после завершения добавления по каплям. Затем добавляли смесь 7 г параформальдегида и 5 мл метанола через капельную воронку постоянного давления, причем смесь добавляли по каплям и контролировали так, чтобы завершить в течение 10 мин, и реакцию продолжали проводить при кипячении с обратным холодильником в течение 1,5 ч после завершения добавления по каплям. Затем в систему добавляли 9 г Ca(OH)₂ для доведения значения pH системы до 7,5, и проводили реакцию при 20°C в течение 3 ч, а после дальнейшего центробежного разделения центрифугой полученный твердый материал дополнительно сушили при 80°C в течение 10 ч с получением целевого продукта - твердого порошка диаллиламинометилфосфоната кальция.

(2) Приготовление биполимера: 8 г твердого порошка диаллиламинометилфосфоната кальция, полученного на стадии (1), и 10 г акриламида взяли для последовательного добавления в 70 г деионизированной воды, после полного

растворения кислород удаляли введением азота в течение 10 мин, температуру повышали до 60°C, добавляли 0,1 г персульфата калия, после проведения реакции в течение 2 ч добавляли избыток ацетона для получения белого осадка, белый осадок сушили при 80°C и измельчали в порошок с получением сополимера, и результаты приведены в таблице 1.

Пример 8

(1) Синтез соли полимеризуемой фосфоновой кислоты: 11,4 г фосфористой кислоты и 7 мл бутанола последовательно добавляли в реакционный сосуд, затем добавляли 5 мл щавелевой кислоты для доведения значения рН системы до 3, затем реакционный сосуд помещали в баню с ледяной водой, добавляли по каплям 8,6 мл диаллиламина через капельную воронку постоянного давления, причем добавление по каплям контролировали так, чтобы завершить в течение 45 мин, и реакцию продолжали проводить при кипячении с обратным холодильником в течение 2,5 ч после завершения добавления по каплям. Затем добавляли смесь 10,6 г диформальдегида и 7 мл бутанола через капельную воронку постоянного давления, смесь добавляли по каплям и контролировали так, чтобы завершить в течение 10 минут. После того, как добавление по каплям было завершено, реакцию продолжали проводить при кипячении с обратным холодильником в течение 1,5 ч, затем добавляли в систему 8,8 г $Mg(OH)_2$ для доведения значения рН системы до 7,5, и проводили реакцию при 20°C в течение 2,5 ч, а после дальнейшего центробежного разделения центрифугой полученный твердый материал дополнительно сушили при 80°C в течение 10 ч с получением целевого продукта - твердого порошка диаллиламинометилфосфоната магния.

(2) Приготовление биполимера: 10 г твердого порошка диаллиламинометилфосфоната магния, полученного на стадии (1), и 10 г акриламида последовательно добавляли в 60 г деионизированной воды, после полного растворения кислород удаляли путем введения азота в течение 10 мин, температуру повышали до 40°C, добавляли 0,2 г персульфата калия, после проведения реакции в течение 2 ч добавляли избыток ацетона для получения белого осадка, белый осадок сушили при 80°C и измельчали в порошок с получением сополимера, и результаты приведены в таблице 1.

Сравнительный пример 1

(1) Синтез соли полимеризуемой фосфоновой кислоты: в реакционный сосуд последовательно добавляли 5,7 г фосфористой кислоты и 7 мл воды, затем добавляли 3 мл концентрированной азотной кислоты (концентрация 70 масс.%) для доведения значения рН системы до 1, затем реакционный сосуд помещали в баню с ледяной водой, добавляли

8,6 мл диаллиламина по каплям через капельную воронку постоянного давления, при этом добавление по каплям контролировали так, чтобы завершить его в течение 45 мин, и реакцию продолжали проводить при кипячении с обратным холодильником в течение 2 ч после завершения добавления по каплям. Затем добавляли смесь 12,6 г параформальдегида и 7 мл воды в капельную воронку постоянного давления для добавления по каплям, причем добавление по каплям контролировали так, чтобы завершить в течение 40 минут. Реакцию продолжали проводить при кипячении с обратным холодильником в течение 2 ч после завершения добавления по каплям. В систему добавляли 5,6 г NaOH для доведения значения pH системы до 7, и проводили реакцию при 20°C в течение 1 ч, после дальнейшего центробежного разделения центрифугой полученный продукт промывали 3 раза этиловым спиртом, и полученный твердый материал далее сушили при 80°C в течение 10 ч с получением целевого продукта - твердого порошка диаллиламинометилфосфоната натрия.

Инфракрасный спектр целевого продукта показан на фиг. 1, ^1H ЯМР спектр целевого продукта показан на фиг.4, и ^{31}P ЯМР спектр целевого продукта показан на фиг.8.

Как видно из инфракрасного спектра, в инфракрасном спектре мономера на основе фосфоновой кислоты, полученного с водной системой, имеется множество различных пиков. Например, небольшой пик плеча появляется при 3075 см^{-1} , что указывает на наличие валентных колебаний олефина, и более слабые валентные колебания $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ также появляется при 1649 см^{-1} , и эти две вышеуказанные точки указывают на наличие олефина. Характеристический широкий пик средней интенсивности $\delta_{\text{N-H}}$ присутствует при 1606 см^{-1} , слабый пик поглощения $\nu_{\text{C-N}}$ присутствует при 1072 см^{-1} и широкий пик поглощения $\gamma_{\text{N-H}}$ присутствует при 830 см^{-1} , что указывает на наличие аминов, и эти две вышеуказанные точки указывают на присутствие непрореагировавшего диаллиламина.

Как видно из ^1H ЯМР спектра, пик при химическом сдвиге δ 1,019 является относительно сильным по интенсивности, что относится к сырьевой фосфористой кислоте. Доказано, что в сырье присутствует непрореагировавшая фосфористая кислота. А интенсивность пика при химическом сдвиге δ 1,019 значительно сильнее, чем у пика при химическом сдвиге δ 5,15, что указывает на более высокое содержание примесей.

Как видно из ^{31}P ЯМР спектра, ^{31}P ЯМР имеет химический сдвиг δ 13,19, но одновременно присутствуют два пика с химическим сдвигом δ 4,63 и химическим сдвигом δ 4,25, что доказывает наличие примесей.

(2) Получение биполимера: 4 г твердого порошка диаллиламинометилфосфоната натрия, полученного на стадии (1), и 10 г акриламида взяли для последовательного добавления в 60 г деионизированной воды, после полного растворения кислород удаляли

введением азота в течение 15 мин, температуру повышали до 65°C, добавляли 0,1 г персульфата калия, после проведения реакции в течение 2 ч добавляли избыток ацетона для получения белого осадка, белый осадок сушили при 80°C и измельчали в порошок с получением сополимера, и результаты приведены в таблице 1.

Инфракрасный спектр биполимерного продукта показан на фиг.2, ¹H ЯМР-спектр биполимерного продукта показан на фиг.6, и ³¹P-спектр ЯМР биполимерного продукта показан на фиг.10, где пик при 1,1-1,8 м.д. является относительно сильным по интенсивности, пик при 5,5-6,3 м.д. относительно слабым по интенсивности, и отношение высот пика А к пику В составляет примерно 0,1:1.

Сравнительный пример 2

(1) Синтез соли полимеризуемой фосфоновой кислоты: в реакционный сосуд добавляли 5,7 г фосфористой кислоты, 3,5 мл воды и 3,5 мл этилацетата, затем добавляли 4 мл ледяной уксусной кислоты, реакционный сосуд помещали в баню с ледяной водой, в смесь медленно добавляли по каплям 8,6 мл диаллиламина, добавление по каплям контролировали так, чтобы завершить в течение 45 мин, и реакцию продолжали проводить при кипячении с обратным холодильником в течение 3 ч. Затем в систему последовательно добавляли смесь 12,6 г параформальдегида, 3,5 мл воды, 3,5 мл этилацетата, время добавления контролировали так, чтобы оно составляло 60 мин. Смесь продолжали кипятить с обратным холодильником в течение 4 ч. В систему добавляли 5,6 г NaOH для доведения значения рН системы до 7, и проводили реакцию при 20°C в течение 1 ч, после дальнейшего центробежного разделения центрифугой полученный продукт промывали 3 раза этиловым спиртом, и полученный твердый материал далее сушили при 80°C в течение 10 ч с получением целевого продукта - твердого порошка диаллиламинометилфосфоната натрия.

Инфракрасный спектр целевого продукта показан на фиг.11, и ¹H ЯМР спектр целевого продукта показан на фиг.12.

Как видно из инфракрасного спектра, пик при 1640 см⁻¹ представляет собой валентные колебания С=C, а пики при 914 см⁻¹ и 980 см⁻¹ представляют собой внеплоскостные деформационные колебания =C—H, демонстрирующее присутствие непрореагировавшего диаллиламина.

Как видно из ¹H ЯМР спектра, в смешанной системе появляются разные пики, например, пик с химическим сдвигом δ 1,826, по сравнению с системой с чистым растворителем.

(2) Приготовление биполимера: 4 г твердого порошка диаллиламинометилфосфоната натрия, полученного на стадии (1), и 10 г акриламида взяли для последовательного добавления в 60 г деионизированной воды, после полного растворения кислород удаляли введением азота в течение 15 мин, температуру повышали до 65°C, добавляли 0,1 г персульфата калия, после проведения реакции в течение 2 ч добавляли избыток ацетона для получения белого осадка, белый осадок сушили при 80°C и измельчали в порошок с получением сополимера, и результаты приведены в таблице 1.

Сравнительный пример 3

5 г DAC (акрилоилоксиэтилтриметиламмония хлорид), 5 г AMPS и 10 г акриламида взяли для последовательного добавления в 120 г деионизированной воды, после полного растворения кислород удаляли введением азота в течение 10 мин, температуру повышали до 40°C, добавляли 0,2 г персульфата аммония, затем проводили реакцию в течение 2 ч, добавляли избыток ацетона для получения белого осадка, белый осадок сушили при 80°C и измельчали в порошок с получением сополимера, и результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Пример №	Растворитель/кислота	Выход полимеризуемого фосфоната	Чистота полимеризуемого фосфоната	Среднемассовая молекулярная масса сополимера
Пример 1	Безводный этанол/концентрированная серная кислота	91,1%	98,5%	5 миллионов
Пример 2	Этилацетат/концентрированная серная кислота	91%	98,5%	5,2 миллионов
Пример 3	Безводный этанол/концентрированная серная кислота	90%	98,6%	5,4 миллионов
Пример 4	Безводный этанол/концентрированная азотная кислота	90,0%	97,2%	4,1 миллионов
Пример 5	Бутанол/щавелевая кислота	90,2%	97,1%	4,5 миллионов
Пример 6	Метанол/щавелевая кислота	90,2%	97,9%	4,2 миллионов
Пример 7	Метанол/ледяная уксусная кислота	91,2%	97,2%	4,4 миллионов
Пример 8	Бутанол/щавелевая кислота	92,0%	97,3%	4,3 миллионов
Сравнитель-	Вода/концентрированная	87,5%	80,2%	200000

ный пример 1	азотная кислота			
Сравнитель- ный пример 2	Вода/этилацетат/ледяная уксусная кислота	87,8%	84.2%	250000
Сравнитель- ный пример 3	/	/	/	5 миллионов

Оценочный тест

Характеристики снижения водоотдачи сополимеров, полученных в примерах 1-8 и сравнительных примерах 1-3, оценивали с использованием солесодержащей кальцийсодержащей основной суспензии, и конкретный метод оценки был следующим:

Метод оценки солестойкости (натрий)

Отмеряли 350 мл суспензии на основе пресной воды и перемешивали с высокой скоростью в течение 5 мин, затем добавляли 3,0 масс.% сополимера, смесь перемешивали с высокой скоростью в течение 5 мин и измеряли водоотдачу при среднем давлении в соответствии с методом испытаний GB/T16783.2-2012 после выдерживания в течение 24 ч при нормальной температуре. Путем изучения добавления разных количеств NaCl в суспензию на основе пресной воды было определено изменение снижения водоотдачи, при этом, чем меньше снижение водоотдачи, тем лучше. Результаты по водоотдаче при разных концентрациях NaCl приведены в таблице 2.

Метод оценки стойкости к кальцию

Отмеряли 350 мл суспензии на основе насыщенного рассола и перемешивали с высокой скоростью в течение 5 мин, затем добавляли 3,0 масс.% сополимера, смесь перемешивали с высокой скоростью в течение 5 мин, и измеряли водоотдачу при среднем давлении в соответствии с методом испытаний GB/T16783.2-2012 после выдерживания в течение 24 ч при нормальной температуре. Количество CaCl₂ в суспензии на основе насыщенного рассола непрерывно увеличивали и определяли изменение снижения водоотдачи. Результаты по водоотдаче при разных концентрациях CaCl₂ приведены в таблице 3.

Метод оценки стойкости к высоким температурам

(1) Водоотдача при среднем давлении

Отмеряли 350 мл суспензии на основе рассола (4% NaCl), добавляли 3,0 масс.% сополимера, смесь перемешивали с высокой скоростью в течение 5 мин и выдерживали

при разных температурах в течение 16 ч, выдержанный материал вынимали, охлаждали до нормальной температуры и перемешивали с высокой скоростью в течение 20 мин, и измеряли снижение водоотдачи при среднем давлении в соответствии с методом испытаний GB/T16783.2-2012, и конкретные результаты приведены в таблице 4.

(2) Водоотдача при высоких температуре и давлении

Отмеряли 200 мл суспензии на основе рассола (4% NaCl), добавляли 3,0 масс.% сополимера, смесь перемешивали с высокой скоростью в течение 5 мин, а затем проводили измерение снижения водоотдачи в соответствии с методом испытаний GB/T16783.2-2012 с использованием высокотемпературного фильтр-пресса высокого давления, при этом температура была установлена равной 200°C, давление установлено равным 3,5 МПа, и конкретные результаты приведены в таблице 4.

При этом методы приготовления суспензии на основе пресной воды, суспензии на основе рассола и суспензии на основе насыщенного рассола были следующими:

Суспензия на основе пресной воды: 40 г бентонита кальция и 5 г карбоната натрия добавляли в 1000 мл воды, смесь перемешивали с высокой скоростью в течение 20 мин и выдерживали при комнатной температуре (25°C, то же самое ниже) в течение 24 ч для получения суспензии на основе пресной воды.

Суспензия на основе рассола: к 1000 мл суспензии на основе пресной воды добавляли 4 масс.% NaCl, смесь перемешивали с высокой скоростью в течение 20 мин и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч для получения суспензии на основе рассола.

Суспензия на основе насыщенного рассола: к 1000 мл суспензии на основе пресной воды добавляли 36 масс.% NaCl, смесь перемешивали с высокой скоростью в течение 20 мин и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч для получения насыщенной суспензии на основе рассола.

Метод оценки ингибирования коррозии

Степень ингибирования коррозии при атмосферном давлении измеряли в соответствии с методом SY/T 5273-2000, который включал следующие стадии: взвешенные металлические испытательные образцы соответственно подвешивали в испытательную среду с полимерным раствором и без него, вымачивали в течение определенного времени при заданных условиях, а затем вынимали, промывали, сушили и взвешивали. Степень ингибирования коррозии рассчитывали по формуле (1):

$$\text{Степень ингибирования коррозии} = \frac{\Delta m_0 - \Delta m_1}{\Delta m_0}$$

где Δm_0 – потеря массы в г подвешенного образца при холостом испытании (раствор полимера не добавляли); и Δm_1 – потеря массы в г подвешенного образца при испытании, в котором добавляли раствор полимера.

Испытательной средой была самодельная имитированная вода, ее минерализация и концентрация ионов были приготовлены исходя из фактического качества воды на месте, концентрация Ca^{2+} в воде составляет 20000 мг/л, концентрация Mg^{2+} в воде составляет 920 мг/л, и общая концентрация K^+ и Na^+ в воде составляет 45530 мг/л. Полимерный раствор представлял собой водный раствор, содержащий 5 масс.% биполимерного твердого вещества, и экспериментально определены степени ингибирования коррозии при различных количествах добавления полимерного раствора. Чем выше степень ингибирования коррозии, тем лучше ингибирование коррозии. Результаты представлены в таблице 5.

Метод оценки ингибирования образования отложений

Степень ингибирования образования отложений определяли методом статического ингибирования образования отложений: в подготовленную воду, содержащую определенную концентрацию Ca^{2+} и HCO_3^- , добавляли отмеренное количество полимерного порошка, с получением раствора с концентрацией полимера 200 мг/л. Термостатирование проводили при pH 7 при 80°C в течение 8 ч, и полученный материал вынимали, охлаждали, хорошо взбалтывали и фильтровали. Определенное количество полученного фильтрата отбирали для определения концентрации Ca^{2+} в растворе методом комплексонометрии с ЭДТК (этилендиаминтетрауксусная кислота). Степень ингибирования образования отложений для ингибитора коррозии и солеотложения рассчитывали по формуле (2):

$$\text{Степень ингибирования образования отложений} = \frac{V_1 - V_2}{V_2 - V_0} \times 100\% \quad (2)$$

где V_0 , V_1 и V_2 — количество миллилитров ЭДТК, израсходованных для определения общего кальция в воде без полимера и с полимером и нормальной температурой соответственно. Чем выше степень ингибирования образования отложений, тем лучше ингибирование образования отложений. Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 2. Оценка солестойкости

Концентрация NaCl Водоотдача/мл	0	5 масс.%	10 масс.%	20 масс.%	36 масс.% (насыщенная)
Пример 1	5,9	6,5	7,8	9,8	11,0
Пример 2	6,5	7,2	8,3	9,6	11,5
Пример 3	5,8	6,8	7,9	8,6	11,6
Пример 4	6,6	7,8	8,9	10,5	13,0
Пример 5	6,8	7,7	8,6	10,3	13,5
Пример 6	6,3	7,0	8,6	9,1	12,5
Пример 7	6,8	7,6	8,5	9,5	12,8
Пример 8	6,9	7,0	7,7	9,9	12,5
Сравнительный пример 1	7,8	12,7	19,5	26,8	30,5
Сравнительный пример 2	7,9	14,8	22,6	32,5	40,9
Сравнительный пример 3	7,0	7,9	9,2	11,7	14,5

Таблица 3. Оценка стойкости к кальцию

Концентрация CaCl ₂ Водоотдача/мл	0	5 масс.%	10 масс.%	20 масс.%	40 масс.% (насыщенная)
Пример 1	6,2	7,1	8,5	9,8	11,5
Пример 2	6,5	7,0	7,8	9,3	11,1
Пример 3	6,5	7,1	7,8	8,9	10,9
Пример 4	6,6	7,8	7,9	9,4	12,6

Пример 5	7,0	7,5	8,1	9,8	13,2
Пример 6	6,3	7,7	8,3	9,5	12,8
Пример 7	6,5	7,8	8,6	9,0	12,7
Пример 8	6,8	7,4	8,3	9,0	12,2
Сравнительный пример 1	16,0	25,8	31,6	46,8	57,0
Сравнительный пример 2	15,8	24,3	30,8	42,5	48,9
Сравнительный пример 3	7,1	7,9	8,8	9,9	14,1

Таблица 4. Оценка стойкости к высоким температурам

Условия старения Водоотдача/мл	150°C	180°C	200°C	3,5 МПа
Пример 1	7,0	8,5	10,2	13,5
Пример 2	7,0	8,6	10,8	13,6
Пример 3	7,6	8,3	11,2	13,8
Пример 4	7,5	8,5	11,3	13,9
Пример 5	7,3	9,0	11,9	14,0
Пример 6	7,1	8,2	10,7	13,8
Пример 7	7,8	9,8	10,9	13,7
Пример 8	7,0	9,4	11,1	13,9
Сравнительный пример 1	16,2	32,1	56,4	145,2
Сравнительный пример 2	15,3	30,2	46,7	138,6
Сравнительный пример 3	7,8	9,6	12,0	14,8

Как видно из таблиц 2, 3 и 4, все значения водоотдачи увеличиваются с увеличением концентрации Na^+ и Ca^{2+} или температуры. По сравнению с водной системой и смешанной системой, мономер на основе фосфоновой кислоты, приготовленный в системе чистого растворителя, имеет лучшие характеристики, и характеристики биполимера эквивалентны характеристикам существующего терполимера с AMPS.

Как видно из таблицы 4, все значения водоотдачи при высоких температурах и давлении для биполимеров, предложенных в изобретении, сохраняются на уровне

примерно 14 мл, в то время как все значения водоотдачи в сравнительных примерах превышают 100 мл, что иллюстрирует хороший эффект биполимеров согласно изобретению в отношении водоотдачи при высоких температурах и высоком давлении.

Таблица 5. Оценка ингибирования коррозии

Пример №	Ингибирование коррозии				Степень ингибирования образования отложений
	1 масс.%	3 масс.%	5 масс.%	10 масс.%	
Пример 1	50	66	72	80	94,2%
Пример 2	46	64	78	81	94,3%
Пример 3	47	65	73	80	94,5%
Пример 4	45	67	72	81	93,4%
Пример 5	50	61	71	81	93,5%
Пример 6	49	65	73	82	93,8%
Пример 7	49	62	77	86	93,3%
Пример 8	52	65	70	82	93,5%
Сравнительный пример 1	32	37	40	50	83,6%
Сравнительный пример 2	33	39	42	51	83,8%
Сравнительный пример 3	25	32	37	42	93,2%

Как видно из таблицы 5, все значения степени ингибирования коррозии возрастают с увеличением концентрации. По сравнению с водной системой и смешанной системой, мономер на основе фосфоновой кислоты, приготовленный в системе чистого растворителя, имеет лучшие характеристики.

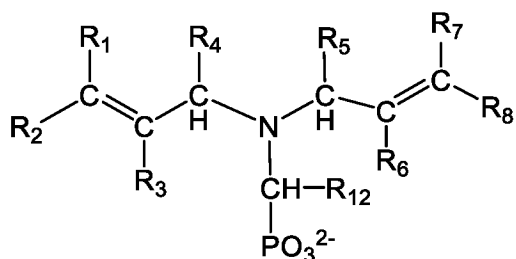
Как видно из таблицы 5, все биполимеры, предложенные в данном изобретении, обладают лучшим эффектом ингибирования образования солеотложения. По сравнению с водной системой и смешанной системой, мономер на основе фосфоновой кислоты, приготовленный в системе чистого растворителя, имеет лучшие характеристики, а характеристики биполимера эквивалентны характеристикам существующего терполимера с AMPS.

Предпочтительные варианты воплощения изобретения подробно описаны выше, но данное изобретение не ограничено ими. В пределах диапазона технической концепции данного изобретения техническое решение изобретения может быть подвергнуто

различным простым изменениям, включая комбинацию различных технических признаков любым другим подходящим способом, и эти простые изменения и комбинации также следует рассматривать как содержание, раскрытое в описании, и все они входят в объем охраны данного изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полимеризуемая фосфоновая кислота (соль), в которой анион полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли) имеет структуру, представленную следующей формулой (1), катион полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли) представляет собой по меньшей мере один из водорода, катиона одновалентного металла, катиона двухвалентного металла, катиона трехвалентного металла и катиона четырехвалентного металла, и ^1H ЯМР спектр полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли) по существу не имеет пика в области химического сдвига δ 1,019,



Формула (1)

где R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 и R_8 , каждый независимо, представляют собой водород или $\text{C}1$ - $\text{C}10$ линейный или разветвленный алкил; предпочтительно водород или $\text{C}1$ - $\text{C}4$ линейный или разветвленный алкил; и более предпочтительно водород, метил или этил.

2. Полимеризуемая фосфоновая кислота (соль) по п.1, в которой R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 и R_8 , каждый независимо, представляют собой водород.

3. Полимеризуемая фосфоновая кислота (соль) по п.1 или п.2, в которой отношение высоты пика ^1H ЯМР спектра полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли) при химическом сдвиге δ 1,019 к пику ^1H ЯМР спектра полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли) при химическом сдвиге δ 5,83 составляет менее 0,05.

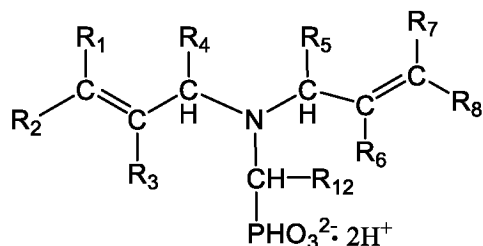
4. Полимеризуемая фосфоновая кислота (соль) по любому из пп.1-3, где полимеризуемая фосфоновая кислота (соль) имеет чистоту, определенную методом жидкостной хроматографии, 97-99,9 масс.%, предпочтительно 98,5-99 масс.%, и содержание примесей, определенное методом жидкостной хроматографии не более 3 масс.%.

5. Полимеризуемая фосфоновая кислота (соль) по любому из пп.1-4, где в инфракрасном спектре полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли) по существу отсутствует пик при 1606 см^{-1} .

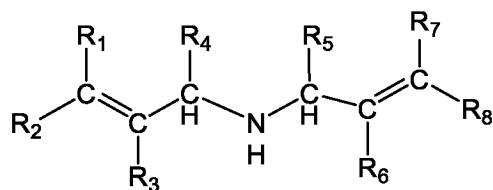
6. Полимеризуемая фосфовая кислота (соль) по любому из пп.1-5, где катион полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли) представляет собой один или более из Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} и Zr^{4+} .

7. Полимеризуемая фосфовая кислота (соль) по любому из пп.1-6, где полимеризуемая фосфовая кислота (соль) по существу не содержит пиков в области химического сдвига δ 4,63 м.д. и химического сдвига δ 4,25 м.д.

8. Способ получения полимеризуемой фосфоновой кислоты, в котором полимеризуемая фосфовая кислота имеет структуру, представленную формулой (2), и способ включает последовательную реакцию фосфористой кислоты с амином, представленным формулой (3), и альдегидом в органическом растворителе в условиях реакции,



Формула (2),



Формула (3),

где R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 и R_8 , каждый независимо, представляют собой водород или C1-C10 линейный или разветвленный алкил; предпочтительно водород или C1-C4 линейный или разветвленный алкил; и более предпочтительно водород, метил или этил.

9. Способ по п.8, в котором органический растворитель представляет собой спирт, содержащий 1-12 атомов углерода, сложный эфир, содержащий 2-12 атомов углерода, или простой эфир или кетон, содержащий 2-12 атомов углерода, и более предпочтительно один или более из метанола, этанола, бутанола, этилацетата, бутилацетата, изоамилацетата, диэтилового эфира, бутилового эфира, ацетона и метилэтилкетона.

10. Способ по п.8 или п.9, в котором объемное отношение органического растворителя к фосфористой кислоте составляет 1:1-15, предпочтительно 1:0,5-8, и/или

молярное отношение амина, представленного формулой (3), к фосфористой кислоте и к альдегиду составляет 1:(1-2):(1-2), предпочтительно 1:(1-1,5):(1-1,5).

11. Способ по любому из пп.8-10, в котором условия реакции включают рН не более 8 и температуру реакции от -20°C до 10°C , предпочтительно от -10°C до 5°C .

12. Способ по п.11, в котором фосфористую кислоту вводят в реакцию с амином, представленным формулой (3), при рН 1-6,8, предпочтительно 1-4, еще более предпочтительно 1-3.

13. Способ по п.12, где способ не включает добавление воды в качестве растворителя.

14. Способ по любому из пп.8-13, в котором альдегид представляет собой один или более из формальдегида, диформальдегида, метаформальдегида и параформальдегида, предпочтительно формальдегид.

15. Способ получения соли полимеризуемой фосфоновой кислоты, включающий получение полимеризуемой фосфоновой кислоты способом по любому из пп.8-14 без разделения и очистки и непосредственное добавление щелочного вещества для реакции нейтрализации.

16. Способ по п.15, в котором щелочное вещество выбирают из одного или более из гидроксида натрия, гидроксида калия, карбоната натрия, бикарбоната натрия, карбоната калия, бикарбоната калия, гидроксида магния, карбоната магния, карбоната кальция, гидроксида кальция, гидроксида железа, гидроксида меди, гидроксида титана, гидроксида циркония и т.п., предпочтительно гидроксида натрия и/или гидроксида калия.

17. Способ по п.15 или п.16, в котором реакцию нейтрализации проводят при температуре $0-90^{\circ}\text{C}$, предпочтительно $20-40^{\circ}\text{C}$; и реакцию нейтрализации проводят в течение 0,5-6 ч, предпочтительно 1-3 ч.

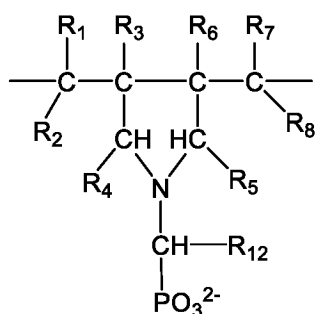
18. Способ по любому из пп.15-17, где способ дополнительно включает проведение разделения твердой и жидкой фаз продукта, полученного в результате реакции нейтрализации, и рециркуляцию отделенной жидкой фазы.

19. Соль полимеризуемой фосфоновой кислоты, полученная способом по любому из пп.15-18.

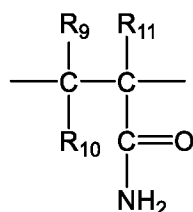
20. Применение полимеризуемой фосфоновой кислоты (соли) по любому из пп.1-7, полимеризуемой фосфоновой кислоты, полученной способом по любому из пп.8-14, или соли полимеризуемой фосфоновой кислоты по п.19 в нефтепромысловых химикатах, водоподготовке, бумажной промышленности, волоконной промышленности, лакокрасочной промышленности, водопоглощающих материалах, вспомогательных материалах для печати и крашения и в биомедицине.

21. Сополимер, содержащий фосфонатный радикал, включающий структурное звено А и структурное звено В; где структурное звено А получено из соли полимеризуемой фосфоновой кислоты по любому из пп.1-7 или п.19; структурное звено В представляет собой структурное звено на основе акриламида; массовое отношение структурного звена А к структурному звену В составляет 1:3-3:1, и сополимер имеет среднemasовую молекулярную массу $2,5 \times 10^5 - 1 \times 10^7$, предпочтительно $1 \times 10^6 - 6 \times 10^6$.

22. Сополимер по п.21, в котором анион структурного звена А представляет собой анион соли полимеризуемой фосфоновой кислоты, представленный формулой (I), катион структурного звена А представляет собой по меньшей мере один из катиона одновалентного металла, катиона двухвалентного металла, катиона трехвалентного металла и катиона четырехвалентного металла, и структурное звено В представляет собой структурное звено на основе акриламида, представленное формулой (II),



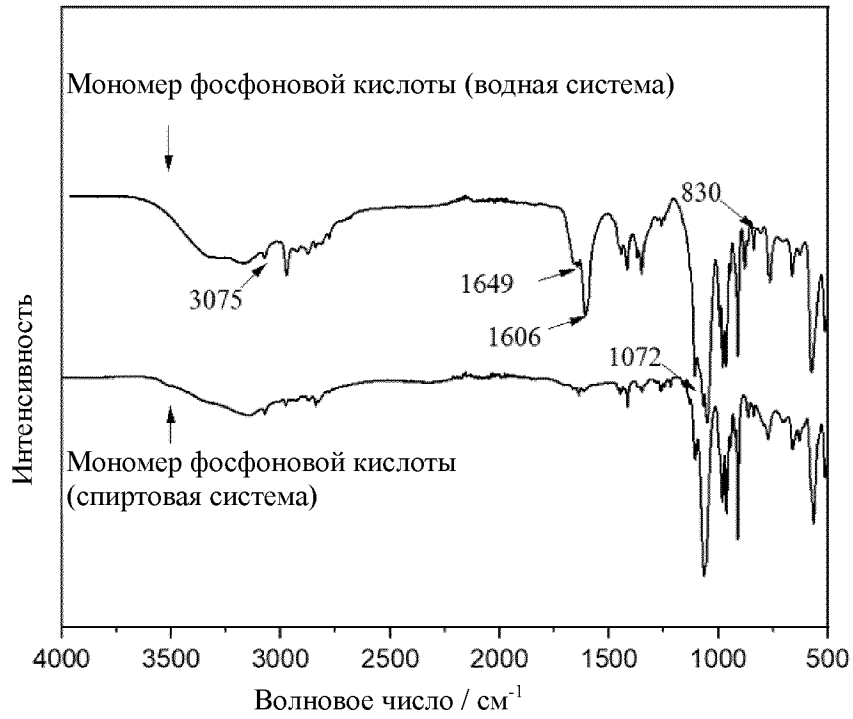
Формула (I),



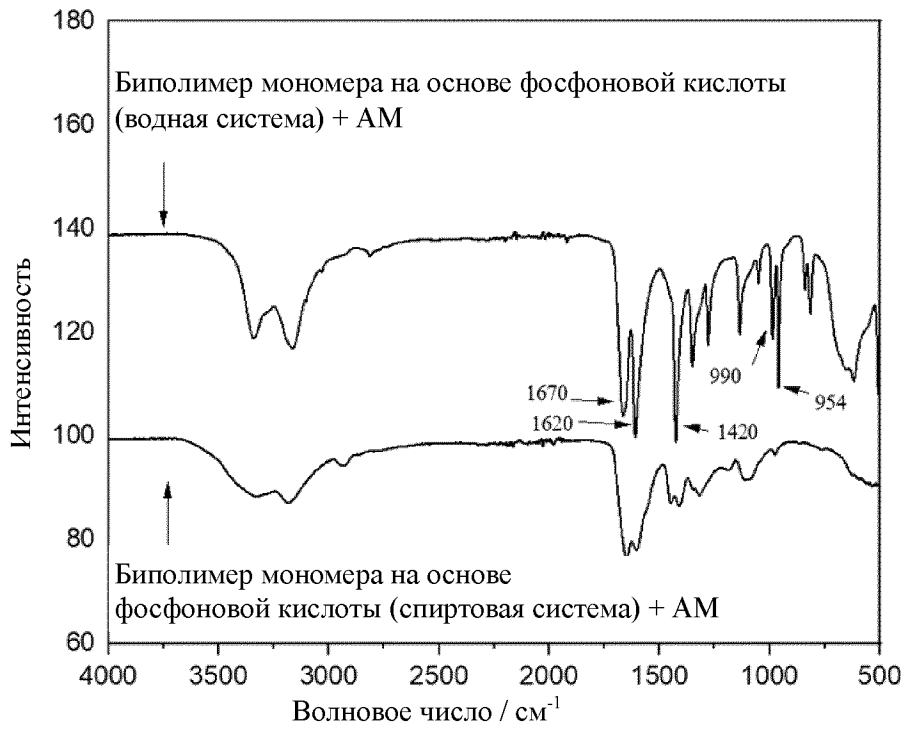
Формула (II),

где $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}$ и R_{11} , каждый независимо, представляют собой водород или C1-C10 линейный или разветвленный алкил; предпочтительно водород или C1-C4 линейный или разветвленный алкил; и более предпочтительно водород, метил или этил.

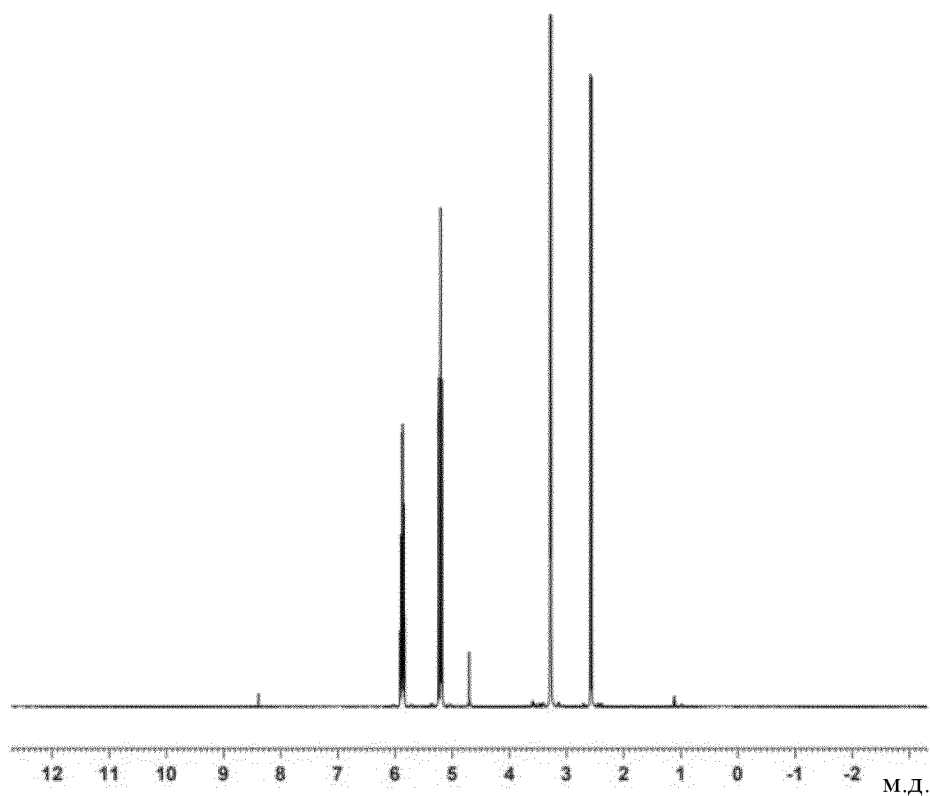
23. Буровой раствор, содержащий сополимер по п.21 или п.22, в котором, предпочтительно, содержание сополимера составляет 0,5-5 масс.% в расчете на общее количество бурового раствора.



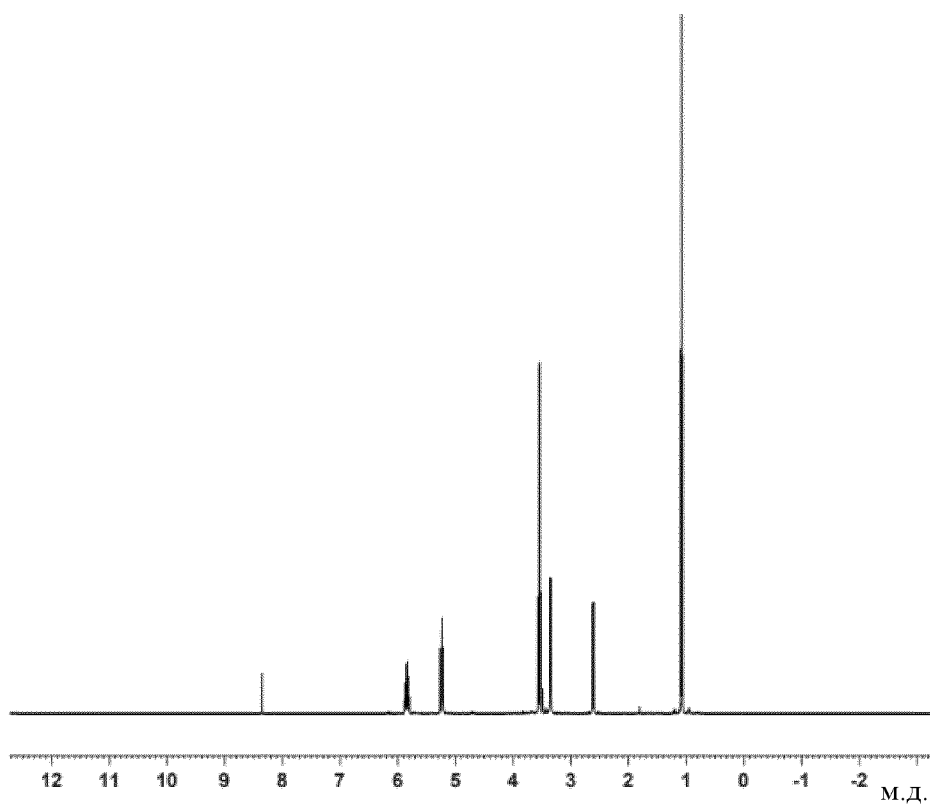
Фиг. 1



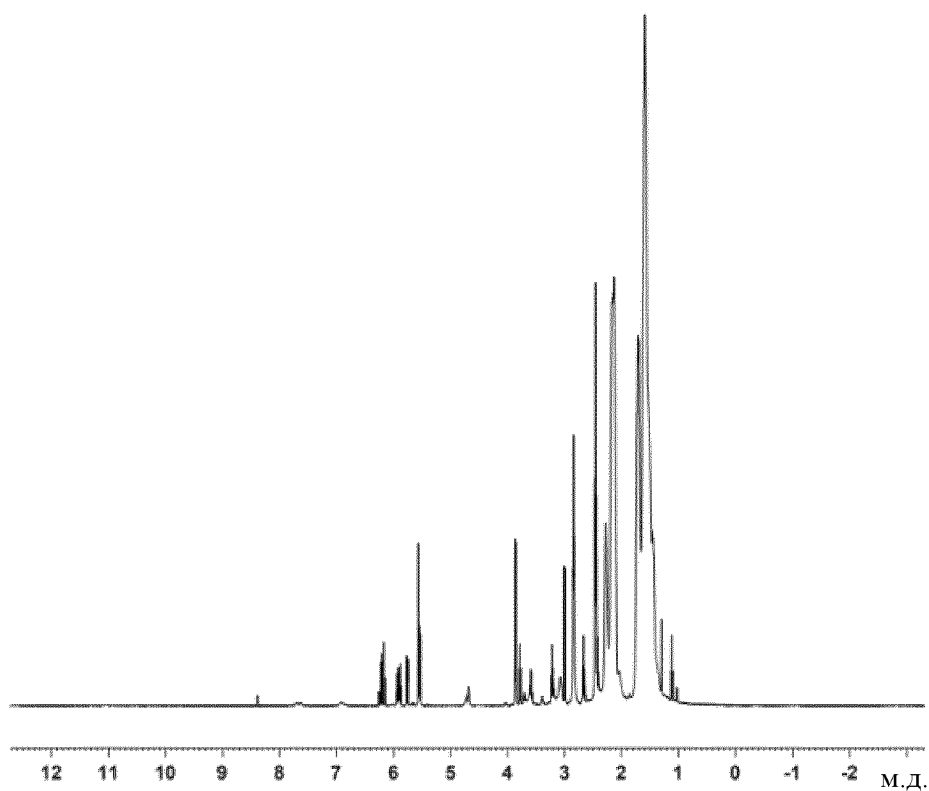
Фиг. 2



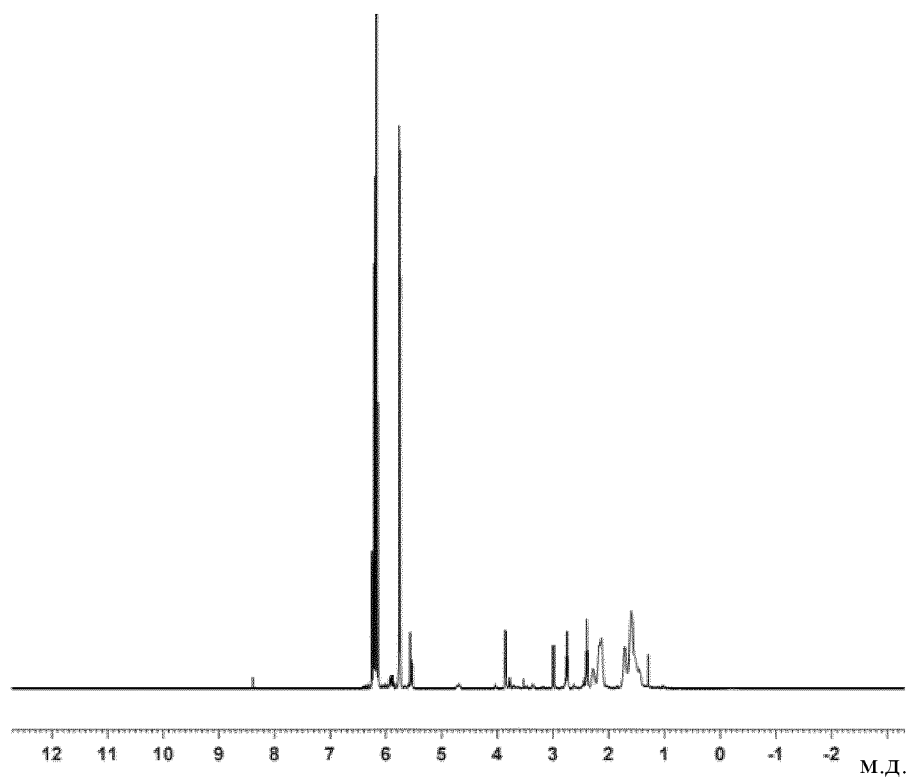
Фиг. 3



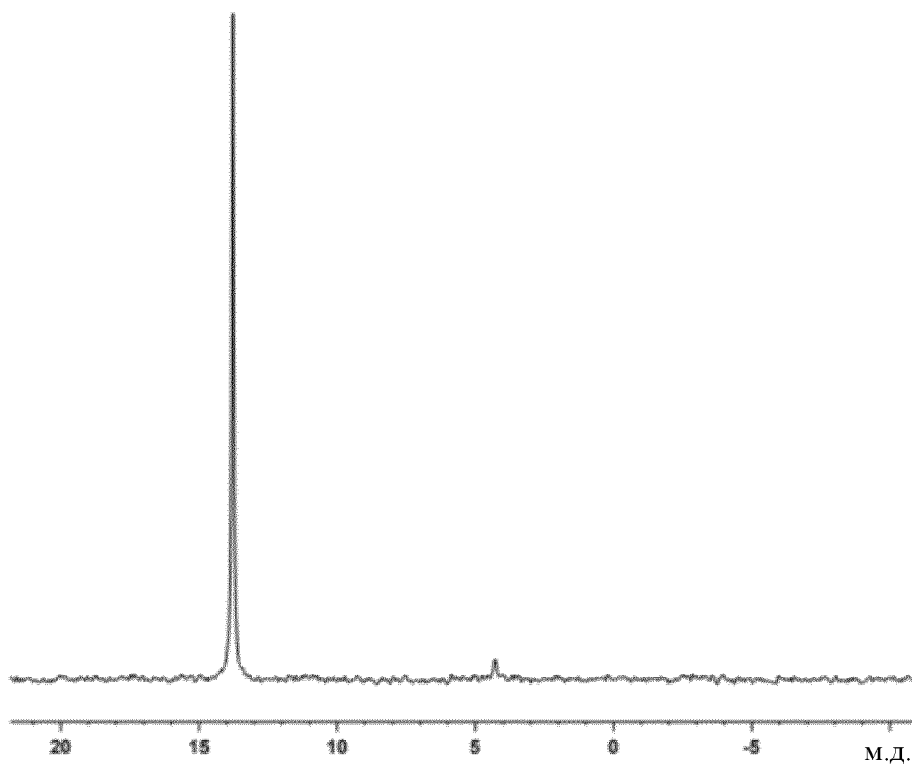
Фиг. 4



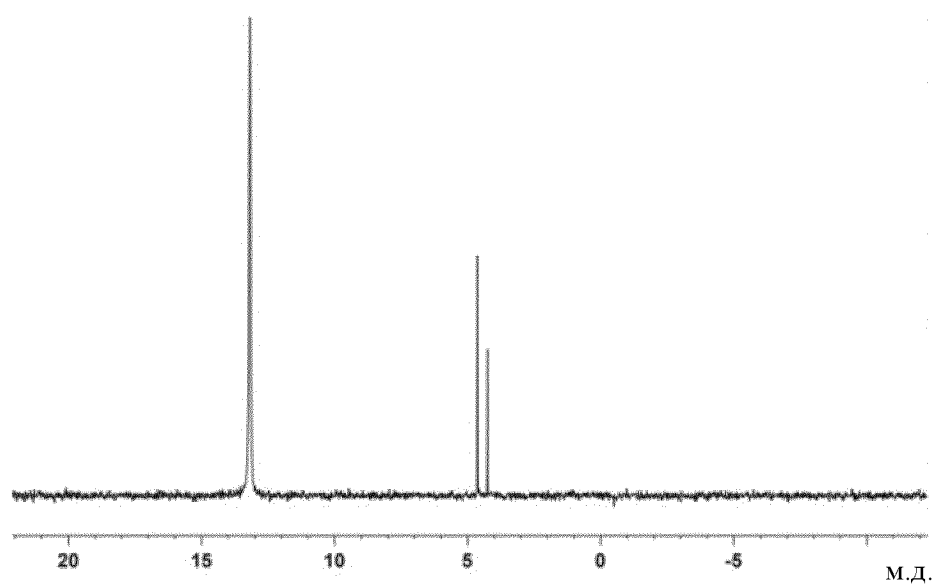
Фиг. 5



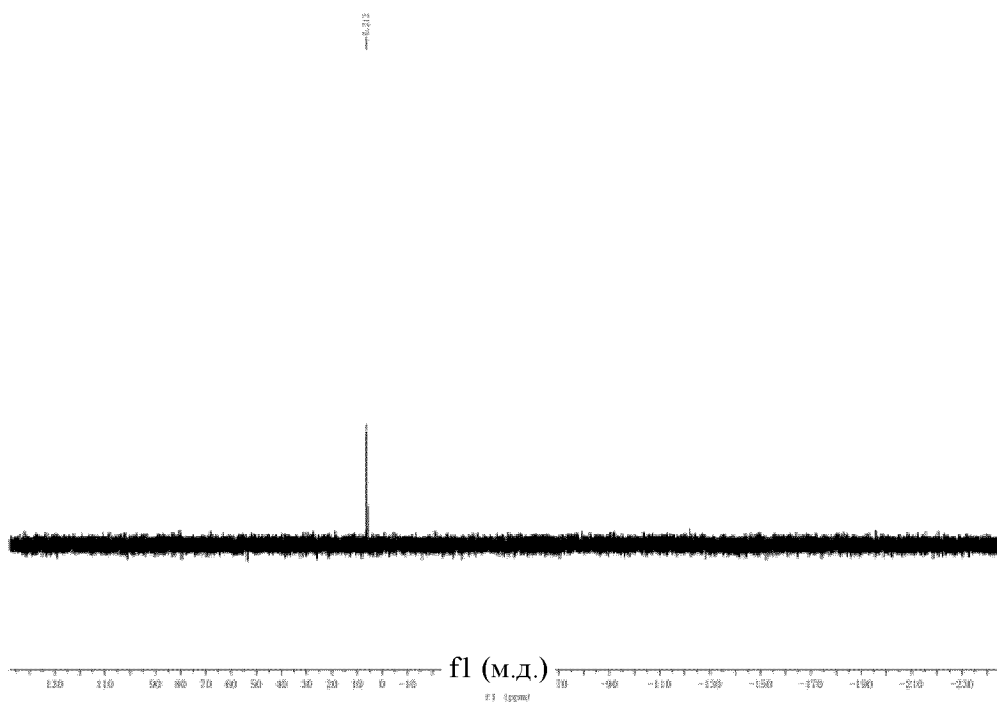
Фиг. 6



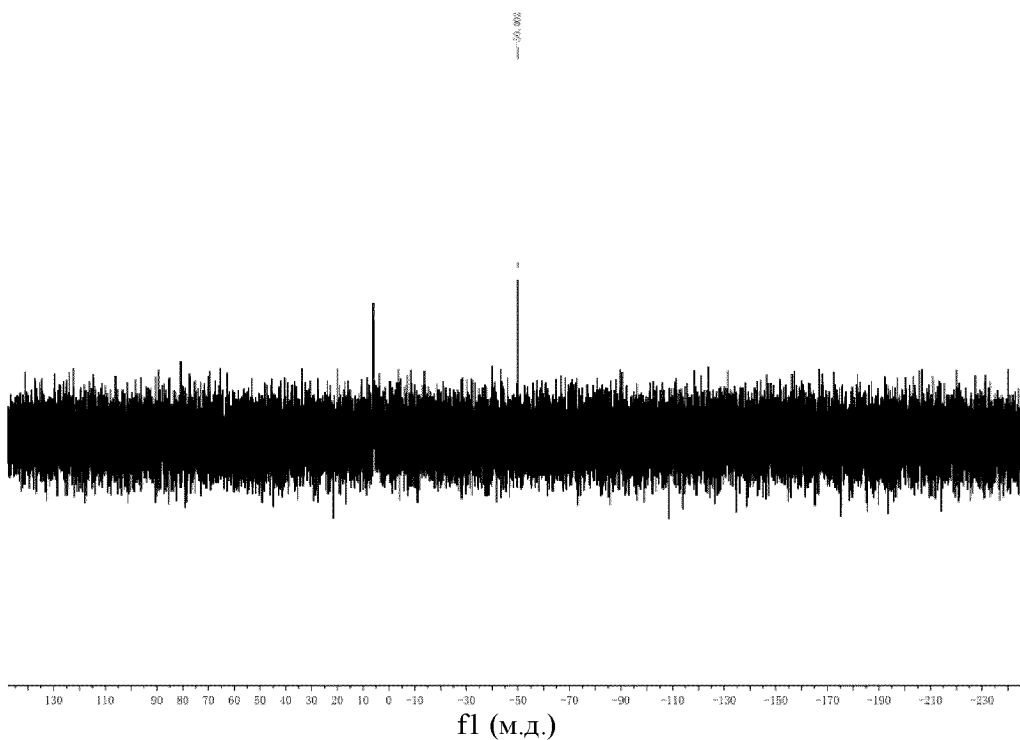
Фиг. 7



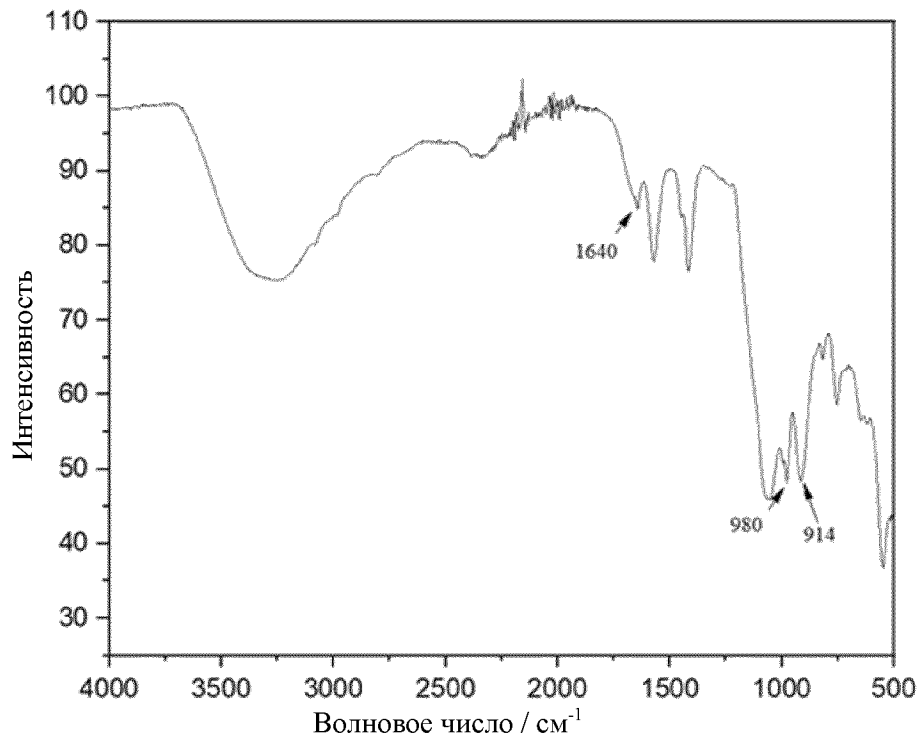
Фиг. 8



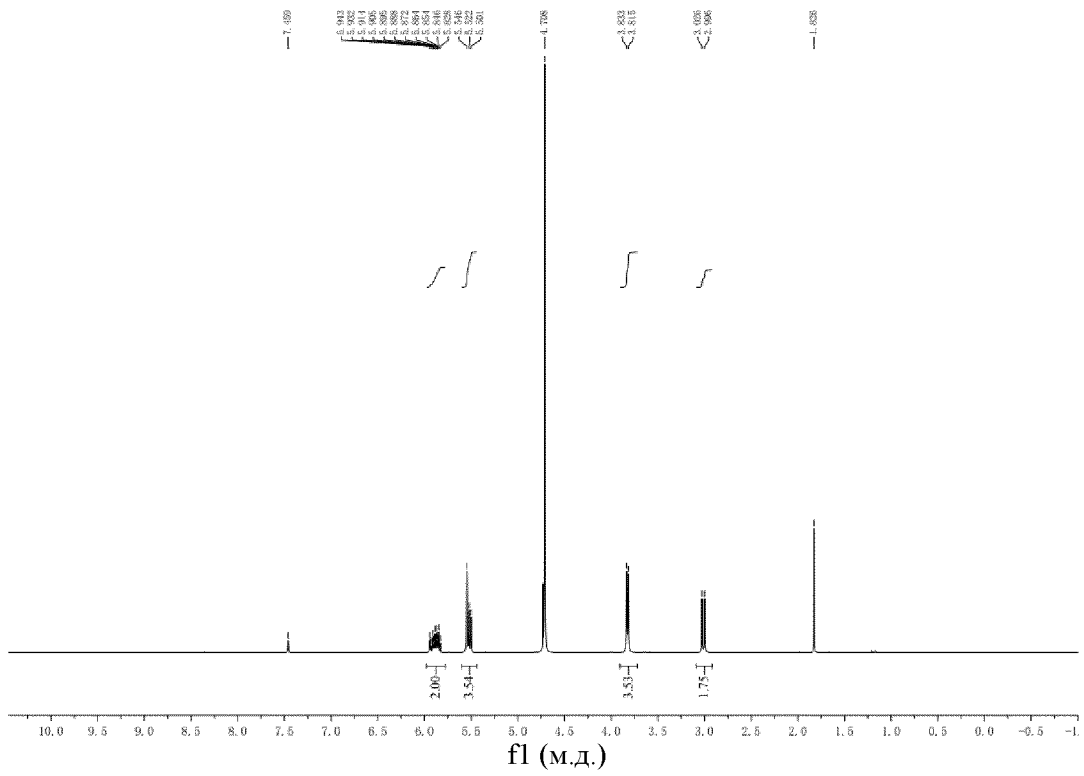
Фиг. 9



Фиг. 10



Фиг. 11



Фиг. 12