

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201792061** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2018.04.30

(22) Дата подачи заявки
2016.04.13

(51) Int. Cl. *C08L 33/06* (2006.01)
E21B 33/00 (2006.01)
E21B 43/00 (2006.01)
C09K 8/50 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
C08L 33/26 (2006.01)

(54) СПОСОБ ИНГИБИРОВАНИЯ ПРОНИКНОВЕНИЯ ВОДЫ В СКВАЖИНУ ДЛЯ ДОБЫЧИ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ТЕКУЧЕЙ СРЕДЫ ИЗ ПОДЗЕМНОГО ПЛАСТА

(31) **102015000011666**

(32) **2015.04.13**

(33) **IT**

(86) **PST/IB2016/052089**

(87) **WO 2016/166672 2016.10.20**

(71) Заявитель:
ЭНИ С.П.А. (IT)

(72) Изобретатель:
**Дель Гаудио Лючилла, Лорефиче
Роберто, Морбиделли Массимо
Сильвио, Москателли Давиде (IT)**

(74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В. (RU)**

(57) Изобретение относится к способу ингибирования проникновения воды в скважину для добычи углеводородной текучей среды из подземного пласта, включающему: а) введение в указанный пласт по меньшей мере одного состава для обработки приствольной зоны, содержащего по меньшей мере одну эмульсию или одну дисперсию в органическом растворителе по меньшей мере одного сополимера: первого мономера, выбранного из акрилового мономера или метакрилового мономера, и второго мономера, содержащего по меньшей мере одну этиленовую ненасыщенность и по меньшей мере одну полиоксиэтиленовую цепь. Настоящее изобретение также относится к эмульсиям и дисперсиям сополимеров, пригодным для применения в вышеупомянутом способе.

A1

201792061

201792061

A1

СПОСОБ ИНГИБИРОВАНИЯ ПРОНИКНОВЕНИЯ ВОДЫ В СКВАЖИНУ ДЛЯ ДОБЫЧИ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ТЕКУЧЕЙ СРЕДЫ ИЗ ПОДЗЕМНОГО ПЛАСТА

Настоящее изобретение относится к способу ингибирования проникновения воды в скважину для добычи углеводородной текучей среды из подземного пласта.

В частности, настоящее изобретение относится к способу ингибирования проникновения воды в скважину для добычи углеводородной текучей среды из подземного пласта, включающему введение в указанный пласт состава для обработки пристволенной зоны, содержащего по меньшей мере одно химическое соединение, способное избирательно поглощать присутствующую здесь пластовую воду, препятствуя ее проникновению в добывающую скважину. Состав для обработки пристволенной зоны составлен таким образом, что введенное соединение взаимодействует только с пластовой водой, а не со связанной водой, чтобы не оказывать влияния на подвижность углеводородной текучей среды.

Для целей настоящего изобретения термин «углеводородная текучая среда» относится к текучей среде, содержащей углеводороды или главным образом углеводороды в газообразном или жидком состоянии или в форме газожидкостной смеси, имеющей естественное происхождение и присутствующей в подземных или подводных породах, такой как углеводородная нефть или природный газ. Углеводородная нефть может содержать воду в диспергированной или эмульгированной форме. Далее в настоящем описании термины «углеводородная нефть» и «нефть» используют альтернативно.

Для целей настоящего изобретения термин «связанная вода» относится к фракции воды, присутствующей либо в порах горной породы, содержащей углеводородную текучую среду, либо в пространствах между зернами, которые образуют такую горную породу; связанная вода в основном удерживается в породе за счет действия сил поверхностного натяжения и практически не удаляется во время извлечения углеводородной текучей среды из горной породы.

Для целей настоящего изобретения термин «пластовая вода» относится к фракции воды, которая присутствует в горной породе, содержащей

углеводородную текучую среду, и которая может быть удалена во время извлечения углеводородной текучей среды из горной породы. Пластовая вода может образовываться, например, из-за проникновения воды из водоносного слоя, расположенного вблизи пласта, или из-за закачивания воды или пара в подстилающий слой грунта, которое осуществляют для того, чтобы вытеснить углеводородную текучую среду в добывающую скважину.

В соответствии с настоящим изобретением, глагол «включать» и все его производные термины, используемые как в описании, так и в формуле изобретения, также включают в себя значение глагола «состоять» и всех его производных форм.

Присутствие воды в углеводородной текучей среде, извлеченной из подземного пласта, представляет собой серьезную экономическую проблему в области добычи нефти.

При извлечении углеводородной текучей среды в смеси с водой снижается эффективность извлечения самой углеводородной текучей среды, увеличиваются как затраты, так и размеры оборудования, необходимого для отделения воды, увеличиваются общие затраты, связанные с извлечением углеводородной текучей среды, и, наконец, возникает проблема утилизации отделенной воды, которая загрязнена углеводородами.

Извлечение воды вместе с углеводородной текучей средой из нефтяной скважины, а также необходимость частых перерывов при операциях извлечения, связанных с осуществлением мер по предотвращению проникновения воды, в некоторых случаях могут привести к раннему закрытию скважины, тем самым препятствуя полной разработке нефтяного пласта (например, когда нефтяной пласт расположен вблизи водоносного слоя).

В современном уровне техники хорошо известны различные способы уменьшения извлечения воды из нефтяной скважины. Один из этих способов обеспечивает введение в пластовую горную породу химических соединений, таких как полимеры, гели и пены, способные создавать механический барьер, который непроницаем для воды, тем самым блокируя ее предпочтительные пути в горной породе в сторону добывающей скважины. Как правило, механический барьер получают путем взаимодействия *in situ* двух или более реагентов, введенных по отдельности, которые образуют барьерное соединение.

В патенте US 3965986, например, описан способ повышения производительности нефтяной скважины за счет уменьшения водопроницаемости выбранных слоев пластовой горной породы. Снижения водопроницаемости определенного слоя горной породы достигают путем первого введения водной дисперсии коллоидного диоксида кремния в слой с последующим вторым введением водного раствора, содержащего поверхностно-активное вещество. Контакт между водным раствором, содержащим поверхностно-активное вещество, и коллоидным диоксидом кремния, приводит к образованию геля, который блокирует поры слоя горной породы, что снижает проницаемость слоя по отношению к воде.

В WO 2012/090153 описан способ уменьшения явлений «образования конуса обводнения» и «образования газового конуса» в скважине для добычи углеводородной текучей среды из подземного пласта, расположенного в непосредственной близости от водоносного слоя или газовой шапки.

Этот способ включает введение в водоносный слой (или в газовую шапку) состава для обработки пристволенной зоны, содержащего активный ингредиент, имеющий промежуточную плотность между плотностью извлекаемой углеводородной текучей среды и плотностью воды (или газовой шапки). Из-за различной плотности состав для обработки пристволенной зоны спонтанно мигрирует до границы контакта между углеводородной текучей средой и водой (или газовой шапкой). Активный ингредиент, содержащийся в составе, активируется *in situ*, образуя соединения, способные образовывать барьер, непроницаемый для воды, на границе контакта. Согласно одному воплощению, способ, раскрытый в WO 2012/090153, предусматривает введение первого состава для обработки пристволенной зоны, содержащего эмульсию типа масло-в-воде или вода-в-масле, в котором активный ингредиент представляет собой мономер (например, амид, акриламид, этиленгликоль) или форполимер (полиамид, полиакриламид, полиэтиленгликоль), содержащийся в дисперсной органической фазе эмульсии. Затем второй состав для обработки пристволенной зоны, содержащий инициатор полимеризации, вводят в ту же точку пласта, чтобы инициировать полимеризацию мономера или форполимера (активация *in situ*) и сформировать барьер, непроницаемый для воды.

Известные в данной области техники способы имеют несколько недостатков. Во-первых, эффект уменьшения проникновения воды в

добывающие скважины является кратковременным. Это подразумевает частые перерывы в добыче для осуществления дополнительных введений состава для обработки пристволенной зоны в пласт, в результате чего падает производительность.

Во-вторых, соединения, которые вводят в соответствии со способами, известными в уровне техники, имеют низкую селективность по отношению к пластовой воде. Такие соединения, по сути, также могут взаимодействовать со связанной водой, а также с диспергированной водой или водой, эмульгированной в нефти, что также приводит к уменьшению подвижности углеводородной текучей среды и, следовательно, к снижению ее добычи.

В-третьих, эффекты, связанные с применением способов ингибирования проникновения воды в соответствии с уровнем техники, являются необратимыми. Поэтому в результате возможных ошибок при введении состава для обработки пристволенной зоны может быть нанесен серьезный экономический ущерб (например, досрочное закрытие добывающей скважины).

Принимая во внимание вышеупомянутый уровень техники, заявитель обратился к основной цели по созданию способа эффективного ингибирования проникновения воды в скважину для добычи углеводородной текучей среды, чтобы уменьшить перерывы в добыче и повысить производительность добычи углеводородной текучей среды.

В соответствии с указанной целью, одна из задач настоящего изобретения состоит в создании способа ингибирования проникновения воды в скважину для добычи углеводородной текучей среды, способного уменьшить количество извлеченной воды, тем самым уменьшая недостатки, связанные с отделением воды от углеводородной текучей среды и отведением воды, загрязненной углеводородами.

Вторая задача настоящего изобретения состоит в создании способа ингибирования проникновения воды в скважину для добычи углеводородной текучей среды, который можно эффективно использовать в пластах, характеризующихся горными породами, имеющими различные геологические особенности.

Заявитель неожиданно обнаружил, что эти и прочие задачи, которые будут лучше проиллюстрированы в последующем описании, могут быть решены с помощью способа ингибирования проникновения воды в скважину

для добычи углеводородной текучей среды из подземного пласта, включающего:

а) введение в указанный пласт по меньшей мере одного состава для обработки пристволенной зоны, содержащего по меньшей мере одну эмульсию или дисперсию в органическом растворителе по меньшей мере одного сополимера:

- первого мономера, выбранного из акрилового мономера или метакрилового мономера, и

- второго мономера, содержащего по меньшей мере одну этиленовую ненасыщенность и по меньшей мере одну полиоксиэтиленовую цепь.

Согласно второму аспекту, настоящее изобретение относится к эмульсии или дисперсии в органическом растворителе по меньшей мере одного сополимера:

- первого мономера, выбранного из акрилового мономера или метакрилового мономера, и

- второго мономера, содержащего по меньшей мере одну этиленовую ненасыщенность и по меньшей мере одну полиоксиэтиленовую цепь.

Способ по настоящему изобретению позволяет повысить эффективность добычи углеводородной текучей среды, такой как углеводородная нефть или природный газ, из подземного пласта.

Способ по настоящему изобретению может быть преимущественно использован для повышения эффективности добычи как жидкой текучей среды, такой как углеводородная нефть, так и газообразной текучей среды, такой как природный газ.

Способ по настоящему изобретению основан на введении в пласт состава для обработки пристволенной зоны, содержащего полимер, способный избирательно взаимодействовать с присутствующей пластовой водой, для увеличения ее вязкости и, соответственно, предотвращения или по меньшей мере замедления ее проникновения в скважину для добычи углеводородной текучей среды.

Способ по настоящему изобретению можно применять к горным породам, имеющим различные геологические особенности. В частности, данный способ подходит для уменьшения проникновения воды в преимущественно трещиноватые или в основном пористые горные породы.

Состав для обработки пристволенной зоны, который вводят в пласт, содержит по меньшей мере один органический растворитель и по меньшей мере один органический полимер. Органический полимер представляет собой полимер, по существу нерастворимый в воде и обладающий высокой склонностью к поглощению воды. При контакте полимера с водой происходит набухание полимера с образованием трехмерной структуры (гидрогеля).

Полимеры, пригодные для использования для целей настоящего изобретения, являются сополимерами, полученными полимеризацией по меньшей мере одного первого акрилового мономера (основного мономера) с по меньшей мере одним вторым мономером, содержащим по меньшей мере одну этиленовую ненасыщенность и по меньшей мере одну полиоксиэтиленовую цепь (сомономер).

Эти сополимеры обладают высокой способностью поглощать воду и являются стабильными при температурах и степенях минерализации воды, типичных для нефтяного пласта или пласта с природным газом (например, при температурах в интервале 50 - 90°C).

В частности, вышеупомянутые сополимеры после поглощения ими воды и образования гидрогеля могут противостоять длительному контакту с высокоминерализованной водой, не подвергаясь значительной структурной деградации.

Основной мономер представляет собой мономер, содержащий по меньшей мере одну акриловую или метакриловую функциональную группу.

Основной мономер предпочтительно выбран из акриловой кислоты и метакриловой кислоты.

Кислотные карбоксильные группы акриловой или метакриловой кислот предпочтительно по меньшей мере частично нейтрализованы, например, ионами металлов, такими как ионы щелочных и щелочноземельных металлов или ионы переходных металлов.

Количество нейтрализованных карбоксильных групп акриловой или метакриловой кислот предпочтительно составляет 50% - 90% от количества карбоксильных групп в исходной кислоте, более предпочтительно составляет 55% - 75%, еще более предпочтительно составляет 60% - 70%.

Сомономер содержит по меньшей мере одну этиленовую ненасыщенность и по меньшей мере одну полиоксиэтиленовую цепь.

Предпочтительным примером сомономера является соединение, имеющее формулу (I), представленную ниже:



где:

R_1 представляет собой H или CH_3 ;

R_2 выбран из: H, C_1 - C_4 -алкила или акрилатной группы $\text{COCR}_3=\text{CH}_2$, где R_3 представляет собой H или CH_3 ;

X представляет собой O или NH;

n представляет собой целое число в интервале от 1 до 500, предпочтительно в интервале от 4 до 200, еще более предпочтительно в интервале от 10 до 100.

Согласно одному предпочтительному воплощению, в вышеуказанной формуле (I) X представляет собой атом кислорода, таким образом, сомономер представляет собой акрилатный мономер.

Согласно другому предпочтительному воплощению, в вышеуказанной формуле (I) X представляет собой NH-группу, таким образом, сомономер представляет собой акриламидный мономер.

Согласно особенно предпочтительному воплощению, мономер формулы (I) имеет только одну этиленовую ненасыщенность, а именно, в мономере формулы (I) R_1 представляет собой CH_3 , R_2 выбран из H и C_1 - C_4 -алкила, X представляет собой O или NH, предпочтительно O, а n представляет собой целое число в интервале от 4 до 50.

Класс мономеров общей формулы (I), где X представляет собой O, а R_1 представляет собой CH_3 , известен в предшествующем уровне техники также под названием 2-гидроксиэтилметакрилат-ПЭГ (HEMA-PEG).

Согласно другому предпочтительному воплощению, сомономер формулы (I) представляет собой бифункциональный мономер и содержит по меньшей мере две этиленовые ненасыщенности.

Согласно еще одному предпочтительному воплощению, указанный сомономер представляет собой смесь мономеров формулы (I), имеющих одну этиленовую ненасыщенность и две этиленовые ненасыщенности.

Предпочтительно, сомономер имеет молекулярную массу в интервале 200 Да - 10000 Да, более предпочтительно в интервале 500 Да - 5000 Да, еще более предпочтительно в интервале 1000 Да - 4000 Да.

В настоящем описании молекулярные массы полимера выражены в виде среднемассового значения (M_w), которое определяют, например, с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ).

Функция органического растворителя в составе для обработки приствольной зоны состоит в переносе сополимера внутри горной породы вплоть до его контакта с пластовой водой путем пересечения возможно присутствующей углеводородной нефти.

Органический растворитель, пригодный для целей настоящего изобретения, по существу нерастворим в воде и растворим или частично растворим в нефти. Термин «по существу нерастворим в воде» означает, что растворимость органического растворителя в воде при 25°C меньше или равна 5 г/л, предпочтительно меньше или равна 1 г/л.

Термин «частично растворим в нефти» означает, что растворимость органического растворителя в нефти при 25°C равна или превышает 100 г/л.

Растворитель предпочтительно находится в жидком состоянии в интервале рабочих температур, в частности, в интервале от -5°C до 90°C. Растворитель может быть полярным или, предпочтительно, неполярным.

Предпочтительными примерами растворителей, пригодных для целей настоящего изобретения, являются: C_6 - C_{25} , более предпочтительно C_{10} - C_{15} , алифатические или ароматические углеводородные растворители (например, керосин); амиды с общим числом атомов углерода от 7 до 25; спирты с общим числом атомов углерода от 7 до 25; простые эфиры с общим числом атомов углерода от 7 до 25 (например, дигексиловый эфир, диоктиловый эфир, дифениловый эфир); сложные эфиры с общим числом атомов углерода от 7 до 25; кетоны с общим числом атомов углерода от 7 до 25.

Особенно предпочтительны углеводородные растворители, такие как, например, коммерчески доступные растворители следующих наименований: LAMIX 30® (смесь C_{11} - C_{14} углеводородов, содержащая n-алканы, изоалканы, циклические углеводороды (содержание ароматических углеводородов в смеси составляет менее 2 масс.%) и Versalis E-solv G® (смесь алифатических и ароматических углеводородных растворителей).

Другими примерами растворителей являются: лигроины, керосиновые фракции, дизельные и биодизельные фракции, ароматические растворители, такие как ксилол, толуол и тетралин.

Состав для обработки пристволенной зоны может содержать смесь двух или более органических растворителей.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, состав для обработки пристволенной зоны представляет собой эмульсию типа вода-в-масле (так называемая обратная эмульсия).

Обратная эмульсия содержит по меньшей мере одну дисперсную фазу на основе воды и непрерывную фазу на основе масла. Дисперсная фаза диспергирована в непрерывной фазе в виде капель.

В обратной эмульсии согласно настоящему изобретению непрерывная фаза на основе масла содержит органический растворитель или смесь органических растворителей, которые служат переносчиком поглощающего полимера. Напротив, дисперсная водная фаза содержит жидкость на водной основе, по меньшей мере частично несмешиваемую с непрерывной фазой, и по меньшей мере один сополимер, способный поглощать воду.

Средний диаметр частиц сополимера в обратной эмульсии предпочтительно находится в интервале от 10 до 500 нанометров, более предпочтительно в интервале от 50 до 300 нанометров для применений в пористых матричных образованиях.

Чтобы избежать коалесценции капель дисперсной фазы друг с другом с нежелательным увеличением их размеров, обратная эмульсия может содержать один или более эмульгирующих агентов. Эмульгирующие агенты предпочтительно являются поверхностно-активными соединениями, предпочтительно неионными или анионными поверхностно-активными веществами, многие из которых являются коммерчески доступными продуктами.

Состав для обработки пристволенной зоны в форме обратной эмульсии предпочтительно используют для ингибирования проникновения воды в пласт, в котором горная порода в основном имеет пористый тип. Благодаря обратной эмульсии, полимерные частицы, имеющие наноскопические размеры, могут быть перенесены внутри пор горной породы. Капли дисперсной фазы, содержащие полимер, благодаря значительной смешиваемости органического растворителя с углеводородной нефтью, могут мигрировать через последнюю, если она присутствует в горной породе, вплоть до контакта с пластовой водой, не претерпевая существенных изменений.

Контакт с водой вызывает инверсию обратной эмульсии и, следовательно, высвобождение частиц сополимера, которые поглощают воду, образуя гидрогель *in situ*. Образование гидрогеля вызывает иммобилизацию поглощенной воды в горной породе, в результате чего поток к добывающей скважине замедляется или останавливается.

Кроме того, частицы гидрогеля взаимодействуют и связываются друг с другом, тем самым образуя слой, который действует как барьер против потока воды.

Для достижения инверсии обратной эмульсии необходимо, чтобы капли дисперсной фазы вступали в контакт с относительно большим количеством воды, а контакт капель со связанной водой (присутствующей на контактной поверхности с нефтью в дисперсной форме и в значительно меньшем количестве, чем количество пластовой воды) или с возможно диспергированной или эмульгированной в нефти водой не вызывает высвобождение полимера. Поэтому состав для обработки пристволенной зоны избирательно взаимодействует с пластовой водой, проявляя активность только в тех точках горной породы, где соотношение вода/нефть достаточно велико.

Обратную эмульсию, содержащую частицы полимера, можно получить в соответствии со способами, известными специалисту в данной области техники.

В соответствии с предпочтительным способом получения, обратная эмульсия может быть получена путем добавления по каплям дисперсной водной фазы, которая включает водный раствор по меньшей мере одного основного мономера, сомономера и инициатора полимеризации, в непрерывную фазу на основе масла, содержащую по меньшей мере один органический растворитель. Дисперсную фазу добавляют по каплям в непрерывную фазу, подвергая последнюю обработке ультразвуком (например, с применением ультразвукового диспергатора), или при механическом перемешивании (например, с помощью статического смесителя).

Соотношение между массой дисперсной фазы и общей массой обратной эмульсии предпочтительно находится в интервале от 5% до 50%.

Соотношение между массой сомономера и массой основного мономера предпочтительно находится в интервале от 5% до 50%, предпочтительно в интервале от 10% до 35%, более предпочтительно в интервале от 20% до 30%.

В присутствии инициатора полимеризации мономер и сомономер реагируют, образуя частицы сополимера, которые оказываются захваченными внутри капель, которые образуют дисперсную фазу эмульсии.

Максимальное значение среднего диаметра полимерных частиц можно поддерживать в пределах требуемого интервала значений путем регулирования энергии при обработке ультразвуком или напряжений сдвига в механической мешалке.

Инициатор полимеризации предпочтительно является соединением, растворимым или диспергируемым в воде. Примерами инициаторов, используемых для целей настоящего изобретения, являются: молекулы с атомами галогенов, гидропероксиды, азосоединения и персульфаты.

Особенно предпочтительны окислительно-восстановительные инициаторы. Окислительно-восстановительные инициаторы содержат два соединения, способные реагировать друг с другом в ходе окислительно-восстановительной реакции, образуя радикалы, необходимые для иницирования реакции полимеризации. Примером окислительно-восстановительной пары, используемой в качестве инициатора полимеризации, является ионная пара персульфат/метабисульфит.

Реакция полимеризации, иницированная окислительно-восстановительной парой, предпочтительно происходит при температуре в интервале 0 - 30°C.

Реакция полимеризации также может быть иницирована с использованием инициатора, активируемого при повышении температуры.

Реакция полимеризации, иницируемая путем повышения температуры, предпочтительно происходит при температуре в интервале 30°C - 120°C в зависимости от типа используемого инициатора.

Чтобы повысить структурную стойкость полимера до значений, подходящих для условий использования в пласте, полимер предпочтительно сшивают. Для этой цели обратная эмульсия также содержит сшивающий агент, который предпочтительно добавляют в водную дисперсионную фазу.

Сшивающие агенты могут быть выбраны из соединений, способных сшивать мономеры и сомомеры, выбранные для получения сополимера. Предпочтительными сшивающими агентами являются N,N'-метилден-бис-акриламид, этиленгликольдиметакрилат, дивинилбензол,

полиэтиленгликольдиакрилат, 1,4-бутандиолдиакрилат,
триметилпропантриакрилат, 1,4-бис-(4-винилфенокси)бутан,
бис(2-метакрилоил)оксиэтилдисульфид.

Степень сшивания сополимера можно варьировать путем регулирования концентрации сшивающего агента в композиции.

Соотношение между массой сшивающего агента и общей массой мономеров (основной мономер + сомономер) предпочтительно находится в интервале 0,2% - 1%, предпочтительно в интервале 0,5% - 0,9%.

Как непрерывная фаза, так и дисперсная фаза также могут содержать по меньшей мере один эмульгирующий агент для стабилизации эмульсии.

Эмульгирующий агент предпочтительно представляет собой поверхностно-активное вещество.

Эмульгирующий агент предпочтительно добавляют по меньшей мере в непрерывную фазу на основе масла.

Эмульгирующие агенты присутствуют в обратной эмульсии предпочтительно в общей концентрации в интервале 2,5 масс.% - 50 масс.% по отношению к массе обратной эмульсии, предпочтительно в интервале 10 масс.% - 30 масс.%.

Чтобы регулировать стабильность эмульсии путем добавления поверхностно-активных веществ, предпочтительно можно использовать два или более поверхностно-активных вещества, имеющие разные значения ГЛБ (гидрофильно-липофильный баланс). Изменяя массовое соотношение поверхностно-активных веществ в композиции, можно получить требуемое значение ГЛБ. Значение ГЛБ обратной эмульсии, содержащей поверхностно-активные вещества, предпочтительно находится в интервале 4 - 15, более предпочтительно в интервале 8 - 12.

Эмульгирующие агенты также могут способствовать инверсии эмульсии и, следовательно, высвобождению сополимера при контакте с водой. С этой целью в дисперсную водную фазу вместе с мономерами добавляют по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество, предпочтительно анионное поверхностно-активное вещество. Количество поверхностно-активного вещества, присутствующего в дисперсной водной фазе, предпочтительно находится в интервале 0,1 масс.% - 5 масс.% по отношению к

общей массе поверхностно-активных веществ, присутствующих в эмульсии, более предпочтительно в интервале 1 масс.% - 3 масс.%.

Согласно второму предпочтительному воплощению, состав для обработки пристволенной зоны представляет собой дисперсию частиц сополимера в по меньшей мере одном органическом растворителе.

Органический растворитель выбирают из растворителей, описанных ранее для случая обратной эмульсии.

Дисперсию можно получить в соответствии со способами, известными из уровня техники.

Согласно предпочтительному способу получения, дисперсия, содержащая сополимер, может быть получена способом суспензионной полимеризации. Этот способ описан, например, в следующих источниках:

- *Dispersion polymerization in polar-solvents.* (SAENZ, JM); ASUA, JM (ASUA, JM). JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A-POLYMER CHEMISTRY;

- *Dispersion copolymerization of styrene and butyl acrylate in polar solvents.* Saenz, JM (Saenz, JM); Asua, JM (Asua, JM), JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A-POLYMER CHEMISTRY;

- *An updated review on suspension polymerization.* VivaldoLima, E (VivaldoLima, E); Wood, PE (Wood, PE); Hamielec, AE (Hamielec, AE); Penlidis, A (Penlidis, A). INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH;

- *Superabsorbent polymer materials: A review.* Zohuriaan-Mehr, MJ (Zohuriaan-Mehr, Mohammad J.) [1]; Kabiri, K (Kabiri, Kourosh) [1]. IRANIAN POLYMER JOURNAL.

Средний диаметр частиц сополимера в дисперсиях согласно настоящему изобретению, например, полученных суспензионной полимеризацией, предпочтительно находится в интервале 1-1000 микрометров, предпочтительно в интервале 5-500 микрометров, более предпочтительно в интервале 10-200 микрометров.

Принимая во внимание микрометрические размеры частиц, частицы полимера в дисперсиях имеют тенденцию к осаждению, если не поддерживать перемешивание. Такое поведение может быть выгодно использовано для ингибирования проникновения воды в добывающую скважину, расположенную в трещиноватой горной породе. Фактически, микрометрические размеры частиц полимера сравнимы с размерами трещин в вышеупомянутой горной породе.

Поэтому полимерные частицы могут проникать в трещины, пересекая возможно присутствующую нефть, вплоть до достижения границы раздела между нефтью и водой.

Действительно, было неожиданно обнаружено, что во время седиментации через нефть полимер остается по существу неизменным, то есть за время, требуемое для седиментации, он не взаимодействует ни с возможной связанной водой, ни с возможной водой, присутствующей в диспергированной или эмульгированной в нефти формах. После того, как полимер вступил в контакт с пластовой водой, он выполняет свое поглощающее действие по отношению к сплошной массе воды, с которой полимер вступает в контакт.

Поэтому даже в случае дисперсий в органическом растворителе, высвобождение полимера происходит селективно только в тех точках пласта, в которых присутствует пластовая вода. Не желая формулировать какую-либо теорию, заявитель считает возможным, что диспергированная или эмульгированная в нефти вода не взаимодействует с частицами микрометрических размеров в достаточном количестве, чтобы активировать процесс застывания. В частности, благоприятные результаты получают, когда концентрация диспергированной или эмульгированной в нефти воды предпочтительно составляет от 0 до 50 масс.%, более предпочтительно от 0 до 30 масс.%, еще более предпочтительно от 0 до 20 масс.%.

Использование частиц микрометрических размеров также связано с более высокой эффективностью при переносе полимера к пластовой воде.

Кроме того, с помощью суспензионной полимеризации можно получать гораздо более концентрированные дисперсии (до 50 масс.%) по сравнению с дисперсиями, полученными эмульсионной полимеризацией (до 5 масс.%).

Способ по настоящему изобретению можно применять как до начала добычи углеводородной текучей среды из нефтяного пласта, так и когда скважина уже находится в стадии разработки, а именно, когда ее эксплуатация уже началась.

В частности, способ может быть преимущественно применен к добывающим скважинам, так называемым «зрелым» скважинам, а именно к скважинам, которые достигли предела их производственной мощности и которые характеризуются извлечением значительных количеств воды вместе с углеводородной текучей средой.

Введение состава для обработки приствольной зоны в пласт можно осуществлять с помощью устройств и в соответствии со способами, хорошо известными в области нефтедобывающей промышленности.

Введение состава для обработки приствольной зоны в пласт можно осуществлять как через скважину для добычи углеводородной текучей среды, так и через другие скважины, обычно присутствующие на нефтяном месторождении, такие как скважины для введения пара, воды или других текучих сред в подстилающий слой почвы (так называемые нагнетательные скважины).

Поэтому способ по настоящему изобретению можно использовать в контексте вторичной и третичной деятельности по добыче углеводородной текучей среды, как при операциях для изоляции водоносных горизонтов, так и при конформационных обработках.

Количество состава для обработки приствольной зоны, которое требуется ввести, может широко варьироваться в зависимости от конкретной геологической структуры пласта.

Количество состава, которое требуется ввести, может быть легко определено специалистом в данной области на основе геологических особенностей пласта и простых стандартных экспериментальных испытаний, как это обычно происходит в данной области.

После введения состава для обработки приствольной зоны, возможно, может следовать введение вытесняющей текучей среды (например, того же самого органического растворителя, который используют для получения дисперсии сополимера, или эмульсии воды в масле, содержащей сополимер), чтобы способствовать проникновению состава для обработки приствольной зоны в горную породу пласта.

По окончании введения состава для обработки приствольной зоны и, возможно, вытесняющей текучей среды можно начать или возобновить извлечение углеводородной текучей среды из скважины. Перед началом извлечения углеводородной текучей среды предпочтительно следует выждать достаточный промежуток времени, в течение которого состав для обработки приствольной зоны высвободит полимерные частицы, которые вступят в контакт с пластовой водой и, таким образом, будет обеспечен требуемый эффект ингибирования подвижности воды.

При необходимости извлечение углеводородной текучей среды может быть прервано для проведения дополнительных введений состава для обработки пристволенной зоны, чтобы получить дополнительное увеличение производительности добывающей скважины.

Эффекты после введения состава для обработки пристволенной зоны согласно настоящему изобретению предпочтительно по меньшей мере частично обратимы. Вода, поглощенная гидрогелями, фактически может быть снова удалена из полимеров в результате контакта гидрогелей с кислотным соединением. Кислотное соединение, такое как неорганическая кислота (например, соляная кислота) или органическая кислота (например, муравьиная кислота), может быть введено в пласт с помощью тех же процедур, которые описаны для состава для обработки пристволенной зоны.

Такое свойство гидрогелей согласно настоящему изобретению можно использовать, чтобы избежать, по меньшей мере частично, возможных ошибок в отношении введения полимеров в пласт, например, если введение полимера вызывают ухудшение с точки зрения производительности добычи нефти.

Следующие примеры приведены только для иллюстративных целей в настоящем изобретении и не должны рассматриваться как ограничивающие область защиты, определенную прилагаемой формулой изобретения.

ПРИМЕР 1 - Состав для обработки пристволенной зоны в виде эмульсии типа вода-в-масле

Непрерывную фазу на основе масла приготовили в трехгорлой колбе, поместив в нее 64 г керосина и 1,44 г смеси коммерческих неионных поверхностно-активных веществ SPAN80 (ГЛБ = 4,3) и TWEEN80 (ГЛБ = 15,0). Соотношение масс двух поверхностно-активных веществ выбирали таким образом, чтобы реакция полимеризации происходила при заданных значениях ГЛБ в композиции.

Дисперсную водную фазу приготовили в химическом стакане путем смешивания 6,97 г воды, 5 г метакриловой кислоты и такого количества NaOH, которое необходимо для достижения требуемой степени нейтрализации метакриловой кислоты. К раствору нейтрализованной метакриловой кислоты добавили 2,5 г водного раствора 2-гидроксиэтилметакрилатного мономера (HEMA-PEG компании Sigma-Aldrich, $M_w = 2000$ Да, 42 полиоксиэтиленовых

звена) концентрацией 50 масс.%, 0,056 г N,N'-метилден-бис-акриламида и 0,239 г персульфата аммония (первый компонент пары окислительно-восстановительных инициаторов полимеризации).

Дисперсную водную фазу добавили по каплям в непрерывную фазу на основе масла при обработке ультразвуком, что способствовало образованию эмульсии. Температуру смеси поддерживали в интервале 0 - 5°C с помощью ледяной бани. После обработки ультразвуком в течение 20 минут добавили 0,1992 г метабисульфита натрия, растворенного в 0,5 г воды (второй компонент пары окислительно-восстановительных инициаторов полимеризации). Реакцию полимеризации в присутствии пары окислительно-восстановительных инициаторов проводили в течение 30 минут при обработке ультразвуком в ультразвуковой ванне.

Описанный выше способ был использован для приготовления эмульсий типа вода-в-масле, составы LS1-LS4 которых указаны в таблице 1.

Эмульсии LS5 и LS6 приготовили по описанной выше процедуре, где реакцию полимеризации проводили также в присутствии анионного поверхностно-активного вещества (додецилсульфат натрия (ДСН)) в водной дисперсной фазе.

Средний диаметр частиц и индекс полидисперсности (ИПД) полимера в эмульсии определяли с помощью измерений динамического рассеяния света (ДРС) (таблица 2).

Таблица 1. Состав эмульсий.

Образец	SPAN80* (г)	TWEEN80 (г)	ДСН** (г)	ГЛБ	NaOH (г)	Степень нейтрализации метакриловой кислоты (%)
LS1	1,44	-	-	4,3	2,323	100
LS2	1,211	0,229	-	6	2,323	100
LS3	0,942	0,498	-	8	2,323	100
LS4	0,673	0,767	-	10	2,323	100
LS5	0,666	0,759	0,014	не пр.	2,323	100
LS6	0,659	0,752	0,028	не пр.	2,323	100

не пр.: не применимо, так как присутствует анионное поверхностно-активное вещество

Таблица 2.

Образец	ГЛБ	Средний диаметр частиц (нм)	ИПД
LS1	4,3	106	0,10
LS2	6	154	0,12
LS3	8	164	0,14
LS4	10	205	0,12
LS5	не пр.	198	0,11
LS6	не пр.	208	0,13

не пр.: не применимо, так как присутствует анионное поверхностно-активное вещество

Результаты показывают, что средний диаметр частиц полученного сополимера находится в интервале приблизительно 100-200 нм. Индекс полидисперсности показывает, что распределение частиц является по существу одномодальным.

Полученные эмульсии являются стабильными.

Эффект инверсии эмульсии при контакте с водой и последующее выделение полимера оценивали путем введения эмульсии во флакон, содержащий воду, при объемном соотношении эмульсия/вода 3:1. Испытание повторяли, используя воду с различными концентрациями соли.

Через одну неделю контакта в статических условиях верхний масляный слой, присутствующий во флаконе, подвергли термогравиметрическому анализу, чтобы определить количество присутствующего сополимера; в нижнем водном слое присутствие сополимера и соответствующий ИПД определяли с помощью ДРС-анализа.

В результате контакта с водой, у границы раздела между верхним масляным слоем и нижним водным слоем, наблюдалось образование беловатого слоя, имеющего вязкую консистенцию из-за частиц гидрогеля, образовавшихся после поглощения воды, которые концентрируются.

Фазовую инверсию эмульсии оценивали путем контакта со следующими растворами: (i) дистиллированная вода, (ii) «вода-1» (концентрация ионов Na^+ = 9 г/л; ионов Ca^{++} = 0,53 г/л; ионов Mg^{++} = 1,2 г/л) и (iii) «вода-2» (концентрация ионов Na^+ = 34 г/л, ионов Ca^{++} = 5,8 г/л, ионов Mg^{++} = 0,6 г/л).

Результаты контактных испытаний, проведенных на образцах LS4-LS6, приведены в таблицах 3-5.

Таблица 3. Образец LS4

	Средний диаметр частиц (нм)	ИПД	Процентное содержание частиц в эмульсии (%)
Дистиллированная вода	420	0,29	49%
Вода-1	384	0,41	52%
Вода-2	230	0,43	45%

Таблица 4. Образец LS5

	Средний диаметр частиц (нм)	ИПД	Процентное содержание частиц в эмульсии (%)
Дистиллированная вода	435	0,31	21%
Вода-1	377	0,39	18%
Вода-2	240	0,55	24%

Таблица 5. Образец LS6

	Средний диаметр частиц (нм)	ИПД	Процентное содержание частиц в эмульсии (%)
Дистиллированная вода	460	0,29	16%
Вода-1	395	0,44	14%
Вода-2	244	0,52	15%

Увеличение среднего диаметра частиц после перехода в водную фазу является указанием на тот факт, что полимеры высвобождаются и поглощают воду.

Экспериментальные результаты также показали во всех случаях, что по меньшей мере 50% частиц сополимера мигрировали из эмульсии в водную фазу. Присутствие в возрастающих количествах поверхностно-активного вещества, добавленного в водную дисперсную фазу, содержащую мономеры (LS5 и LS6), значительно способствует такой миграции.

Значения ИПД в соленой воде выше, чем в дистиллированной воде. Это показывает, что присутствие солей способствует образованию агрегатов между частицами полимера.

ПРИМЕР 2. Дисперсия полимера в органическом растворителе

Дисперсию частиц полимера (D1) в органическом растворителе приготовили следующим образом.

Непрерывную фазу на основе масла приготовили в трехгорлом реакторе, загружая в него 404 г Lamix 30, а также 5,388 г Span 80 и 5,388 г Atlox 4914 (оба являются нерастворимыми в жире неионными поверхностно-активными веществами и имеют стерическое действие). Растворение этих поверхностно-активных веществ осуществляли посредством механического перемешивания с помощью лопастной мешалки. Систему довели до температуры реакции, составляющей 70°C.

Отдельно приготовили дисперсную водную фазу в химическом стакане путем смешивания 37,879 г метакриловой кислоты и 43,749 г раствора NaOH концентрацией 30 масс.%. Нейтрализацию метакриловой кислоты проводили в ледяной бане. 25 г водного раствора 2-гидроксиэтилметакрилатного мономера (HEMA-PEG компании Sigma-Aldrich, $M_w = 2000$ Да, 42 полиоксиэтиленовых звена) концентрацией 50 масс.%, 0,379 г N,N'-метилден-бис-акриламида и 0,253 г персульфата аммония (радикальный инициатор) добавили в раствор нейтрализованной метакриловой кислоты. К этой водной фазе добавили 16,164 г водного раствора, содержащего 33,33 масс.% Dowfax 2A1 (стерическое анионное поверхностно-активное вещество).

Дисперсную водную фазу ввели в трехгорлый реактор, после чего его подвергли циклам вакуумирование - продувка азотом. Общая продолжительность реакции составила 3 часа при температуре 70°C.

Оказалось, что дисперсия D1 содержала частицы сополимера со средним диаметром приблизительно 15 микрон.

Испытание на пересечение нефтяной фазы

Эффективность миграции сополимера из дисперсии в органическом растворителе в углеводородную нефть и из последней в водную фазу оценивали следующим образом.

Воду (имеющую состав «вода-2», как в примере 1), углеводородную нефть (извлеченную из добывающей скважины) и дисперсию сополимера поместили во флакон высотой 7 см и диаметром 2 см так, чтобы получить три слоя в следующем порядке (сверху вниз): эмульсия/нефть/вода.

Соотношение по массе эмульсия/нефть/вода составляло 1:1:1. Испытание проводили при комнатной температуре и при 90°C в статических условиях (без перемешивания).

Было отмечено, что при комнатной температуре осаждение частиц полимера через нефть до контакта с водой происходит в течение примерно 5 часов.

При 90°C время, необходимое для пересечения нефти, составляло 30 минут. Кроме того, было отмечено, что частицы сополимера пересекают нефть без возникновения какого-либо эффекта поглощения диспергированной или эмульгированной воды, возможно присутствующей в нефти.

Испытания на старение

Часть дисперсии D1 поместили во флакон, содержащий воду-2 из примера 1 в массовом соотношении 1:1. После контакта дисперсии с водой произошло значительное увеличение вязкости водной фазы за счет перехода сополимера в эту фазу и последующего поглощения воды.

Образец выдерживали в печи при 90°C в течение одной недели. В конце периода старения в печи образец сохранил практически неизменную консистенцию.

Испытание на обратимость эффекта поглощения воды

Часть дисперсии D1 поместили во флакон, содержащий воду-2 из примера 1, в массовом соотношении 1:1 для образования гидрогеля.

Как только образование гидрогеля завершилось, во флакон добавили соляную кислоту до достижения pH = 2. При добавлении кислоты наблюдали значительное снижение вязкости водной фазы. Такое же поведение наблюдали после добавления муравьиной кислоты до pH = 2.

Использование дисперсии полимера в органическом растворителе в капилляре

Поведение состава для обработки пристволенной зоны в трещиноватой горной породе моделировали с помощью проведения следующего практического испытания в капиллярной трубке.

Флакон заполнили образцом воды-2 и довели до 90°C. Затем стеклянную капиллярную трубку (внутренний диаметр 2,5 мм и длина 40 см) вставили во флакон в вертикальном положении, таким образом, чтобы погрузить один ее конец под поверхность воды.

Образец дисперсии D1 (8 мл) затем ввели в капиллярную трубку с помощью шприца. Через 24 часа в нижней части трубки, выше уровня воды, наблюдали образование высоковязкой фазы высотой около 2 см.

Затем ввели вторую порцию дисперсии D1 (8 мл) в капиллярную трубку, при этом было отмечено, что:

- i. вязкая фаза вела себя как пробка, проявляя значительную адгезию к стенкам капиллярной трубки;
- ii. адгезия была такой, что введение второй порции дисперсии потребовало применения определенного давления шприцем;
- iii. вторая порция дисперсии частично вытеснила первую порцию, вызывая осаждение ее части во флаконе;
- iv. через двое суток наблюдали присутствие водной фазы над слоем гидрогеля;
- v. эффект блокирования воды, вызванный образованием вязкой фазы, может быть нейтрализован путем введения муравьиной кислоты или соляной кислоты в капиллярную трубку.

ПРИМЕР 3

Полимерную дисперсию, приготовленную в соответствии с предыдущим примером 2, испытывали при обработке частично выработанной необсаженной скважины в частично трещиноватом пласте, для снижения водопритока, связанного с добычей нефти.

Глубина скважины составляла около 3000 м. Общий объем скважины: 19 м³. Температура дна скважины: 95-100°C. В скважине была оборудована

насосно-компрессорная система добычи Thomassen 5 holes. Средние условия эксплуатации до обработки нефтяной скважины были следующими:

Нефть: 5 м³/сутки

Вода: 20 м³/сутки

Приток: 6 м³/сутки

Объемное содержание воды [Обводненность: (объем попутно добываемой воды) / (общий добытый объем)] составляло 65%.

Полимерная дисперсия в количестве 20 м³ была приготовлена в полупромышленном масштабе с использованием тех же реагентов в тех же пропорциях и той же процедуры, как в предыдущем примере 2. Содержание твердого вещества (полимера) в дисперсии составляло 25 масс.%. Средний размер частиц составлял около 15 микрометров.

Добычу из скважины остановили, и следующие текучие среды закачали под давлением (с помощью насосного оборудования высокого давления) в следующей последовательности:

1. 10 м³ сухого легкого газойля (средняя температура кипения 170°C, плотность 0,907 г/см³, содержание воды < 500 масс. частей на миллион) для вытеснения воды;

2. 16 м³ полимерной дисперсии, приготовленной в соответствии с процедурой, описанной в примере 2;

3. 20 м³ сухого легкого газойля, как на стадии 1, для вытеснения полимерной дисперсии в пласт.

После введения текучих сред скважина была выдержана в закрытом состоянии в течение 50 часов перед возобновлением добычи для того, чтобы произошло оседание частиц полимера, их контакт с водой в пласте и набухание.

Добычу из скважины возобновили снова. Примерно через 20 суток добыча из скважины стабилизировалась до общей производительности приблизительно 60 м³/сутки, при этом обводненность составила приблизительно 40% (снижение на 20% по сравнению с начальными условиями перед обработкой). Общая средняя добыча нефти увеличилась до 30 м³/сутки. Эти эксплуатационные характеристики сохранялись более 1 года.

Таким образом, способ по настоящему изобретению на практике оказался очень эффективным для повышения добычи нефти и уменьшения водопритока в частично выработанной нефтяной скважине.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ ингибирования проникновения воды в скважину для добычи углеводородной текучей среды из подземного пласта, включающий:

а) введение в указанный пласт по меньшей мере одного состава для обработки пристволенной зоны, содержащего по меньшей мере одну эмульсию или одну дисперсию в органическом растворителе по меньшей мере одного сополимера:

- первого мономера, выбранного из акрилового мономера или метакрилового мономера, и

- второго мономера, содержащего по меньшей мере одну этиленовую ненасыщенность и по меньшей мере одну полиоксиэтиленовую цепь.

2. Способ по п. 1, в котором указанный второй мономер имеет следующую формулу (I)



где:

R_1 представляет собой H или CH_3 ;

R_2 представляет собой H, C_1 - C_4 -алкил или акрилатную группу $\text{COCR}_3=\text{CH}_2$, где R_3 представляет собой H или CH_3 ;

X представляет собой O или NH;

n представляет собой целое число в интервале от 1 до 500.

3. Способ по предшествующему п. 2, в котором указанный второй мономер имеет формулу (I), где:

R_1 представляет собой CH_3 ;

R_2 выбран из H и C_1 - C_4 -алкила;

X представляет собой O;

n представляет собой целое число в интервале от 4 до 50.

4. Способ по одному или более из предшествующих п.п. 1-3, в котором указанный второй мономер имеет молекулярную массу в интервале 200 - 10000 Да, предпочтительно в интервале 500 - 5000 Да, более предпочтительно в интервале 1000 - 4000 Да.

5. Способ по одному или более из предшествующих п.п. 1-4, в котором указанный первый мономер выбран из акриловой кислоты и метакриловой кислоты.

6. Способ по предшествующему п. 5, в котором указанная акриловая кислота или метакриловая кислота по меньшей мере частично нейтрализована ионами металлов.

7. Способ по одному или более из предшествующих п.п. 1-6, в котором указанный сополимер является сшитым.

8. Способ по п. 1, в котором указанный состав для обработки приствольной зоны содержит эмульсию типа вода-в-масле указанного сополимера в указанном органическом растворителе, причем средний диаметр частиц указанного сополимера находится в интервале 10-500 нанометров.

9. Способ по п. 1, в котором указанный состав для обработки приствольной зоны содержит дисперсию указанного сополимера в указанном органическом растворителе, причем средний диаметр частиц указанного сополимера находится в интервале 1-1000 микрометров.

10. Способ по одному или более из предшествующих п.п. 1-9, в котором соотношение между массой указанного второго мономера и массой указанного первого мономера находится в интервале 5% - 50%, предпочтительно 10% - 35%, более предпочтительно 20% - 30%.

11. Способ по одному или более из предшествующих п.п. 1-10, в котором указанный органический растворитель выбран из: алифатических или ароматических C_6 - C_{25} углеводородных растворителей; амидов с общим числом атомов углерода от 7 до 25; спиртов с общим числом атомов углерода от 7 до 25; простых эфиров с общим числом атомов углерода от 7 до 25; сложных эфиров с общим числом атомов углерода от 7 до 25; кетонов с общим числом атомов углерода от 7 до 25.

12. Способ по одному или более из предшествующих п.п. 1-11, в котором после указанного введения указанного состава для обработки приствольной зоны следует по меньшей мере одно введение по меньшей мере одной вытесняющей текучей среды.

13. Способ по одному или более из предшествующих п.п. 1-12, включающий извлечение указанной углеводородной текучей среды из указанного подземного пласта.

14. Способ по одному или более из предшествующих п.п. 1-13, в котором указанная углеводородная текучая среда представляет собой углеводородную нефть.

15. Эмульсия или дисперсия в органическом растворителе по меньшей мере одного сополимера:

- первого мономера, выбранного из акрилового мономера или метакрилового мономера, и
- второго мономера, содержащего по меньшей мере одну этиленовую ненасыщенность и по меньшей мере одну полиоксиэтиленовую цепь.