

明 細 書

発明の名称：ポリビニルアルコール系重合体

技術分野

[0001] 本発明は、ポリビニルアルコール系重合体及びその用途に関する。

背景技術

[0002] ポリビニルアルコール（PVA）骨格を有する重合体（以下、本明細書ではこれらをまとめて「ポリビニルアルコール系重合体」、「ビニルアルコール系重合体」、又は単に「PVA」とも称する）は、親水性を有する合成樹脂として知られており、その特性を生かしたさまざまな用途が開発され続けている。

[0003] そうした用途のひとつとして、油井、ガス井、地熱発電用の蒸気井などのセメンチングの際に使用される油井セメントへの添加剤が挙げられる。油井セメントは、水やその他の添加剤と混合され、スラリー状として、鋼管（ケーシング）を固定、保護するために鋼管と坑井の隙間へ充填される。そのため、セメントスラリーは充填しやすいように流動性が高いことが好ましい。ここで注入時の高圧及び地中の熱によりセメントスラリーから含有水分が失われることを一般的に「フルイド・ロス」という。フルイド・ロスによってセメントスラリーの流動性が低下し、セメンチング不良及びセメントの硬化後の硬化不良が生じる。そのため、セメントスラリーには通常フルイド・ロス低減剤が添加される。

[0004] こうしたフルイド・ロス低減剤には、ポリビニルアルコール系重合体を主成分として使うことが提案されており、例えば特許文献1及び2には、フルイド・ロス低減剤に用いられるPVAについて記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2007／146348号

特許文献2：特開2015－196733号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 近年、特にシェールガス坑井は、より深く採掘されるようになってきていることから、圧力及び温度の条件がより厳しくなっている。しかしながら、従来のPVA含有フルイド・ロス低減剤では、そうした高温高压の厳しい条件下で注入するセメントスラリーに求められるフルイド・ロス低減性能を実現するまでには至っていない。具体的には、PVA系のフルイド・ロス低減剤は高温では溶解し、さらに高压条件下だと坑井へ溶出してしまい、結果としてフルイド・ロス低減効果が低下する。そのためPVA系のフルイド・ロス低減剤は高温での耐溶解性が求められている。現状では従来のフルイド・ロス低減剤の添加量を増加する等で対応しているが、増量することでセメントスラリーが増粘してしまうことによる流動性低下及びコストアップをもたらすという問題が解決できていない。

課題を解決するための手段

- [0007] 上記課題を解決するために、本発明では下記を提供できる。
- [0008] ビニルエステル単量体からなる単独重合体、ビニルエステル単量体とビニルエステル以外の単官能性単量体との共重合体、ビニルエステル単量体と多官能性単量体との共重合体、又はビニルエステル単量体とビニルエステル以外の単官能性単量体と多官能性単量体との共重合体の、鹼化によって得られるポリビニルアルコール系重合体であって、
- ポリビニルアルコール系重合体の水溶液を100mesh（目開き0.154mm）フィルターでろ過した後に、濃度10.0質量％に調整した水溶液において測定した、角周波数1.0～10.0rad/sの領域の貯蔵弾性率 G' （20℃）を両対数プロットしたときの傾きが、1.2以下であることを特徴とするポリビニルアルコール系重合体。
- [0009] また或る態様では、当該過後の10.0質量％水溶液の角周波数依存の損失正接（ $\tan \delta$ ）の値が、角周波数が0.1～100rad/sの領域において1.0～10.0の範囲であることが好ましい。また或る態様では

、当該ポリビニルアルコール系重合体の鹼化度が72～99mol%であることが好ましい。また或る態様では、ポリビニルアルコール系重合体を含んだ油井セメント用添加剤も提供できる。

発明の効果

[0010] 本発明に係るポリビニルアルコール系重合体は、厳しい高温又は高圧の環境下においても、優れたフルイド・ロス低減効果を呈する。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例1に係る、ポリビニルアルコール系重合体の水溶液を100mesh（目開き0.154mm）フィルターでろ過した後に濃度10.0質量％に調整した水溶液（20℃）において測定した、貯蔵弾性率 G' 及び損失弾性率 G'' の両対数プロットである。

[図2]比較例1に係る、ポリビニルアルコール系重合体の水溶液を100mesh（目開き0.154mm）フィルターでろ過した後に濃度10.0質量％に調整した水溶液（20℃）において測定した、貯蔵弾性率 G' 及び損失弾性率 G'' の両対数プロットである。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を実施するための形態について説明する。なお、以下に説明する実施形態は、本発明の実施形態の一例を示したものであり、これにより本発明の範囲が狭く解釈されることはない。本明細書における数値範囲は、別段の断わりがないかぎりはその上限値及び下限値を含むものとする。本明細書における重合体（ポリマー）とは、国際純正応用化学連合（IUPAC）高分子命名法委員会によるポリマーの定義、すなわち「ポリマー分子とは、相対分子質量の大きい分子で、相対分子質量の小さい分子から実質的または概念的に得られる単位の多数回の繰返しで構成された構造をもつものをいう。」に従うものとする。

[0013] <ポリビニルアルコール系重合体の化学構造>

本発明に係るポリビニルアルコール系重合体は、ビニルエステル単量体からなる単独重合体、ビニルエステル単量体とビニルエステル以外の単官能性

単量体との共重合体、ビニルエステル単量体と多官能性単量体との共重合体、又はビニルエステル単量体とビニルエステル以外の単官能性単量体と多官能性単量体との共重合体を、鹼化することによって得られる重合体（ポリマー）である。本発明に係るポリビニルアルコール系重合体は、従来のPVAでは耐えられない高い温度・圧力であっても耐えられるような高分子構造を有する。そうした高分子構造を有することは、その重合体のレオロジー特性から判断でき、より具体的にはPVAの特定条件下での貯蔵弾性率 G' が所定の範囲内であることで担保される。

[0014] 当該技術分野では、ポリマーの分子鎖の立体的配置が、貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の値に反映されることが経験的に知られている。損失弾性率 G'' を貯蔵弾性率 G' で割った値、すなわち G''/G' を損失正接（ $\tan \delta$ ）と呼ぶ。一般的に流動性のある流体の場合、 $G'' > G'$ である。直鎖であるPVAの場合、両対数プロットをすると傾きは概ね G'' が1、 G' が2となるので、低角周波数になるほどその差が開いていくことになる。すなわち低周波数領域では $\tan \delta$ の値が大きい。本発明者は、PVAのゲル性状が強くなるにともない、低周波数領域を含む広範な周波数領域において、 G'' と G' の両対数プロットの傾きがどちらも約1に近づくこと、すなわち $\tan \delta$ が大きくなるを見出した。こうした知見は例えば、下記文献に記載されている。

文献：<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1770590>

本発明者は、PVAの構造を制御することにより、従来のPVAでは得られなかった貯蔵弾性率 G' が得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0015] <ポリビニルアルコール系重合体の調製>

上述したビニルエステル単量体としては例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル等であってよく、これらの混合物を使用しても良い。重合のしやすさの観点からは、酢酸ビニルが好ましい。

[0016] またビニルエステル単量体と共重合可能な単官能性単量体（すなわち、ビニルエステル以外の単官能性単量体）としては例えば以下の化合物が挙げられる。エチレン、プロピレンなどの α -オレフィン単量体。（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体。（メタ）アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどの不飽和アミド単量体。（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸単量体。不飽和カルボン酸のアルキル（メチル、エチル、プロピルなど）エステル単量体。無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸の無水物。不飽和カルボン酸のナトリウム、カリウム、アンモニウムなどの塩。2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などのスルホン酸基含有単量体又はその塩。アルキルビニルエーテル単量体。

[0017] またビニルエステル単量体と共重合可能な多官能性単量体としては、分子内に重合性の不飽和結合を2つ以上持つ化合物が使用可能である。そうした化合物としては例えば以下が挙げられる。エタンジオールジビニルエーテル、プロパンジオールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ポリプロピレングリコールジビニルエーテルなどのジビニルエーテル、ジビニルスルホン酸化合物。ペンタジエン、ヘキサジエン、ヘプタジエン、オクタジエン、ノナジエン、デカジエンなどのジエン化合物。グリセリンジアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、エチレングリコールジアリルエーテル、トリエチレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテルなどのジアリルエーテル化合物。グリセリントリアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ペンタエ

リスリトールトリアリルエーテルなどのトリアリルエーテル化合物。ペンタエリスリトールテトラアリルエーテルなどのテトラアリルエーテル化合物。フタル酸ジアリル、マレイン酸ジアリル、イタコン酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、アジピン酸ジアリルなどアリルエステル基を含有する多官能性単量体。ジアリルアミン、ジアリルメチルアミンなどのジアリルアミン化合物、トリアリルアミンなどのアリルアミノ基を含有する多官能性単量体。ジアリルジメチルアンモニウムクロライドなどジアリルアンモニウム塩のようなアリルアンモニウム基を含有する多官能性単量体。トリアリルイソシアヌレート、1, 3-ジアリル尿素、リン酸トリアリル、ジアリルジスルフィドなど2つ以上のアリル基を含有する多官能性単量体。エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸を有する多官能性単量体。N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、N, N'-エチレンビス(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミドを有する多官能性単量体。ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼンなどの多官能性芳香族単量体。アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレートなどのグリシジル基含有単量体。

[0018] ビニルエステル単量体との反応性、及び鹼化反応での分解されにくさの観点からは、ビニルエステル単量体と共重合可能な単量体としては、アルカリで分解されにくい化合物が好ましく、分子内にカルボニル基又はアミド基を有する化合物がより好ましい。好ましい実施形態では、PVAをビニルエス

テル単量体と多官能性単量体との共重合体を鹼化して得ることで、その多官能基から架橋構造が形成されるため、高温での耐溶解性を得られる効果がある。そうした多官能性単量体としては、環構造を有する化合物が好ましく、ヘテロ環構造を有する化合物がより好ましく、トリアリルイソシアヌレート（T A I C）が特に好ましい。

[0019] ビニルエステル単量体とそれ以外の単量体とを共重合させる場合の共重合量は、ビニルアルコール系重合体中のビニルアルコールユニットに由来する構造単位100モル%に対し、ビニルエステル以外の単量体由来の構造単位が0.001～1.0モル%となることが好ましく、0.005～0.5モル%であることがより好ましく、0.01～0.2モル%であることがさらに好ましい。共重合量をこうした範囲に調整することで、高温での耐溶解性が向上し、かつビニルアルコール系重合体が過度に架橋しないため、製造の観点からも好ましい。

[0020] 共重合量は、微量全窒素分析装置を使って算出できる。例えば、微量全窒素分析装置TN-2100H（日東精工アナリテック（株）製）を用いる場合は、次の手順で算出できる。

[0021] ビニルアルコール系重合体の試料を石英ボードに採取し、これをオートボートコントローラーABC-210（日東精工アナリテック（株）製）にセットして自動的に電炉中に挿入し、アルゴン/酸素気流中で燃焼させる。このときに発生したNOガスを化学発光検出器で測定する。予め、標準液（N-ピリジン／トルエン）で検量線を作成し、その検量線から窒素濃度を計算する。

[0022] 測定条件の例

反応管：ABC用二重管

電気炉温度

Inlet Temp：800℃、Outlet Temp：900℃

ガス流量：Ar：300 mL/min、O₂：300 mL/min、Ozone：300 mL/min

試料量：約9～15mg

[0023] ビニルエステル単量体又はその共重合体の重合には任意の方法を使用でき、例えば溶液重合、懸濁重合、バルク重合などの既知の重合方法を用いてよい。操作の容易さ、及び後続工程である鹼化反応と共通する溶媒が使用可能であるという観点からは、アルコール中での溶液重合方法を用いることが好ましく、そのアルコールとしてはメタノールを使用することが特に好ましい。

[0024] 上述のように得られた重合体を、任意の方法により鹼化することでPVAを調製できる。鹼化方法の例としては、重合体（ポリビニルエステルなど）のアルコール溶液にアルカリ触媒を添加する手法が挙げられる。以下、鹼化手順の一例を説明する。

[0025] 重合体に対する溶媒となるアルコールとしては例えば、メタノール、エタノール、ブタノールなどを使用でき、好ましくはメタノールを使用できる。アルコール溶液中の重合体の濃度は任意に設定でき、例えば10質量%以上80質量%以下であってよい。

[0026] 次に、上記溶液にアルカリ触媒を添加し、鹼化反応を行う。アルカリ触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラートなどのアルカリ金属の水酸化物、アルコラートなどが挙げられる。これらの中でも、水酸化ナトリウムを用いることが好ましい。アルカリ触媒の添加量は、特に限定されないが、重合体に対して1.0～100.0ミリモル当量とすることが好ましく、5.0～30.0ミリモル当量がより好ましい。鹼化時の反応温度は特に限定されないが、10～70℃が好ましく、30～55℃がより好ましい。反応時間も特に限定されず、例えば20分以上～2時間であってよい。

[0027] 鹼化度は、PVAの用途に応じて適切に調整でき、例えば72～99mol%としてよい。なお鹼化反応後に必要に応じて、酢酸ナトリウムなどの不純物を除去するための洗浄工程、及び乾燥工程を行ってもよい。

[0028] <油井セメント用添加剤>

或る実施形態では、上述したPVAを含む油井セメント用添加剤を提供で

き、油井、ガス井、地熱発電用の蒸気井などのセメンチングの際に好適に使用できる。

[0029] 坑井掘削時に行うセメンチングは、掘削した坑井とこれに挿入された鋼管との隙間へセメントを注入する作業である。セメンチングの方法として、セメントとフルイド・ロス添加剤などの各種添加剤とを乾燥状態で混合した後、高圧水によりスラリー化しながら、ポンプ注入する方法が広く採用されている。

[0030] フルイド・ロス低減剤としてPVAを用いると、セメンチングの間にセメントスラリー中から含有水分が失われることを低減し（すなわち、フルイド・ロスを低減し）、セメントスラリーの流動性を維持することが可能となる。フルイド・ロスが大きい場合、セメントスラリーの流動性が失われ、十分なセメンチングを行なうことが困難となる。

[0031] フルイド・ロス (Fluid Loss) の評価は、American Petroleum Institute (API) によって定義された油井セメントの評価項目の1つである。Recommended Practice for Testing Well Cements, API Recommended Practice 10B-2, April 2013にフルイド・ロスの試験方法が記載されている。

[0032] <油井用セメント組成物>

或る実施形態では、油井セメントと、上記油井セメント用添加剤とを含有する油井用セメント組成物を提供できる。上記油井セメントは、油井、ガス井、地熱発電用の蒸気井などのセメンチングの際に使用されるセメントであればよく、特に限定されない。

[0033] 上記組成物は、油井セメント用添加剤の含有量が0.01~10%bwocであることが好ましく、より好ましくは0.05~5%bwocである。このような範囲とすることで、フルイド・ロスが効果的に低減される。なお「bwoc」(by weight of cement)は、セメント重量基準を意味し、セメントの固形分のみを基準としたセメント組成物に加える乾燥状態の添加剤の

重量を指す。

[0034] <油井用セメントスラリー>

或る実施形態では、油井セメントと、上記油井セメント用添加剤と、水とを含有する油井用セメントスラリーも提供できる。上記セメントスラリーは、水の含有量が20～40質量%であるのが好ましい。

[0035] セメントスラリーに油井セメント用添加剤を含有させる方法は、特に限定されない。例えば、油井セメントと添加剤とを含有する組成物を調製した後、当該組成物と水とを混合する方法、組成物を調製せずに油井セメントと添加剤と水とを混合する方法などが挙げられる。

実施例

[0036] 以下、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。なお、以下に説明する実施例は、本発明の代表的な実施例の一例を示したものであり、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0037] <PVAの調製>

[実施例1]

還流冷却器、滴下漏斗、攪拌機を備えた重合缶に、酢酸ビニル100質量部、メタノール67質量部、多官能性単量体としてトリアリルイソシアヌレート(TAIC)0.16質量部、開始剤としてパーロイルNPP(日本油脂(株)製) 5.0×10^{-6} 質量部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら、沸点下で5.0時間重合を行った。次いで、未反応の酢酸ビニルモノマーを重合系外に除去し、ポリ酢酸ビニル-TAIC共重合体のメタノール溶液を得た。

[0038] 得られた酢酸ビニル-TAIC共重合体のメタノール溶液に、水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加した(共重合体に対し水酸化ナトリウム0.008モル%)。その後、45℃で45分間鹼化反応を行い、鹼化度88.2mol%のPVAを得た。

[0039] [実施例2～3、比較例1～3]

仕込み量を下記表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様の手順

で実施例 2 ～ 3 及び比較例 1 ～ 3 の P V A を得た。

[0040] < P V A の物性測定 >

[鹼化度]

日本工業規格の J I S K 6 7 2 6 : 1 9 9 4 「 3 . 5 けん化度」に準拠して測定し算出した。

[0041] [貯蔵弾性率 G' 及び損失弾性率 G'' 並びに損失正接 ($\tan \delta$) の測定]

貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' 、及び損失正接 ($\tan \delta$) の測定は以下の方法より求めた。

[0042] 10 質量%以上の P V A 水溶液を作製し、その溶液を 100 mesh (目開き 0.154 mm) フィルターでろ過した。ろ過後の水溶液の濃度を測定し、濃度が 10 質量%以上の場合は、純水を加えて濃度を 10 質量%に調整した。調整した溶液の動的粘弾性はレオメーター測定装置 (Anton Paar 社 MC R) を用いて測定した。プレートはコーンプレート CP50-2 (直径: 50 mm、角度 2°) を用いた。測定条件は、温度 30℃、せん断ひずみ (振動) 1 → 5 % (対数傾斜)、角周波数 628.3 → 0.06 rad/s (線形傾斜) で、貯蔵弾性率 G' 及び損失弾性率 G'' を得た。損失正接 ($\tan \delta$) は (損失弾性率 G'' / 貯蔵弾性率 G') によって算出した。

[0043] 上記のように求めた貯蔵弾性率 G' 及び損失弾性率 G'' の両対数プロットを、実施例 1 について図 1 に、比較例 1 について図 2 に、それぞれ示した。

[0044] [フルイド・ロスの測定]

P V A のフルイド・ロス低減効果は、米国石油協会 (A P I) 規格 10 B - 2 (2013 年 4 月) のフルイド・ロス評価方法に従って測定した。具体的な測定手順を以下に示す。

[0045] クラス G の油井セメントに表 1 に記載の量の P V A と硬化遅延剤 (C R - 270、F l o t e k I n d u s t r i e s 社製) 0.4 b w o c をブレンドし、米国石油協会 (A P I) 規格 10 B - 2 (2013 年 4 月) に記載

の手順でこれらと水を混合して、水の含有量が30質量%のセメントスラリーを得た。得られたセメントスラリーをフルイド・ロス評価試験機（Model 7120、Chandler Engineering社）に投入し、米国石油協会（API）規格10B-2（2013年4月）に記載の手順の通り、表1に記載の温度で、1000 psiの加圧下で試験を行い、フルイド・ロス量を算出した。

[0046] 評価は表1に示すとおり、温度を40℃から140℃までの範囲に、PVA添加量を0.4～1.2% bwocの範囲に設定して行った。表1中、「ー」はフルイド・ロスの測定を実施していないことを示す。

[0047]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
仕込み	酢酸ビニル	100	100	100	100	100	100
	メタノール	67	67	150	5.3	5.3	21
	多官能性単量体	TAIC	TAIC	TAIC	—	—	TAIC
	酢酸ビニル転化率	0.16	0.16	0.33	—	—	0.04
		[%]					
PVA物性	G'の傾き	0.7	1.1	0.9	1.7	1.7	1.3
	tan δ の最大値	2.2	8.8	3.8	39.6	58.7	18.8
	tan δ の最小値	1.7	2.1	1.5	2.1	2.5	2.0
	鹸化度	88.2	88.1	80.1	80.1	88.2	80.0
		[mol%]					
Fluid Loss [mL]	温度 [°C]						
	PVA添加量 [%bwoc]						
	40	18	15	28	15	14	26
	60	24	28	34	10	1077	28
	80	32	34	44	224	—	32
	100	35	54	71	—	—	356
	110	42	46	92	—	—	—
	120	96	99	780	—	—	—
	120	30	140	660	—	—	—
	140	45	—	—	—	—	—
		[cc]					

[0048] 実施例の結果から、本発明の油井セメント用添加剤は、フルイド・ロス低減性能が良好であることが確認された。