

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034768**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.03.18

(21) Номер заявки
201792392

(22) Дата подачи заявки
2016.04.26

(51) Int. Cl. **C09K 8/035** (2006.01)
C09K 8/58 (2006.01)
C09K 8/92 (2006.01)
E21B 43/00 (2006.01)
E21B 47/00 (2012.01)

(54) **СИСТЕМА С ЗАМЕДЛЕННЫМ ВЫСВОБОЖДЕНИЕМ ДЛЯ ОБРАБОТКИ
РЕЗЕРВУАРА И МОНИТОРИНГА**

(31) **1507479.2**

(32) **2015.04.30**

(33) **GB**

(43) **2018.04.30**

(86) **PCT/GB2016/051172**

(87) **WO 2016/174413 2016.11.03**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ДЖОНСОН МЭТТИ ПАБЛИК
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)**

(72) Изобретатель:
Боррелл Нил, Чжао Чунь-тянь (GB)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **WO-A1-2015023648
US-A1-2013068469
WO-A1-2012090158**

(57) Описаны композиции для доставки и высвобождения реагентов для добычи нефти, включающие: (а) микрокапсулы, которые содержат ядро, содержащее по меньшей мере один реагент для добычи нефти, и первую оболочку, содержащую полимерный микрокапсулянт, где реагент для добычи нефти содержится внутри микрокапсул, и (b) непрерывную полимерную матрицу, причем микрокапсулы внедрены в непрерывную полимерную матрицу. Также описаны способы отслеживания движения флюида в углеводородном резервуаре с использованием упомянутой выше композиций и способы обеспечения замедленного (длительного) высвобождения реагентов для добычи нефти в скважину или углеводородный резервуар, включающий размещение упомянутой выше композиции в пределах нефтеносной скважины или резервуара, где реагент для добычи нефти представляет собой агент для обработки скважины.

B1**034768****034768****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к композициям, содержащим смесь блочного полимера с микрокапсулами, содержащими один или более реагентов для добычи нефти внутри микрокапсул. Изделия, содержащие микрокапсулы, внедренные в непрерывную матрицу блочного полимера, могут обеспечивать замедленное высвобождение реагента для добычи нефти во флюиды нефтяного месторождения в течение периодов времени от недель до лет.

Уровень техники изобретения

Обычно в подземный углеводородный резервуар доставляют реагенты для добычи нефти, которые обуславливают разнообразные функции на различных стадиях добычи углеводородов. Примерами реагентов для добычи нефти являются ингибиторы образования солевых отложений, ингибиторы образования гидратов, ингибиторы коррозии, биоциды и вещества, регулирующие содержание воска и асфальтенов.

Флюиды нефтяного месторождения представляют собой сложные смеси алифатических углеводородов, ароматических соединений, гетероатомных молекул, анионных и катионных солей, кислот, нефтеносных пород (песчинки), илистых отложений, глин и большого набора других компонентов. Природа этих жидкостей в сочетании с суровыми условиями, включающими в себя нагрев, давление и турбулентность, воздействию которых они зачастую подвергаются во время извлечения керна из ствола скважины, являются факторами, способствующими образованию отложений парафинов (включая осаждение кристаллов воска), эмульсификации (как по типу вода-в-масле, так и по типу масло-в-воде), образованию гидратов, коррозии и осаждению асфальтенов в скважинах для нефте- и/или газодобычи и наземном оборудовании. Это, в свою очередь, снижает проницаемость подземного пласта, снижает продуктивность скважины и укорачивает срок службы технологического оборудования. Для того чтобы удалить такие нежелательные отложения и осаднения из скважин и оборудования, необходимо останавливать добычу, что требует много времени и больших затрат.

Дополнительными примерами реагентов для добычи нефти являются загустители и реагенты для разрушения гелей, используемые в гидравлическом разрыве пласта. Гидравлический разрыв пласта представляет собой надежно отработанный метод для интенсификации добычи (притока) из углеводородного резервуара. В обычно применяемой методике проведения разрыва загущенная водная жидкость для гидравлического разрыва пласта закачивается насосом в пласт залежи нефти через ствол скважины и раскрывает трещину в пласте. Загущенную жидкость затем также используют для доставки состоящего из частиц проппанта внутрь трещины. Сразу после того как трещина создана и подвергнута набивке проппантом, закачивание приостанавливают. Пласт закрывается на проппантную набивку, и нефть или газ может течь через проппантную набивку в ствол скважины. По меньшей мере, некоторое количество водной жидкости для гидравлического разрыва пласта в стволе скважины будет отводиться назад на поверхность посредством флюида, добываемого из резервуара залежи нефти/газа. Впоследствии жидкость для гидравлического разрыва пласта откачивают, и добычу углеводородов возобновляют. Поскольку жидкость для гидравлического разрыва пласта сталкивается с пористым пластом залежи нефти, фильтрационный осадок твердых веществ из жидкости для гидравлического разрыва пласта наслаивается на поверхность горных пород, составляющих пласт. Загустителем, который повышает вязкость жидкости для гидравлического разрыва пласта, может быть полисахарид. Зачастую используют гуаровую камедь, часто сшитую боратом или соединением циркония. Еще одну категорию загустителей, которую используют, составляют вязкоупругие поверхностно-активные вещества. Реагент для добычи нефти может быть доставлен в резервуар залежи нефти/газа во время гидравлического разрыва пласта. Если жидкость для гидравлического разрыва пласта содержит повышающий вязкость загуститель, то обычно подают и так называемый разжижитель (разрушитель гелей) (который обычно представляет собой окисляющий агент, кислоту или фермент) внутрь трещины для разложения загустителя и, соответственно, уменьшения вязкости этой жидкости в трещине после, как она окажет свое действие. Это облегчает движение жидкости обратно на поверхность и движение добываемого флюида через проппантную набивку в направлении к стволу скважины.

Дополнительным примером реагента для добычи нефти являются химические индикаторы, используемые для мониторинга углеводородных резервуаров.

Оптимальная добыча нефти из резервуара залежи нефти/газа зависит от надежного знания характеристик резервуара залежи нефти/газа. Традиционные способы для мониторинга резервуара залежи нефти/газа включают интерпретацию диаграммы сейсмического каротажа, проведение испытаний по оценке давления в скважине, анализ добываемого флюида, подгонку модели по данным истории добычи с начала разработки месторождения и индикаторные методы оценки межскважинного пространства и изучения фильтрационных потоков. В связи со сложностью резервуара залежи нефти/газа вся доступная информация является важной, поскольку дает оператору наилучшие (оптимальные) сведения о динамических изменениях резервуара залежи нефти/газа. Один обычный вторичный процесс извлечения нефти включает в себя закачивание воды в специальные нагнетательные скважины. Вода может продвигаться по различным слоям и охватывать (течь через) различные зоны в резервуаре залежи нефти/газа. Мониторинг получения этой воды в различных зонах скважины является важным применительно к разработке программы получения, которая улучшит коэффициент охвата резервуара залежи нефти/газа и, соответственно, уве-

личит извлечение нефти. Смещение закачиваемой воды и пластовой воды, первоначально присутствующей в резервуаре залежи нефти/газа, может стать причиной образования перенасыщенных растворов, что в свою очередь может привести к осаждению частиц (образованию отложений) либо в резервуаре залежи нефти/газа в призабойной зоне скважины, либо в насосно-компрессорных трубах. При наличии знаний относительно того, какая зона или какие зоны вносят свой вклад в получение воды, могут быть предприняты действия по снижению эффекта образования отложений и, посредством этого, по поддержанию продуктивности.

Использование индикаторов для получения информации об углеводородном резервуаре и/или о том, что происходит в нем, применяется на практике в течение нескольких десятилетий и описано в многочисленных документах. Индикаторы, в первую очередь, используются для мониторинга путей и скоростей прохождения. Два или более веществ-индикаторов могут быть использованы одновременно. Например, патент США № 5892147 раскрывает методику, в которой различные индикаторы помещают в соответственных местах вдоль длины скважины, пронизывающей резервуар залежи нефти/газа. Индикаторы помещают в этих местах во время заканчивания скважины (освоения скважины после бурения) до того, как начинается добыча. Индикатор в каждом месте либо прикрепляют к секции трубы до ее размещения в том местоположении, либо доставляют к этому месту в ходе перфорации обсадной трубы в том местоположении. Когда добыча начинается, мониторинг долей отдельно взятых индикаторов в нефти или газе, добываемой(ом) скважиной, позволяет произвести расчет долей нефти или газа, добываемой(ого) из различных зон резервуара залежи нефти/газа.

Индикаторы используются применительно к гидравлическому разрыву пласта, в основном для обеспечения информации о местоположении и ориентации трещины. Индикаторы также могут быть использованы для проведения оценки остаточной нефтенасыщенности. Индикаторы используются в испытаниях отдельно взятых скважин и в межскважинных испытаниях. В испытаниях отдельно взятых скважин, индикатор закачивается в пласт из скважины и затем выпускается из той же самой скважины, будучи смешанным с флюидами из этой скважины. Задержка во времени, необходимом для возвращения на поверхность земли, наблюдаемая при сравнении индикатора, который не реагирует с пластом (консервативный индикатор), и индикатора, который реагирует с пластом (распределяющийся между углеводородной и водной фазами индикатор), будет давать представление об остаточной нефтенасыщенности, информацию, которую затруднительно получить другим способом. В межскважинных испытаниях индикатор закачивают в одну скважину наряду с жидкостью-носителем, как, например, водой при заводнении, и обнаруживают в продуктивной скважине по истечении некоторого периода времени, который может находиться в диапазоне от некоторого числа дней до некоторого числа лет.

Радиоактивные и химические индикаторы широко используются в нефтяной промышленности и в проведении гидрологических испытаний в течение десятилетий. Нердиоактивные химические индикаторы предоставляют явные преимущества по сравнению с использованием радиоактивных индикаторов. Например, существуют более уникальные химические индикаторы, чем радиоактивные индикаторы, и приборы для промысловых геофизических исследований не требуются.

Реагенты для добычи нефти обычно получают в виде состава с вспомогательными или несущими химическими веществами перед их введением в резервуар залежи нефти/газа. В том случае, когда приготовленный в виде состава материал представляет собой жидкость, эта жидкость может быть закачана насосом вниз по стволу скважины в резервуар залежи нефти/газа. В том случае, когда приготовленный в виде состава материал представляет собой твердое вещество, оно может быть заранее помещено на оборудовании, таком как ствол скважины, перед размещением оборудования в скважине. Частицы реагентов для добычи нефти могут быть абсорбированы внутри пор пористых частиц носителя или инкапсулированы в структуру, где реагент для добычи нефти является заключенным в оболочку из материала-носителя, охватывающую реагент для добычи нефти, и эти частицы суспендируются в жидкости и закачиваются вниз по стволу скважины в резервуар залежи нефти/газа.

Несмотря на очень широкое использование реагентов для добычи нефти, многие из существующих способов введения и использования этих реагентов имеют недостатки.

Одним проблемным моментом является сложность при работе с реагентами для добычи нефти, которые имеют различные физические состояния. Например, когда различные индикаторы помещают в их соответственные местоположения вдоль длины скважины, проникающей в резервуар залежи нефти/газа, обычно используют стабильную твердую форму состава индикаторов. По сравнению с твердыми индикаторами приготовление составов и придание им формы стабильных твердых предметов в случае индикаторов в жидкой и газообразной форме зачастую являются затруднительными. Это может ограничивать типы индикаторов, которые могут быть использованы.

Еще одним проблемным вопросом является то, что некоторые реагенты для добычи нефти являются реакционноспособными, что затрудняет введение их в состав и доставку в резервуар залежи нефти/газа.

Дополнительным проблемным моментом является то, что при введении в состав нескольких реагентов для добычи нефти могут получаться в результате нежелательные неоднородные композиции. Такое обнаружено при попытке ввести в состав различные индикаторы с полимерами с тем, чтобы получить объекты для применения в отношении углеводородных резервуаров. Индикаторы могут отличаться

друг от друга по целому ряду свойств, таких как плотность, размер частиц, и различные связанные с поверхностью свойства. Эти различия могут быть весьма значительными. Например, известно, что плотность индикаторов нефти может варьироваться от 1 до 3 г/см³, и эти различия могут создавать разнообразные проблемы. Различия плотностей у индикаторов могут давать в результате композиции, содержащие индикатор и полимер, имеющие существенные неоднородные структуру и морфологию. Индикаторы высокой плотности обычно осаждаются во время процесса приготовления состава, используемого для введения индикаторов в объекты. Такие неоднородные объекты обычно показывают нежелательный характер высвобождения в среде подземного резервуара залежи нефти/газа. Хотя использование супердиспергирующей/стабилизирующей добавки в составе объектов может частично облегчить эту проблему, другие сопутствующие затруднения, такие как слабая механическая прочность в среде резервуара залежи нефти/газа, сохраняются. В результате, иногда даже явно похожие индикаторы не могут быть введены в один состав одним и тем же способом.

Одной из наиболее важных проблем является высвобождение реагентов для добычи нефти из приготовленных в виде составов изделий в целевой флюид или в зоны резервуара залежи нефти/газа. Хотя частым требованием, предъявляемым к реагентам для добычи нефти, является то, что они должны высвобождаться установившимся образом, например медленно, с тем чтобы обработка могла быть эффективной в течение длительных периодов времени (например, лет), высвобождение реагентов в существующей промышленной практике зачастую происходит слишком быстро (менее чем за 6 месяцев) и не отвечает потребностям промышленности. В результате, некоторые реагенты для добычи нефти приходится повторно вводить в скважины для надежного обеспечения постоянного присутствия агента для обработки скважины в скважине на заданном уровне. Высвобождение реагентов для добычи нефти, таких как индикаторы, часто не контролируется в существующей практике, что является причиной значительных отклонений с течением времени как для отдельно взятого индикатора, так и для различных индикаторов. Такие проблемные моменты часто обуславливают неэффективные обработки или утрату мониторинга резервуара залежи нефти/газа и приводят к упущению производственной выручки из-за вынужденного простоя и издержек на дополнительные материалы, которые используются для повторной обработки скважин.

Сущность изобретения

Изобретение сделано в виду вышеупомянутых проблем, связанных с доставкой и высвобождением реагентов для добычи нефти. Одним преимуществом этого изобретения является то, что оно предоставляет средство для обработки, доставки и высвобождения реагентов для добычи нефти, таких как индикаторы, которые могут быть в твердой, жидкой или газообразной форме. Другим преимуществом этого изобретения является то, что оно обеспечивает средство для преодоления проблем, связанных с использованием в композиции более одного реагента для добычи нефти (например, индикаторов, биоцидов), и предоставляет композиции, имеющие более стабильные линейные размеры на макроуровне. Композиции, описанные в данном документе, позволяют использовать жидкие, твердые и даже газообразные реагенты для добычи нефти и также минимизируют эффекты использования реагентов для добычи нефти, имеющих различные свойства (например, плотности). Наиболее преимущественно, что настоящее изобретение предоставляет композиции и изделия, которые позволяют высвобождать реагенты для добычи нефти установившимся образом в течение длительного периода времени, который ближе к сроку службы нефтяной скважины, чем период времени, который обнаружен в случае композиций, используемых в настоящее время. Дополнительным преимуществом настоящего изобретения является то, что скорость высвобождения реагентов для добычи нефти является регулируемой, и, в некоторых аспектах настоящего изобретения, скорость высвобождения реагентов для добычи нефти, таких как индикаторы, может быть относительно постоянной в течение длительного периода времени. В результате, изобретение предоставляет способы для легкого приготовления в виде состава и доставки реагентов для добычи нефти, таких как индикаторы, биоциды, ингибиторы образования солевых отложений, и так далее, в углеводородный резервуар, а также способы для мониторинга и отслеживания потока флюидов в углеводородном резервуаре.

В первом аспекте изобретения композиция для доставки и высвобождения реагентов для добычи нефти включает: (а) микрокапсулы, которые содержат ядро, содержащее по меньшей мере один реагент для добычи нефти, и первую оболочку, содержащую полимерный микрокапсулянт, где реагент для добычи нефти содержится внутри микрокапсул, и (б) непрерывную полимерную матрицу, причем микрокапсулы внедрены в непрерывную полимерную матрицу. Микрокапсулы могут иметь разнообразные структуры, которые описаны в данном документе. Композиция может иметь форму изделия, выполненного с возможностью размещения в углеводородном резервуаре. Композиция может предусматривать высвобождение реагента для добычи нефти, при котором различные количества реагента для добычи нефти могут быть высвобождены за различные промежутки времени.

В еще одном аспекте данного изобретения способ отслеживания потока флюида из углеводородного резервуара, включающий в себя стадии размещения в пределах скважины, пронизывающей указанный резервуар, упомянутой выше композиции, где реагент для добычи нефти представляет собой индикатор, сбора одного или более образцов флюидов, идущих из скважины, и анализ образцов для определения по

меньшей мере одной характеристики, выбираемой из: (а) присутствия или отсутствия индикатора и (b) концентрации одного или более индикаторов во флюидах, идущих из скважины.

В еще одном аспекте данного изобретения способы для обеспечения контролируемого медленного высвобождения реагента для добычи нефти в скважину или углеводородный резервуар, включающий размещение упомянутой выше композиции в пределах нефтеносной скважины или резервуара, где реагент для добычи нефти представляет собой агент для обработки скважины.

Краткое описание чертежей

Изобретение можно понять в результате рассмотрения последующего подробного описания в сочетании с прилагаемыми чертежами.

Фиг. 1A-1F дают представления о структурах микрокапсул, имеющих различные конфигурации;

фиг. 2 - графическое представление о скорости растворения индикатора в элюенте и скорости высвобождения индикатора из микрокапсул в элюент;

фиг. 3 - представление о скорости высвобождения ароматического индикатора в толуол из (а) микрокапсул, внедренных в эпоксидную смолу, как описано в примерах 1-3, (b) чистого индикатора, внедренного в эпоксидную смолу, как описано в сравнительных примерах 1, 2, и (с) чистого индикатора наряду с коллоидальным диоксидом кремния, внедренного в эпоксидную смолу, как описано в сравнительных примерах 3, 4;

фиг. 4 - графическое представление о скорости высвобождения индикатора на основе ароматического кетона в синтетическое масло из: (а) микрокапсул, внедренных в блочный полимер (полибутилен-терефталат (PBT)), как описано в примерах 4-6, (b) чистого индикатора, внедренного в PBT, как описано в сравнительных примерах 5, 6;

фиг. 5 - графическое представление о скорости высвобождения ароматического индикатора в синтетическое масло из: (а) микрокапсул, внедренных в блочный полимер (полипропилен (PP)), и из смеси индикатора в блочном полимере, как описано в примерах 7-9, (b) чистого индикатора, внедренного в PP, как описано в сравнительных примерах 7, 8;

фиг. 6 - графическое представление о скорости высвобождения ароматического индикатора в синтетическое масло из микрокапсул, внедренных в блочный полимер (эпоксидную смолу), как описано в примере 10;

фиг. 7 - графическое представление о скорости высвобождения ароматического индикатора (индикатора В) в синтетическое масло при 90°C из микрокапсул в блочном полимере (эпоксидной смоле), как описано в примере 15 и 17;

фиг. 8 - графическое представление о скорости высвобождения ароматического индикатора (индикатора А) в толуол при 60°C из микрокапсул в блочном полимере (эпоксидной смоле) за длительный период от 4000 до 17000 часов, как описано в примере 1, 2, 3, и 18;

фиг. 9 - графическое представление о скорости высвобождения ароматического индикатора (индикатора Е) в синтетическое масло при 90°C из микрокапсул в блочном полимере (эпоксидной смоле), как описано в примере 19, 20 и 23;

фиг. 10 - графическое представление о скоростях высвобождения ароматического индикатора (индикатора Е) в синтетическое масло при 90°C из микрокапсул в приготовленных в виде смеси блочных полимерах (2 приготовленных в виде смеси эпоксидных смолах: I и II), как описано в примере 19, 21, 22, 24 и 25;

фиг. 11 - графическое представление о скорости высвобождения ароматического индикатора (индикатора В) в случае чистого индикатора в блочном полимере (эпоксидной смоле) в синтетическое масло при 90°C, как описано в сравнительном примере 9 и 13.

фиг. 12 - графическое представление о скорости высвобождения ароматического индикатора (индикатора Е) из чистого индикатора в блочном полимере (эпоксидной смоле) в синтетическое масло при 90°C, как описано в сравнительном примере 14 и 15.

Подробное описание изобретения

Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что композиции и изделия, имеющие структуры, описанные в данном документе, предоставляют средство для замедленного/длительного высвобождения соединений в условиях, имитирующих условия, обнаруживаемые в углеводородных резервуарах. В результате микрокапсулирования реагента для добычи нефти в микрокапсулу, введения этой микрокапсулы в блочный полимер с получением смеси и затем формирования изделия из этой смеси, изделие предоставляет намного более медленное высвобождение, чем высвобождение, наблюдаемое при простом введении реагента для добычи нефти в жидкость или в блочный полимер, или при внедрении реагента для добычи нефти лишь в микрокапсулу. Микрокапсула и блочный полимер в композиции, как представляется, работают синергетически, в результате чего снижение скорости высвобождения реагента для добычи нефти из композиции происходит намного сильнее, чем ожидается при использовании простой комбинации двух компонентов в качестве барьеров. Способы и процессы, описанные в данном документе, могут позволить преодолеть трудности в изготовлении композиций, содержащих реагенты для добычи нефти (например, индикаторы, биоциды, ингибиторы образования солевых отложений), имеющие различные свойства. Композиции могут быть макроскопически однородными по всему объему незави-

симо от выбранного реагента для добычи нефти. Жидкие, твердые и даже газообразные реагенты для добычи нефти могут быть подвергнуты обработке способами, описанными в данном документе, с получением композиций с контролируемым высвобождением, относящихся к одному и тому же типу. Применение этих композиций и изделий по отношению к углеводородным резервуарам или скважинам обеспечивают способы обработки углеводородных резервуаров и способы мониторинга и отслеживания потока флюидов в углеводородных резервуарах.

Ниже приведенные определения предоставлены для содействия специалистам в данной области в понимании подробного описания настоящего изобретения.

В контексте данного документа термин "приблизительно" означает примерно и относится к диапазону, который охватывает $\pm 25\%$, предпочтительно $\pm 10\%$, более предпочтительно $\pm 5\%$ или наиболее предпочтительно $\pm 1\%$ относительно значения, с которым этот термин связан.

В том случае, когда приводят диапазон, или диапазоны, для различных численных элементов, диапазон, или диапазоны, включает(ют) граничные значения, если не задано иное.

Термин "высвобождение" означает процесс, где одно или более соединений, введенные в подземный углеводородный (нефть или газ) резервуар или скважину в форме композиции или изделия, перемещаются(ются) из композиции или изделия в один или более флюидов в резервуаре залежи нефти/газа. Термин "высвобождение", при использовании в контексте проведения лабораторного испытания, относится к движению одного или более соединений из композиции или изделия в элюент, который соответствует флюиду в резервуаре залежи нефти/газа.

Термин "устойчивое высвобождение" означает процесс, в ходе которого одно или более соединений высвобождается(ются) из композиции или изделия и перемещается(ются) из композиции или изделия в один или более флюидов в подземном углеводородном (нефть или газ) резервуаре или скважине за период времени в диапазоне от значения более 24 ч, предпочтительно более 6 месяцев, более предпочтительно более 1 года, еще более предпочтительно более 5 лет, до значения более 20 лет.

Термин "реагент для добычи нефти" означает одно или более химических соединений или смесей, которые могут высвобождаться в подземный углеводородный (нефть или газ) резервуар или скважину. Термин "реагент для добычи нефти" включает в себя индикаторы и агенты для обработки скважины.

Термин "индикатор" означает одно или более соединений, которые могут быть использованы для отслеживания перемещения материала в углеводородном резервуаре, или для обнаружения композиции или для измерения свойств заданных зон углеводородного резервуара. Термин "радиоактивный индикатор" означает индикатор, который является радиоактивным. Термин "химический индикатор" означает нерадиоактивное химическое соединение, которое используют в качестве индикатора.

Термин "агент для обработки скважины" относится к любому из различных соединений или смесей, помещенных в пределах скважины или углеводородного резервуара для устранения или предотвращения различных нежелательных эффектов, вызванных рядом условий, включающих образование солевых отложений, образование солей, осаждение парафина, эмульсификацию (как по типу вода-в-масле, так и по типу масло-в-воде), образование газообразных гидратов, коррозию, осаждение асфальтенов, и образование парафинов, но не ограниченных этим. Агенты для обработки скважины включают ингибиторы образования солевых отложений, ингибиторы образования гидратов и галитов, ингибиторы коррозии, биоциды, вещества, регулирующие образование воска и асфальтенов, дезэмульгаторы, разрушители гелей, химреагенты для снижения гидравлических потерь, ингибиторы образования солей, ингибиторы образования газообразных гидратов, поглотители растворенного кислорода, вспенивающие агенты, поверхностно-активные вещества и вещества для очистки скважины (такие как ферменты; органические молекулы, кислоты, сложные эфиры, и алифатические соединения), но не ограничиваются этим.

Термин "микрокапсула" относится к структуре, имеющей реагент для добычи нефти, заключенный (ограниченный) внутри микрокапсулы посредством микрокапсулянта. Микрокапсула имеет либо: (а) ядро, содержащее реагент для добычи нефти, с оболочкой вокруг ядра, либо (b) микроматрицу, содержащую реагент для добычи нефти с оболочкой или без нее.

Термин "ядро" относится к центральной внутренней части композиции. Ядро может представлять собой однородную фазу из реагентов для добычи нефти или смесь, содержащую один или более реагентов и неполимерные материалы. Ядро может содержать смесь множества субъядер и неполимерных материалов. Такая конфигурация, представляющая собой множество субъядер, называется "мультиядро." Каждое из субъядер содержит один или более реагентов для добычи нефти. Каждое из субъядер может быть охвачено полимерной оболочкой.

Термин "матрица" относится к трехмерной (объемной) структуре, изготовленной из полимеров.

Термин "микроматрица" относится к трехмерной структуре на микроуровне, т.е. с размером от нанометра до субмиллиметра. Трехмерная структура изготавливается из полимеров и содержит один или более реагентов для добычи нефти, распределенных в пределах структуры. Микроматрица может считаться особым типом ядра. Она отличается от обычных ядер тем, что она имеет 3-мерную полимерную структуру. Полимеры могут быть получены предварительно или получены in-situ полимеризацией мономеров. Микроматрица может иметь реагенты для добычи нефти, молекулярно распределенные по всей

структуре микроматрицы, или может содержать множество субъядер, каждое из которых содержит реагент для добычи нефти.

"Микрокапсулянт" относится ко всем материалам как полимерным, так и неполимерным в пределах микрокапсулы за исключением реагентов для добычи нефти внутри микрокапсулы и за исключением неполимерных материалов внутри ядер или мультиядер. Микрокапсулянты образуют трехмерную структуру в форме оболочек или микроматриц, которые содержат ядра, субъядра, мультиядра или реагенты для добычи нефти, которые молекулярно диспергированы в микрокапсулянте.

Термин "оболочка" относится к полимерному покрытию, которое, по меньшей мере, частично охватывает ядро, микроматрицу или соседнюю оболочку между оболочкой и ядром или микроматрицей.

Термин "блочный полимер" относится к одному или более полимерам, которые могут быть скомбинированы с множеством микрокапсул, где каждая из микрокапсул содержит один или более реагентов для добычи нефти. Блочные полимеры могут быть скомбинированы с композициями, содержащими микрокапсулы и имеющими разнообразные конфигурации, описанные в данном документе, с получением изделия в форме конечного продукта, как например, в форме пленки, полоски, гранулы, двухкомпонентной смоляной системы и так далее.

Термин "заливочные форполимеры и/или мономеры" относятся к форполимерам и/или мономерам, которые смешивают с микрокапсулами и затем подвергают реакции с получением блочного полимера, где микрокапсулы становятся смешанными с блочным полимером, или залитыми в блочный полимер.

Термин "производное" соединения, такого как целлюлоза или крахмал, означает одно или более соединений, имеющих основной остов (главную цепь) соединения, где одна или более групп в соединении прореагировала(ли) с одним или более реагентами, и основная структура при этом сохраняется. Производное целлюлозы будет представлять собой полисахарид, состоящий из линейных цепей большого числа β -связанных D-глюкозных звеньев, где одна или более гидроксильных групп является(ются) подвергнутыми реакции с одним или более соединениями, а основная структура целлюлозы при этом остается неизменной. Производное крахмала будет иметь большое число глюкозных звеньев, соединенных гликозидными связями, где одна или более групп в молекуле крахмала является(ются) прореагировавшей(ими) с одним или более реагентами, а основная структура крахмала при этом сохраняется.

Термин "добавка" относится любому соединению или смеси, которое(ую) вводят в блочный полимер для содействия внедрению микрокапсул и для облегчения получения композиций и изделий.

Термин "инициатор" относится к одному или более соединениям, которые вступают в реакцию с мономером с образованием промежуточного соединения, способного к последовательному связыванию с большим числом других мономеров с образованием полимерного соединения.

Термин "катализатор" относится к одному или более соединениям, которое(ые) катализирует(ют) реакцию мономеров и/или промежуточного соединения с образованием полимера.

Термин "наночастица" относится к частицам, имеющим, по меньшей мере, один размер (d), составляющий ≤ 500 нм.

"мас.%" относится к массе компонента или ингредиента относительно общей массы сухой композиции, т.е. к проценту по массе. Например, дозированная форма, содержащая 40 мас.% соединения (1), которая весит 1000 мг, содержит 400 мг соединения (1).

Термин "кумулятивный % высвобождения примененного индикатора (или реагента для добычи нефти)" относится к общему количеству, выраженному в процентах относительно исходного количества индикатора (или реагента для добычи нефти), которое было подвергнуто высвобождению из композиции за заданный период времени в конкретных условиях испытания.

Реагенты для добычи нефти.

В каждой из описанных в данном документе композиций по меньшей мере один реагент для добычи нефти присутствует внутри ядра или микроматрицы микрокапсул. Реагент для добычи нефти представляет собой индикатор или агент для обработки скважины. Предпочтительно, реагент для добычи нефти представляет собой индикатор, ингибитор коррозии или биоцид. Более одного реагента для добычи нефти может быть внедрено в ядро или микроматрицу композиции. В том случае, когда в ядро или микроматрицу композиции внедряют один или более реагентов для добычи нефти, один или более реагентов для добычи нефти могут быть смешаны или могут присутствовать в ядре или микроматрице в дискретных структурах, как, например, в структуре мультиядра. В том случае, когда ядро или микроматрица содержит два или более реагентов для добычи нефти, все реагенты для добычи нефти могут быть маслорастворимыми или водорастворимыми, или соединения могут составлять смесь водорастворимых и маслорастворимых соединений. В том случае, когда ядро или микроматрица содержит два или более реагентов для добычи нефти, одно или более соединений могут распределяться между маслом и водой, или могут распределяться между флюидом и газом в резервуаре залежи нефти/газа. Один или более реагентов для добычи нефти также может(гут) присутствовать в одной или более оболочках, охватывающих ядро. В том случае, когда два или более реагентов для добычи нефти присутствуют в композиции, все эти реагенты для добычи нефти могут представлять собой маслорастворимые реагенты для добычи нефти, все эти реагенты для добычи нефти могут представлять собой водорастворимые реагенты для добычи

нефти, или реагенты для добычи нефти могут составлять смесь маслорастворимых реагентов для добычи нефти и водорастворимых реагентов для добычи нефти. В том случае, когда два или более реагентов для добычи нефти присутствуют в композиции, по меньшей мере один из реагентов для добычи нефти находится в пределах ядра или микроматрицы.

Реагенты для добычи нефти не связаны химически и не прикреплены к любым другим компонентам композиции и не вступают в реакцию с ними.

Реагенты для добычи нефти могут представлять собой твердые вещества, жидкости или газы при температуре, при которой химические вещества должны высвободиться. Одним из преимуществ использования композиций и изделий, описанных в данном документе, является то, что газообразные, жидкие и/или твердые реагенты для добычи нефти могут быть внедрены в композиции или изделия, описанные в данном документе, и затем доставлены в целевой(ую) углеводородный резервуар или скважину, где они медленно высвобождаются в флюиды (жидкость или газ) в резервуаре залежи нефти/газа или скважине.

Твердые реагенты для добычи нефти могут быть предварительно обработаны с тем, чтобы иметь желательный(ое) диапазон или распределение размеров частиц, с применением размалывания или дробления. Реагенты для добычи нефти могут быть использованы как таковые или смешаны с неполимерными соединениями. Реагенты для добычи нефти либо как таковые, либо в виде смесей могут образовывать ядра, субъядра или мультіядра в микрокапсуле. Реагенты для добычи нефти также могут существовать в форме молекул, по отдельности распределенные в микроматрице или оболочке в микрокапсуле. Неполимерные соединения, которые могут быть смешаны с реагентами для добычи нефти, включают растворители или воски, но не ограничиваются этим. Примерами растворителей являются толуол, ксилол, циклогексан, касторовое масло и так далее. Примерами восков являются цетилпальмитат и касторовое масло.

Индикаторы.

Любое химическое соединение может быть использовано в качестве индикатора в рамках настоящего изобретения, если оно может быть обнаружено в одном или более флюидах в пределах резервуара залежи нефти/газа, и оно не сталкивается и не взаимодействует нежелательным образом с другими материалами, присутствующими в нефтяной скважине на используемых уровнях. Предпочтительно, до добавления индикатора в скважину индикатор не присутствует на измеряемом уровне в пластовых флюидах из скважины, которая должна быть испытана. Это означает, что уровни фона индикатора должны быть меньше предела обнаружения. Также предпочтительно, что индикатор можно измерять на уровнях, достаточно низких для обеспечения его экономичного применения. Хотя верхние пределы для концентрации индикатора в пластовом флюиде могут составлять вплоть до приблизительно 10000 частей на миллион, по разным причинам, таким как экономические, токсикологические, вызывающие неприемлемые взаимодействия с другими материалами, присутствующими в нефтяной скважине, и так далее, индикаторы можно обнаруживать в диапазоне от приблизительно 1 части на квадриллион до приблизительно 500 частей на миллион в флюиде, подлежащем анализу. Предпочтительно индикаторы можно обнаруживать в диапазоне от 1 части на триллион до приблизительно 50 частей на миллион. Более предпочтительно индикаторы можно обнаруживать в диапазоне от 5 частей на триллион до приблизительно 10 частей на миллион. Предпочтительно индикатор не является радиоактивным индикатором.

Индикаторы могут представлять собой твердые вещества, жидкости или газы при комнатной температуре и могут высвободиться либо в жидкость, либо в газ внутри углеводородного резервуара.

Индикаторы могут присутствовать в композициях в количестве от приблизительно 0,5% до приблизительно 80 мас.% относительно общей композиции, предпочтительно от приблизительно 2% до приблизительно 65 мас.% относительно общей композиции, более предпочтительно от приблизительно 5% до приблизительно 50 мас.% относительно общей композиции. Количество индикатора, присутствующего в композициях, может быть рассчитано на основе профиля элюирования и ожидаемой концентрации в пластовом флюиде, в который будет перемещаться индикатор при элюировании из композиций. Концентрации индикатора в элюенте могут составлять по меньшей мере приблизительно 1 часть на квадриллион и предпочтительно могут находиться на уровне концентрации, меньшем или равном 10000 частей на миллион. Предпочтительно концентрация индикатора в элюенте составляет от приблизительно 100 частей на триллион до приблизительно 100 частей на миллион.

Маслорастворимые индикаторы.

Индикаторы, используемые для прослеживания движения маслорастворимых материалов, как правило, имеют низкую растворимость в воде и высокие (>1000) коэффициенты распределения в двух фазах: органическая фаза/водная фаза. Использовали несколько семейств таких соединений. Иллюстративными примерами подходящих соединений-индикаторов по настоящему изобретению являются органические соединения, выбранные из углеводородов и галогенированных углеводородов. Смеси этих соединений также могут быть использованы, хотя предпочтительны отдельно взятые соединения. Соединение индикатора предпочтительно может представлять собой галогенированное ароматическое соединение, полициклическое ароматическое соединение, гетероциклическое ароматическое соединение, ароматический кетон, циклоалкан, или алифатическое соединение, где соединение включает по меньшей мере один галоген, выбранный из группы, состоящей из Br, Cl, F и I. Подходящие индикаторы включают 4-

йодтолуол, 1,4-дибромбензол, 1-хлор-4-йодбензол, 5-йод-мета-ксилол, 4-йод-орто-ксилол, 3,5-дибромтолуол, 1,4-дийодбензол, 1,2-дийодбензол, 2,4-диброммезитилен, 2,4,6-трибромтолуол, 1-йоднафталин, 2-йодбифенил, 9-бромфенантрен, 2-бромнафталин, бромциклогексан, 1,2-дихлорбензол, 1,3-дихлорбензол, 1,4-дихлорбензол, 1-бромдодекан, бромоктан, 1-бром-4-хлорбензол, бромбензол, 1,2,3-трихлорбензол, 4-хлорбензилхлорид, 1-бром-4-фторбензол, перфторметилциклопентан (PMCP), перфторметилциклогексан (PMCH), перфтордиметилциклобутан (PDMCB), мета-перфтордиметилциклогексан (мета-PDMCH), орто-перфтордиметилциклогексан (орто-PDMCH), пара-перфтордиметилциклогексан (пара-PDMCH), перфтортриметилциклогексан (PTMCH), перфторэтилциклогексан (PECH) и перфторизопропилциклогексан (IPRCH), но не ограничиваются этим.

Маслорастворимые индикаторы также могут представлять собой диспергируемые в масле наночастицы, которые могут быть обнаружены аналитическими методами, такими как методы светопоглощения и испускания (например, раман-, УФ-, ИК- и флуоресцентная спектроскопия) или электрохимические способы.

Водорастворимые индикаторы.

Водорастворимые индикаторы могут быть использованы для прослеживания движения добываемых флюидов, содержащих воду. Группы соединений, которые обычно описываются в данной области в качестве красителей, пигментов и окрашивающих веществ, могут быть использованы. Эти соединения зачастую являются видимыми невооруженным глазом либо в окружающем свете, либо в ультрафиолетовом свете. Подходящие индикаторы, полезные в настоящем изобретении, включают, но не ограничиваются индикаторами, выбранными из группы, состоящей из: акридинового оранжевого; натриевой соли 2-антраценсульфоновой кислоты; антразолового зеленого IVA (солюбилизованного кубового красителя); динатриевой соли батофенантролиндисульфоновой кислоты; amino-2,5-бензол-дисульфоновой кислоты; 2-(4-аминофенил)-6-метилбензотиазола; бриллиантового кислого желтого 8G (Lissamine Yellow FF, Acid Yellow 7); целестинового голубого; кпезилацетата фиолетового; 1-изомера дибензофурансульфоновой кислоты; 2-изомера дибензофурансульфоновой кислоты; 1-этилхинальдиний-йодида; флюоресцеина; натриевой соли (кислотный желтый 73, Uranine); Keyfluor Белого ST (Flu. Bright. 28); Keyfluor белого CN; лейкофора BSB (Leucophor AP, Flu. Bright. 230); лейкофора BMB (Leucophor U, Flu. Bright. 290); люцигенина (бис-N-метилакридиний-нитрата); моно-, ди-, или три-сульфированных нафталинов, включая, но не ограничиваясь: динатриевой солью 1,5-нафталиндисульфоновой кислоты (гидрат) (гидрат 1,5-NDSA); 2-амино-1-нафталинсульфоновой кислотой; 5-амино-2-нафталинсульфоновой кислотой; 4-амино-3-гидрокси-1-нафталинсульфоновой кислотой; 6-амино-4-гидрокси-2-нафталинсульфоновой кислотой; калиевой солью 7-амино-1,3-нафталиндисульфоновой кислоты; 4-амино-5-гидрокси-2,7-нафталиндисульфоновой кислотой; 5-диметиламино-1-нафталинсульфоновой кислотой; 1-амино-4-нафталинсульфоновой кислотой; 1-амино-7-нафталинсульфоновой кислотой; и дикалиевой солью 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты; 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты; Phorwite CL (Flu. Bright. 191); Phorwite BKL (Flu. Bright. 200); Phorwite BCH 766; Pylaklor белого S-15A; тетранатриевой соли 1,3,6,8-пирентетрасульфоновой кислоты; пиранина, тринатриевой соли (8-гидроксид-1,3,6-пирентрисульфоновой кислоты); хиолина; Rhodalux; Родамина WT; сафранина O; Sandoz CW (Flu. Bright. 235); Sandoz CD (Flu. Bright. 220); Sandoz TH-40; сульфородамина B (Acid Red 52); тинопала 5BM GX; тинопала DCS; тинопала CBS X; тинопала RBS 200; титанового желтого (Thiazole Yellow G) и любых существующих их аммониевых, калиевых и натриевых солей. Предпочтительными флуоресцентными индикаторами являются тетранатриевая соль 1,3,6,8-пирентетрасульфоновой кислоты и динатриевая соль 1,5-нафталиндисульфоновой кислоты (гидрат).

Водорастворимые индикаторы также могут представлять собой диспергируемые в воде наночастицы, которые могут быть обнаружены аналитическими методами, такими как методы светопоглощения и испускания (например, раман-, УФ-, ИК- и флуоресцентная спектроскопия) или электрохимические способы.

Предпочтительно химические индикаторы, полезные в настоящем изобретении, включают галогенированные бензойные кислоты, соли и соединения, полученные из кислоты так, что они гидролизуются с образованием кислот, или их солей, в резервуаре залежи нефти/газа, включая 2-фторбензойную кислоту; 3-фторбензойную кислоту; 4-фторбензойную кислоту; 3,5-дифторбензойную кислоту; 3,4-дифторбензойную кислоту; 2,6-дифторбензойную кислоту; 2,5-дифторбензойную кислоту; 2,3-дифторбензойную кислоту; 2,4-дифторбензойную кислоту; пентафторбензойную кислоту; 2,3,4,5-тетрафторбензойную кислоту; 4-(трифторметил)бензойную кислоту; 2-(трифторметил)бензойную кислоту; 3-(трифторметил)бензойную кислоту; 3,4,5-трифторбензойную кислоту; 2,4,5-трифторбензойную кислоту; 2,3,4-трифторбензойную кислоту; 2,3,5-трифторбензойную кислоту; 2,3,6-трифторбензойную кислоту; 2,4,6-трифторбензойную кислоту и их бромированные, хлорированные и йодированные аналоги, но не ограничиваются этим. В том случае, когда в молекуле бензойной кислоты присутствует более одного атома галогена, галогены могут быть одинаковыми или различными. Предпочтительно, соли галогенированных бензойных кислот представляют собой натриевые соли или калиевые соли.

Агенты для обработки скважины.

Многочисленные типы агентов для обработки скважины известны в данной области. Агенты для обработки скважины используют для ингибирования, регулирования, предотвращения или улучшения

различных условий, которые могут влиять на резервуар залежи нефти/газа и на добычу нефти и/или газа из резервуара залежи нефти/газа. Агенты для обработки скважины, как правило, описываются по семействам с учетом функции, которую они осуществляют, как, например, ингибиторы образования солевых отложений, диспергенты и ингибиторы асфальтенов, кислотные реагенты для интенсификации добычи нефти, агенты для предотвращения пескопроявления, нафтеновые и другие карбоксилатные средства, предохраняющие нефтепродукты от порчи, антикоррозионные агенты, агенты для регулирования образования газового гидрата, агенты для регулирования образования воска (парафинового воска), деэмульгаторы, агенты, регулирующие пенообразование, флокулянты, биоциды, поглотители сероводорода, поглотители растворенного кислорода, антитурбулентные присадки для снижения сопротивляемости нефти (DRA's), реагенты для проведения проверки герметичности трубных соединений (для гидроиспытания) и вспениватели для сушки газовой скважины. Во многих случаях было бы полезно, если бы агенты для обработки скважины могли медленно высвобождаться с течением времени, тем самым содействуя поддержанию эффективной концентрации агента для обработки скважины в скважине или резервуаре залежи нефти/газа. Различные типы агентов для обработки скважины описаны в работе Malcolm A. Kelland in *Production Chemicals for the Oil and Gas Industry*, Second Edition Hardcover, 16 Apr 2014.

Биоциды включают окисляющие биоциды; неокисляющие органические биоциды, такие как альдегиды, четвертичные фосфониевые соединения, четвертичные аммониевые соединения, катионные полимеры, органические бромиды, метронидазол, изотиазолоны (или изотиазолиноны) и тионы, органические тиоцианаты, фенольные соединения, алкиламины, диамины и триамины, дитиокарбаматы, 2-децилтиолэтанамин и гидрохлоридные соли, производные триазины, и оксазолидины; и биостаты (контрольные "биоциды" или метаболические ингибиторы), такие как антрахинон, нитраты и нитриты. Конкретные примеры биоцидов включают акролеин, бронопол, 2,2-дибром-3-нитрилопропионамид, формальдегид, глутаральдегид, тетрагидрокси-метил-фосфоний-сульфат (THPS), $[NR_1R_2R_3R_4]^+Cl^-$ (где R_1 =алкил (C_{14} - C_{18}), и R_2 , R_3 , и R_4 =метил или бензил, или R_1 и R_2 =алкил (C_{10}), и R_3 и R_4 =метил), дибромнитрилопропионамид (DBNPA), дазомет (MITC), трибутил-тетрадецил-фосфоний-хлорид (TTPC), галогенированные окислители, дитиокарбамат, метилен-бистиоцианат (MBT), четвертичное аммониевое соединение дидецилдиметиламмонийхлорид, метилбензилкокоат, кокодиамин-диацетат, кокодиамин и диоксид хлора.

Ингибиторы образования солевых отложений включают полифосфонаты, сложные эфиры фосфорной кислоты, неполимерные фосфонаты и аминфосфонаты, полифосфонаты, фосфинополимеры и полифосфинаты, поликарбоксилаты, биоразлагаемые поликарбоксилаты и полисульфонаты. Приводимые в качестве примера анионные ингибиторы образования солевых отложений включают сильнокислотные вещества, такие как фосфовая кислота, фосфорная кислота или фосфористая кислота, сложные эфиры фосфорной кислоты, фосфонат/фосфоновые кислоты, различные аминополикарбоновые кислоты, хелатирующие агенты и полимерные ингибиторы и их соли. Включаются органофосфонаты, органофосфаты и сложные эфиры фосфорной кислоты, а также их соответствующие кислоты и соли. Ингибиторы образования солевых отложений типа фосфонат/фосфоновых кислот зачастую предпочтительны в свете их эффективности регулирования образования солевых отложений при относительно низкой концентрации. Полимерные ингибиторы образования солевых отложений, такие как полиакриламиды, соли сополимера акриламида-метилпропансульфонат/акриловая кислота (AMPS/AA), фосфинированный малеиновый сополимер (PHOS/MA) или натриевая соль терполимеров полималеиновая кислота/акриловая кислота/акриламида-метилпропансульфонат (PMA/AMPS), также являются эффективными ингибиторами образования солевых отложений. Натриевые соли предпочтительны.

Диспергенты и ингибиторы асфальтенов включают низкомолекулярные неполимерные диспергенты асфальтенов, такие как низкополярные неполимерные ароматические амфифильные вещества, диспергенты асфальтенов на основе неполимерных поверхностно-активных веществ на основе сульфоновой кислоты, диспергенты асфальтенов на основе неполимерных поверхностно-активных веществ с кислотными концевыми группами, диспергенты асфальтенов на основе амидных и имидных неполимерных поверхностно-активных веществ, и алкилфенолы и родственные диспергенты асфальтенов; и олигомерные (смолистые) и полимерные диспергенты асфальтенов, такие как олигомеры на основе алкилфенолальдегидной смолы, диспергенты асфальтенов на основе сложного полиэфира и полиамид/имида и растворители асфальтенов. Приводимые в качестве примера реагенты для обработки асфальтенов включают гомополимеры и сополимеры сложных эфиров жирных кислот (такие как полимеры и сополимеры жирных сложных эфиров акриловой и метакриловой кислот) и сорбитмоноолеат, но не ограничиваются этим.

Кислотные реагенты для интенсификации добычи нефти включают ингибиторы коррозии для кислотной обработки скважины или пласта, ингибиторы коррозии на основе азота, кислородсодержащие ингибиторы коррозии, включая ингибиторы коррозии с ненасыщенными связями, ингибиторы коррозии, содержащие серу, агенты, регулирующие содержание ионов, гидрофилизаторы (агенты, регулирующие смачиваемость), гидрофобизаторы, слабые органические кислоты, фторированные агенты для кислотной обработки рыхлого песчаника, кислоты, содержащие буферный раствор, загущенные или вязкие кислоты, пенокислоты, чувствительные к изменению температуры кислотообразующие реагенты и ферменты и кислотные эмульсии.

Агенты для предотвращения пескопроявления включают смолы и органосиланы.

Агенты, предохраняющие нефтепродукты от порчи (подводные сооружения от биологического обрастания), включают нафтенатные и другие карбоксилатные средства, предохраняющие нефтепродукты от порчи (подводные сооружения от биологического обрастания).

Антикоррозионные агенты включают пленкообразующие ингибиторы коррозии (FFCI's), такие как сложные эфиры фосфорной кислоты, аминные соли поликарбоновых кислот, четвертичные аммониевые и иминиевые соли и цвиттер-ионные соединения, амидоимины и имидазолины, амиды, полигидрокси- и этоксилированные амины/амиды, азотсодержащие гетероциклические соединения, серусодержащие соединения и полиаминокислоты. Приводимые в качестве примера ингибиторы коррозии включают жирные имидазолины, алкилпиридины, алкилпиридиновые четвертичные соединения, жирные аминные четвертичные соединения и фосфатные соли жирных имидазолинов, но не ограничиваются этим.

Агенты для регулирования образования газового гидрата включают термодинамические ингибиторы гидратов (THI's); кинетические ингибиторы гидратов (KHI's), такие как полимеры KHI, содержащих виниллактамные звенья, KHI's на основе гиперразветвленного поли(сложный эфир)амида, полимеры KHI на основе пироглутамата и KHI's на основе полидиалкилметакриламида; средства, препятствующие образованию агломератов, (AA's), такие как эмульсионные AA's для трубопроводов, гидратофильные AA's для трубопроводов, природные поверхностно-активные вещества и незакупоривающие масла, AA's для газовой скважины и агенты для удаления газогидратных пробок. Приводимые в качестве примера агенты для регулирования образования газового гидрата включают полимеры и гомополимеры и сополимеры винилпирролидина, винилкапролактама и ингибиторы образования гидратов на основе аминов, такие как полимеры, гомополимеры и сополимеры, раскрытые в публикациях патентов США № 2006/0223713 и 2009/0325823, обе из которых включены в данный документ посредством ссылки, но не ограничиваются этим.

Агенты для борьбы с отложениями воска (парафинового воска) включают растворители воска, наборы для термохимических методов борьбы с отложениями воска, химические агенты для предотвращения отложения воска, такие как ингибиторы отложения воска, полимеры и сополимеры этилена, гребенчатые полимеры (полимеры метакрилового сложного эфира и малеиновые сополимеры), диспергаторы восков и агенты, улучшающие динамические характеристики потока полярной сырой фракции. Приводимые в качестве примера ингибиторы отложения парафинов, полезные для осуществления на практике настоящего изобретения, включают сополимеры этилен/винилацетат, акрилаты (такие как полиакрилатные сложные эфиры и метакрилатные сложные эфиры жирных спиртов), и олефин/малеиновые сложные эфиры, но не ограничиваются этим.

Дезэмульгаторы включают полиалкоксилатные блок-сополимеры и производные сложных эфиров, алкоксилаты алкилфенолальдегидных смол, полиалкоксилаты полиолов или глицидиловых простых эфиров, полиаминполиалкоксилаты и связанные с ними катионные полимеры, производные полиуретанов (карбаматов) и полиалкоксилатов, гиперразветвленные полимеры, виниловые полимеры, полисиликоны, дезэмульгаторы двойного назначения и биоразлагаемые дезэмульгаторы. Приводимые в качестве примера дезэмульгирующие агенты включают конденсационные полимеры алкиленоксидов и гликолей, такие как этиленоксидные и пропиленоксидные конденсационные полимеры ди-пропиленгликоля, а также триметилпропана; и алкил-замещенные фенолформальдегидные смолы, диэпоксиды бисфенила, и сложные эфиры и сложные диэфиры таких ди-функциональных продуктов, но не ограничиваются этим. Предпочтительными неионными дезэмульгаторами являются оксиалкилированные фенолформальдегидные смолы, оксиалкилированные амины и полиамины, диэпоксидированные оксиалкилированные простые полиэфиры и так далее. Подходящие дезэмульгаторы типа масло-в-воде включают четвертичный поли(триэтаноламинметилхлорид), кислый меламинавый коллоид, аминометилованный полиакриламид и так далее.

Агенты, регулирующие пенообразование, включают пеногасители и противопенные присадки, такие как силиконы и фторсиликоны, и полигликоли. Приводимые в качестве примера вспенивающие агенты включают оксиалкилированные сульфаты или этоксилированные сульфаты спиртов или их смеси, но не ограничиваются этим.

Флоккулянты включают катионные полимеры, такие как диалкилдиметиламмонийхлорид-содержащие полимеры, катионные полимеры на основе акриламида или акрилата; экологически безопасные катионные полимерные флокулянты; дитиокарбаматы; анионные полимеры и амфотерные полимеры.

Поглотители сероводорода включают нерегенерируемые поглотители H_2S , такие как твердые поглотители, окисляющие химические вещества, альдегиды, продукты реакции альдегидов и аминов, такие как триазины, и карбоксилаты и хелаты металлов.

Поглотители кислорода включают дитионитовые соли, гидразиновые и гуанидиновые соли, гидроксиламины и оксими, активированные альдегиды и полигидроксильные соединения, агенты каталитического гидрирования, ферменты, реагенты на основе сульфидированного железа, бисульфитные, метабисульфитные и сульфатные соли. Приводимые в качестве примера поглотители кислорода включают триазины, малеимиды, формальдегиды, амины, карбоксамиды, алкилкарбоксил-азосоединения, куминпероксидные соединения, морфолино- и аминопроизводные, производные морфолина и пиперазина,

аминоксиды, алканол амины, алифатические и ароматические полиамины.

Антитурбулентные присадки для снижения сопротивляемости нефти (DRA's) включают маслорастворимые DRA's, такие как полиалкиленовые (полиолефиновые) DRA's и DRA's на основе полиметакрилатного сложного эфира, и водорастворимые DRA's, такие как полисахариды и производные, полиэтиленоксидные DRA's, DRA's на основе акриламида и водорастворимые поверхностно-активные DRA's. Приводимые в качестве примера поверхностно-активные вещества включают катионные, амфотерные, анионные и неионные поверхностно-активные вещества. Катионные поверхностно-активные вещества включают поверхностно-активные вещества, содержащие четвертичный аммониевый остаток (такой как линейный четвертичный амин, четвертичный бензиламин или четвертичный галогенид аммония), четвертичный сульфониевый остаток или четвертичный фосфониевый остаток или их смеси. Подходящими поверхностно-активными веществами, содержащими четвертичную группу, являются четвертичный галогенид аммония или четвертичный амин, как, например, четвертичный хлорид аммония или четвертичный бромид аммония. Амфотерные поверхностно-активные вещества включают глицилаты, амфоацетаты, пропионаты, бетаины и их смеси. Катионное или амфотерное поверхностно-активное вещество может иметь гидрофобный хвост (который может быть насыщенным или ненасыщенным), такой как C₁₂-C₁₈-углеродная цепь. Кроме того, гидрофобный хвост может быть получен из природного масла из растений, такого как одно или несколько масел из кокосового масла, рапсового масла и пальмового масла. Предпочтительными поверхностно-активными веществами являются N,N,N-триметил-1-октадекааммонийхлорид, N,N,N-триметил-1-гексадекааммонийхлорид и N,N,N-триметил-1-(соевое масло)аммонийхлорид и их смеси. Подходящими анионными поверхностно-активными веществами являются сульфонаты (типа ксилосульфоната натрия и нафталинсульфоната натрия), фосфонаты, этоксисульфаты и их смеси.

Реагенты для проведения проверки герметичности трубных соединений (для гидроиспытания) включают биоциды, поглотители кислорода, ингибиторы коррозии, красители и экологически безопасные агенты.

Также могут быть использованы вспениватели для сушки газовой скважины.

Микрокапсулянт.

Микрокапсулянт может включать в себя любой известный полимерный материал, который может составлять основную часть оболочки или микроматрицы, используемой для микрокапсулирования реагента для добычи нефти. Примеры таких материалов включают меламина-формальдегидную, мочевино-формальдегидную, фенолформальдегидную смолу, меламина-фенолформальдегидную смолу, фуран-формальдегидную смолу, эпоксидную смолу, этиленвинилацетатный сополимер, полипропиленполиэтиленовый сополимер, полиакрилаты, сложные полиэфиры, полиуретан, полиамиды, простые полиэфиры, полиимиды, полиэфирэфиркетоны, полиолефины, полистирол и функционализированный полистирол, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, целлюлозу и производные целлюлозы, крахмал и производные крахмала, полисилоксаны, и их смеси, но не ограничиваются этим.

Материалы, используемые для получения оболочки или микроматрицы, также могут включать неорганические материалы, такие как диоксид кремния, карбонат кальция или неорганические полимеры, такие как полифосфазены. Материалы, используемые для получения оболочки или микроматрицы, могут представлять собой органические/неорганические гибридные материалы, такие как гибридные диоксид кремния/полиамидные материалы.

В дополнение к составляющим оболочку или микроматрицу полимерам и неорганическим материалам, микрокапсулянты могут дополнительно включать в себя эмульгаторы и/или стабилизаторы.

Эмульгатор представляет собой поверхностно-активное вещество, которое, в случае присутствия в небольших количествах, облегчает образование эмульсии, или улучшает ее коллоидную стабильность в результате снижения либо скорости агрегации или скорости коалесценции, либо и того и другого одновременно. [IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A.D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.] Эмульгаторы могут быть катионными, анионными и неионными. Они могут быть или низкомолекулярными, или полимерными. Примеры поверхностно-активных веществ включают моно- и диглицериды уксусной кислоты, лимонной кислоты, молочной кислоты, жирных кислот, моноглицериды, лецитины, сложные эфиры сорбита и жирных кислот, полиоксиэтиленовые сложные эфиры сорбита, натрия лаурилсульфат, натрия лауретсульфат, натрия додецилбензолсульфонат, додецил-триметил-аммония бромид, гексидецил-триметил-аммония бромид и так далее.

Стабилизаторы представляют собой вещества, которые добавляют в систему, такую как эмульсия, с тем чтобы предотвратить или замедлить изменение в этой системе. Некоторые соединения могут действовать и в качестве эмульгаторов и в качестве стабилизаторов, и многие стабилизаторы являются полимерными. Примеры стабилизаторов включают: гомо- и сополимеры, содержащие поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, полиакриловую кислоту, натрия карбоксиметилцеллюлозу, гидроксиметилцеллюлозу, гидроксипропилцеллюлозу, производные крахмала, сополимеры малеинового ангидрида, такие как сополимер этилена и малеинового ангидрида, сополимеры стирола и малеинового ангидрида, сополимер винилацетата и малеинового ангидрида, сополимер винилового простого эфира и малеинового

ангидрида, сополимер метилвинилового простого эфира и малеинового ангидрида, сополимер октадецилвинилового простого эфира и малеинового ангидрида, сополимер этилена и винилацетата, сополимер на основе полиакриловой кислоты, сополимер на основе поливинилпирролидона, сополимер на основе полиакрилата, полиакриламид, сополимер на основе полиакриламида и их смеси. Также могут быть использованы стабилизаторы, известные как стабилизаторы Пикеринга, которые содержат органические или неорганические нано- или микрочастицы.

Предпочтительно, полимерный микрокапсулянт представляет собой меламина-формальдегидную, мочевино-формальдегидную, фенолформальдегидную смолу, меламина-фенолформальдегидную смолу, фуранформальдегидную смолу, эпоксидную смолу, полисилоксан, полиакрилат, сложный полиэфир, полиуретан, полиамид, простой полиэфир, полиимид, полиолефин, сополимеры полипропилена и полиэтилена, полистирол, функционализированные производные полистирола, желатин, производное желатина, целлюлозу, производное целлюлозы, крахмал или производное крахмала, поливиниловый спирт, этиленвинилацетатный сополимер, сополимер этилена и малеинового ангидрида, сополимеры стирола и малеинового ангидрида, сополимер винилацетата и малеинового ангидрида, сополимер винилового простого эфира и малеинового ангидрида, сополимер метилвинилового простого эфира и малеинового ангидрида, сополимер октадецилвинилового простого эфира и малеинового ангидрида, полиакриламид, полиакриловую кислоту, поливинилпирролидон, сополимер на основе поливинилпирролидона, сополимер на основе полиакрилата, полиакриламид, сополимер на основе полиакриламида и их смеси. Более предпочтительно, микрокапсулянт включает в себя виниловый сложный эфир, эпоксидную смолу, полиуретан, сшитый полистирольный сополимер, сшитый полиакрилат, меламина-формальдегидную смолу, мочевино-формальдегидную смолу или фенолформальдегидную смолу.

Блочный полимер.

Блочный полимер относится к одному или более полимерам, который(ые) может(гут) быть(ут) скомбинирован(ы) со множеством микрокапсул, каждая из которых содержит один или более реагентов для добычи нефти, или может(гут) быть(ут) скомбинирован(ы) с композициями, содержащими микрокапсулы, с получением конечного продукта в форме твердого вещества, имеющего форму, такую как пленка, полоска, гранула и так далее.

Блочные полимеры могут представлять собой любой твердый или образующий твердое вещество (формирующийся в твердой фазе) полимер, предпочтительно термоотверждающийся полимер, термопластичный полимер или их смесь. Смеси могут представлять собой смесь термоотверждающегося полимера с одним или более термоотверждающимися полимерами, смесь термопластичного полимера с одним или более термопластичными полимерами или смесь одного или более термопластичных полимеров с одним или более термоотверждающимися полимерами. Термоотверждающиеся полимеры могут включать в себя эпоксидную смолу, сложный полиэфир, полиуретан, акриловый полимер, фенолформальдегидную смолу, меламина-формальдегидную смолу или фуранформальдегидную смолу и так далее. Термопластичные полимеры могут включать в себя полипропилен (изотактический или синдиотактический), полиэтилен, термопластичный полиуретан, простой полиэфир, сложный полиэфир (такой как полиэтилентерефталат, полибутилентерефталат), поливинилдифторэтилен, полиамид, акриловый полимер, полиимид, полиэфирэфиркетон, целлюлозу, производное целлюлозы или крахмал и их смеси. Предпочтительно, блочный полимер включает в себя полиэтилен, полипропилен, полиакрилат, алифатический полиамид (такой как нейлон-6, нейлон-12), полиуретан, виниловый сложный эфир, эпоксидную смолу или полибутилен-терефталат.

Существующие серийно выпускаемые полимеры могут быть использованы в качестве блочных полимеров. Блочный полимер также может быть получен полимеризацией и/или сшивкой мономеров, олигомеров или форполимеров с применением способов, описанных ниже.

Добавки.

Добавки могут быть использованы в комбинации с блочными полимерами для внедрения микрокапсул и получения композиций и изделий. Добавки включают адгезивные агенты и улучшающие свойства агенты.

Адгезивные агенты могут представлять собой любой материал, совместимый с блочным полимером, в который могут быть внедрены микрокапсулы, который обеспечивает добавочную или улучшенную адгезию между двумя различными материалами. Примеры включают неорганические добавки, такие как коллоидальный диоксид кремния и осажденный карбонат кальция, и сополимеры, такие как сополимеры этилена и метакрилата, сополимеры этилена и малеинового ангидрида, окисленный полиэтилен, окисленный полипропилен, сополимер акрилата и стирола, сополимер этилена и акрилата, сополимер пропилена и акрилата, сополимеры пропилена и метакрилата, пропилен-этиленоксидные сополимеры, и акрилонитрил-бутадиен-стирольные сополимеры.

Улучшающие свойства агенты представляют собой добавки, добавляемые к блочным полимерам для улучшения свойств, таких как механическая прочность, антиабразивность, термическая стабильность, конечных композиций и изделий. Добавки, действующие в качестве улучшающих свойства агентов, включают наполнители/разбавители, добавки, повышающие ударную прочность, пластификаторы, добавки, снижающие или снимающие статические заряды, светостабилизаторы, теплостабилизаторы,

антиоксиданты, противомикробные добавки/биостабилизирующие добавки, раздувающие агенты, добавки, придающие огнеупорные свойства, пигменты, модификаторы ударной прочности, смазочные добавки, технологические вспомогательные добавки и армирующие агенты, но не ограничиваются этим.

Один тип предпочтительных добавок представляет собой неорганические наночастицы, такие как коллоидальный диоксид кремния, наночастицы оксида алюминия, наноглина, как, например, нанобентонит, и осажденный карбонат кальция. Другие типы предпочтительных добавок представляют собой углеродные нанотрубки и углеродные волокна. Добавка может быть выбрана из группы, состоящей из осажденного карбоната, углеродной нанотрубки, коллоидального диоксида кремния, углеродного волокна, или обеспечивающей или улучшающей совместимость материалов полимерной добавки, выбранной из группы, состоящей из этилен-акрилатного сополимера, этилен-метакрилатного сополимера, сополимеров этилена и малеинового ангидрида, пропилен-акрилатного сополимера, пропилен-метакрилатных сополимеров, окисленного полипропилена, окисленного полиэтилена, окисленных пропилен-этиленовых сополимеров, стирол-акрилатных сополимеров и акрилонитрил-бутадиен-стирольных сополимеров.

Композиции.

Композиции и изделия, описанные в данном документе, основаны на смеси блочного полимера с микрокапсулами, инкапсулирующими по меньшей мере один реагент для добычи нефти. Композиция содержит: (а) микрокапсулы, содержащие реагент для добычи нефти и микрокапсулянт, где микрокапсулы имеют наружную поверхность, и реагент для добычи нефти содержится внутри микрокапсул, и (b) блочный полимер, где микрокапсулы внедрены в блочный полимер. Микрокапсулы могут содержать: (а) ядро, включающее в себя реагент для добычи нефти, и первую оболочку, содержащую микрокапсулянт, примыкающую непосредственно к ядру, или (b) матрицу, содержащую реагент для добычи нефти, захваченный в пределах микроматрицы, содержащей микрокапсулянт.

Микрокапсулы.

Микрокапсулы могут включать по меньшей мере одну из следующих структур:

(а) структуру ядро-оболочка, включающую в себя: (i) ядро, содержащее по меньшей мере один реагент для добычи нефти, и (ii) оболочку, содержащую полимерный микрокапсулянт;

(b) структуру ядро-мультиоболочка, включающую в себя: (i) ядро, содержащее по меньшей мере один реагент для добычи нефти, (ii) первую оболочку, содержащую полимерный микрокапсулянт, прилегающую непосредственно к ядру; и (iii) одну или более дополнительных оболочек, расположенную(ых) поверх первой оболочки, где каждая дополнительная оболочка содержит полимерный микрокапсулянт, который отличается от полимерного микрокапсулянта в соседней оболочке;

(с) структуру мультиядро-оболочка, включающую в себя: (i) ядро, содержащее множество субъядер, где каждое субъядро содержит по меньшей мере один реагент для добычи нефти, и необязательно имеет оболочку, по меньшей мере, частично покрывающую каждое из субъядер, и субъядра диспергированы в неполимерном соединении, и (ii) оболочку, содержащую полимерный микрокапсулянт;

(d) структуру микроматрица, включающую в себя ядро, содержащее по меньшей мере один реагент для добычи нефти, заключенного (захваченного) в пределах микроматрицы, содержащей полимерный микрокапсулянт;

(е) структуру микроматрица с оболочкой, включающую в себя: (i) ядро, содержащее по меньшей мере один реагент для добычи нефти, заключенного в пределах микроматрицы, содержащей полимерный микрокапсулянт; и (ii) оболочку, содержащую полимерный микрокапсулянт;

(f) структуру мультиядро-микроматрица с оболочкой, включающую в себя: (i) микроматрицу, содержащую множество субъядер, где каждое субъядро содержит по меньшей мере один реагент для добычи нефти и субъядра заключены в пределах микроматрицы, и (ii) оболочку, содержащую полимерный микрокапсулянт.

Фиг. 1А отражает структуру ядро-оболочка (1), включающую в себя: (i) ядро (2), содержащее по меньшей мере один реагент для добычи нефти, и (ii) оболочку (3), содержащую полимерный микрокапсулянт.

Фиг. 1В отражает структуру ядро-мультиоболочка (10), включающую в себя: (i) ядро (2), содержащее по меньшей мере один реагент для добычи нефти, (ii) первую оболочку (3), содержащую полимерный микрокапсулянт, и (iii) одну или более дополнительных оболочек (4), которая(ые), по меньшей мере, частично покрывает(ют) первую оболочку.

Фиг. 1С отражает структуру мультиядро-оболочка (11), включающую в себя: (i) ядро (12), содержащее множество субъядер (1), где каждое субъядро содержит по меньшей мере один реагент для добычи нефти в пределах субъядра (2) и необязательно имеет оболочку (5), по меньшей мере, частично покрывающую субъядра, и (ii) оболочку (3), содержащую полимерный микрокапсулянт, расположенного вокруг ядра. Структура мультиядро-оболочка также может содержать одну или более дополнительных оболочек, которые, по меньшей мере, частично покрывают первую оболочку, как показано на фиг. 1В позицией (4).

Фиг. 1D отражает микроматрицу (13), содержащую по меньшей мере один реагент для добычи нефти, заключенный в пределах трехмерного полимерного микрокапсулянта (7).

Фиг. 1Е отражает микроматрица с оболочкой (14), включающую в себя (i) микроматрицу

(7), содержащую по меньшей мере один реагент по добыче нефти, заключенный в пределах микроматрицы, (ii) первую оболочку (3), содержащую полимерный микрокапсулянт, где первая оболочка, по меньшей мере, частично покрывает микроматрицу; и (iii) одну или более дополнительных оболочек (4), которые, по меньшей мере, частично покрывают первую оболочку. Данная структура может иметь только первую оболочку (3) и не иметь одну или более дополнительных оболочек (4).

Фиг. 1F отражает структуру мультіядро-микроматрица с оболочкой (15), включающую в себя (i) ядро (12), включающее микроматрицу (7), содержащую трехмерный полимерный микрокапсулянт и множество субъядер (9) в пределах микроматрицы, (ii) первую оболочку (3), содержащую другой полимерный микрокапсулянт. Данная структура также может содержать одну или более дополнительных оболочек (не показано), которые, по меньшей мере, частично покрывают первую оболочку, как показано позицией 4 на фиг. 1E.

Микрокапсулы, ядра и оболочки показаны графически на фиг. 1A-1F в виде кругов для простоты иллюстрации. Микрокапсулы могут иметь любую форму, включая сферу, стержень, овоид, псевдо-куб, кольцо, и прочее, но не ограничиваясь этим.

Микрокапсулы включают в себя две группы компонентов: реагенты для добычи нефти и микрокапсулянты. Микрокапсулянты состоят из органического полимера и/или неорганических материалов. Микрокапсулянт может дополнительно содержать эмульгаторы, стабилизаторы или и те и другие. Микрокапсулянт может составлять оболочки и/или микроматрицу в микрокапсуле. Реагенты для добычи нефти локализованы микрокапсулянтами. Реагент для добычи нефти может присутствовать в концентрации 1-99,5 мас.% относительно микрокапсулы. Предпочтительно реагент для добычи нефти присутствует в концентрации 10-98 мас.% относительно микрокапсулы. В одном аспекте изобретения, реагенты для добычи нефти или их смеси с неполимерными соединениями составляют ядра, субъядра или мультіядро. Реагенты для добычи нефти могут присутствовать в концентрации 2-100 мас.% относительно всего ядра или микроматрицы в микрокапсуле. Предпочтительно реагенты для добычи нефти присутствуют в концентрации 5-100 мас.% относительно общей массы ядер.

В другом аспекте изобретения отдельно взятые молекулы реагентов для добычи нефти могут быть распределены в микроматрицах или оболочках. Композиция может содержать микрокапсулы, включающие в себя ядро, которое представляет собой простое ядро или мультіядро, или микроматрицу. Композиция может содержать микрокапсулы, включающие в себя две или более оболочек, где каждая оболочка содержит полимерный микрокапсулянт, который отличается от полимерного микрокапсулянта в смежной оболочке. Композиция может содержать микрокапсулы, включающие в себя две или более оболочек, где одна или более оболочек содержат добавку или реагент для добычи нефти.

В одном аспекте изобретения микрокапсулы включают в себя одну или более оболочек. Микрокапсулы, имеющие структуры ядро-мультіоболочка, микроматрица-оболочка, или микроматрица-мультіоболочка, могут иметь дополнительные оболочки. Эти дополнительные оболочки могут состоять из микрокапсулянта, который либо совпадает, либо отличается от микрокапсулянта в первой оболочке или микроматрице. Для микрокапсул с одной или более оболочками, наружная поверхность внешней оболочки микрокапсулы образует наружную поверхность микрокапсулы. В другом аспекте изобретения микрокапсулы включают в себя микроматрицы без оболочек. Для таких микрокапсул наружная поверхность микроматрицы образует наружную поверхность микрокапсул. Наружная поверхность микрокапсулы составляет часть микрокапсулы. Композиция может включать микрокапсулы, где наружная поверхность микрокапсулы не является реакционноспособной по отношению к блочному полимеру. Композиция может включать микрокапсулы, где наружная поверхность микрокапсулы содержит одну или более групп, которые являются реакционноспособными по отношению к блочному полимеру.

Один или более реагентов для добычи нефти присутствуют в пределах микрокапсулы. Дополнительные оболочки могут присутствовать в структурах ядро-оболочка, мультіядро-оболочка, ядро-мультіоболочка, микроматрица-оболочка или микроматрица-мультіоболочка. Эти дополнительные оболочки могут содержать реагенты для добычи нефти, которые либо совпадают, либо отличаются от реагентов для добычи нефти в ядре, мультіядрах, первой оболочке или микроматрице. Предпочтительно, реагенты для добычи нефти во всех оболочках в микрокапсуле могут составлять 0-49,5 мас.% общего количества реагентов для добычи нефти в микрокапсуле. Более предпочтительно реагенты для добычи нефти во всех оболочках составляют 0-30 мас.% относительно всех реагентов для добычи нефти в микрокапсуле.

Микрокапсулянт может присутствовать в концентрации 10-100% относительно массы оболочек. Предпочтительно, микрокапсулянт присутствует в концентрации 20-100% относительно массы оболочек. Микрокапсулянт может присутствовать в концентрации 0,2-95 мас.% относительно всей композиции. В пределах микрокапсул, оболочки могут составлять 0,5-95 мас.% относительно общей массы микрокапсул, и ядра составляют 5-99,5 мас.% относительно общей массы микрокапсул.

Микрокапсулы могут иметь средневзвешенный по объему средний размер частиц от 0,05 до 600 мкм включительно. Предпочтительно средний размер частиц составляет от 0,1 до 500 мкм включительно. Размер микрокапсул может быть определен методом лазерной дифракции с помощью прибора фирмы Malvern или Sympatec. Этот способ позволяет измерять непосредственно средневзвешенный по объему

диаметр сферических частиц. В случае несферических частиц измеряют эквивалентный по объему сферический диаметр. Среднее значение (среднее арифметическое), значение моды (наиболее представленное значение) или медианное значение (где 50% совокупности частиц имеет значение ниже/выше указанного значения) могут быть приняты в качестве репрезентативного (характерного) размера частиц совокупности. В контексте данного документа, измеряемый средневзвешенный по объему средний диаметр микрокапсул принимают за репрезентативный размер частиц микрокапсул.

В одном аспекте изобретения микрокапсулы могут включать микрокапсулянты, которые обеспечивают одну или более функциональных групп на наружной поверхности микрокапсул, которые могут вступать в реакцию с блочными полимерами. Функциональные группы могут представлять собой группы карбоксилатов, аминов, ангидридов, гидроксидов, изоцианатов, фосфатов, нитрилов, сложных эфиров, альдегидов, N-метилола, силанола и так далее.

В дополнительном аспекте изобретения микрокапсулы могут включать в себя микрокапсулянты, которые обеспечивают одну или более функциональных групп на наружной поверхности микрокапсул, которые будут обуславливать сильное физическое взаимодействие (например, диполь-дипольное взаимодействие и образование водородных связей и так далее) между поверхностью микрокапсул и блочными полимерами. Функциональные группы не могут реагировать с блочными полимерами. Реагенты для добычи нефти не вступают в химическую реакцию с микрокапсулянтom или блочным полимером.

В другом аспекте изобретения, композиция содержит: (а) микрокапсулы, (b) блочный полимер и (с) необязательно одну или более добавок, где микрокапсулы внедрены, предпочтительно равномерно, в блочный полимер, где микрокапсулы включают в себя ядро и, по меньшей мере, оболочку, микроматрицу или микроматрицу с одной или более оболочками, где ядро или микроматрица содержит по меньшей мере один реагент для добычи нефти и оболочка, по меньшей мере, частично покрывает ядро или микроматрицу. Блочный полимерный материал может составлять 20-98 мас.% относительно общей массы композиции. Микрокапсулы могут составлять 2-80 мас.% относительно общей массы композиции. Одна или более добавок могут составлять 0-30 мас.% относительно общей массы композиции. Композиция может дополнительно содержать один или более блочных полимеров и/или одну или более добавок. Добавки включают (а) адгезивные агенты и (b) улучшающие свойства агенты. Добавки могут быть использованы в комбинации с блочными полимерами для внедрения микрокапсул в блочные полимеры и в получении композиций и изделий. Улучшающие свойства агенты могут быть распределены в пределах блочных полимеров. Адгезивные агенты могут присутствовать на поверхности микрокапсул и/или в блочном полимерном материале.

В одном аспекте изобретения композиция может содержать один или более реагентов для добычи нефти, которые локализованы снаружи микрокапсул и распределены в блочных полимерах. Эти реагенты для добычи нефти могут совпадать или отличаться от реагентов для добычи нефти в микрокапсулах. Реагенты для добычи нефти снаружи микрокапсул, которые локализованы в блочном полимере, составляют 0-49,5 мас.% относительно всех реагентов для добычи нефти в совокупной композиции. Более предпочтительно реагенты для добычи нефти снаружи микрокапсул в композиции составляют 0-30 мас.% относительно всех реагентов для добычи нефти в совокупной композиции.

Блочный полимер может составлять 55-100 мас.% относительно блочного полимера, адгезивных агентов, улучшающих свойства агентов и реагентов для добычи нефти, присутствующих в блочном полимере. Предпочтительно блочные полимеры составляют 70-100 мас.% относительно композиции за исключением массы микрокапсул.

Комбинации блочных полимеров, адгезивных агентов и улучшающих свойства агентов могут составлять 0-95 мас.% относительно совокупной композиции. Предпочтительно комбинация блочных полимеров, адгезивных агентов и улучшающих свойства агентов может составлять 20-90 мас.% относительно совокупной композиции.

Реагент для добычи нефти может присутствовать в концентрации 0,5-99,5 мас.% относительно общей массы композиции. Предпочтительно, реагент для добычи нефти присутствует в концентрации 5-70% относительно общей массы композиции.

Многомикрoемкостная структура.

Композиции, обеспечиваемые данным изобретением, образуют многоуровневую физическую структуру. Блочные полимеры в комбинации с добавками образуют матрицу, состоящую преимущественно из блочных полимеров. Эта матрица присутствует на макро-уровне, где матрица имеет по меньшей мере один размер, составляющий не менее 400 мкм. Микрокапсулы являются внедренными в композицию. Не менее 50,5% всех реагентов для добычи нефти в композиции локализованы внутри микрокапсул.

В композиции, содержащей реагенты для добычи нефти, просто смешанные с блочным полимером и распределенные в нем, реагент для добычи нефти является более сильно диспергированным по всему объему блочного полимера с менее отчетливой границей вследствие отсутствия ограничения, по сравнению со смесью микрокапсулированных реагентов для добычи нефти в блочном полимере, где реагенты для добычи нефти присутствуют в высокой концентрации в микрокапсулах по сравнению с блочным полимером. В том случае, когда реагенты для добычи нефти смешивают с блочными полимерами, изолированные микроматрицы не образуются (не формируются).

В композициях, предоставляемых данным изобретением, микрокапсулы могут быть равномерно диспергированы в блочных полимерах в микрокапсуле. В некоторых композициях микрокапсулы могут быть диспергированы неравномерно. В результате внедрения предварительно полученных микрокапсул в блочные полимеры, композиции по настоящему изобретению являются микроскопически значительно более гетерогенными с отчетливой границей вследствие ограничения, обеспечиваемого структурой микрокапсул. Более высокие концентрации реагентов для добычи нефти имеют место внутри микрокапсул, нежели снаружи микрокапсул. В случае композиций, содержащих микрокапсулы с оболочками, сегрегация при наличии оболочек очевидна. В композициях, содержащих внедренные микрокапсулы, имеющие структуру микроматрица в блочных полимерах, реагенты для добычи нефти заключены в микроматрицы. Еще одним аспектом изобретения является то, что полимерные материалы, которые образуют микроматрицы (фиг. 1d), могут быть другими и менее проницаемыми, нежели блочные полимеры, используемые для композиции. Микроструктура микрокапсулянта может отличаться от микроструктуры блочных полимеров в макроматрице. Микрокапсулы также могут иметь разнообразные сложные структуры (от структуры ядро-оболочка до структуры ядро-мультиоболочка и до структуры мультиядро-оболочка и до структуры микроматрица-оболочка). Таким образом, композиции данного изобретения имеют многоуровневую структуру с иерархией. С другой точки зрения, по отношению к реагентам для добычи нефти, каждая микрокапсула представляет собой микроемкость. Композиции по настоящему изобретению образуют многомикроемкостную структуру.

Многомикроемкостная структура способствует контролируемому и замедленному высвобождению реагентов для добычи нефти изнутри микрокапсулы. Для достижения высвобождения микрокапсулированным реагентам для добычи нефти приходится продвигаться через две четко различимые композиции: изнутри микрокапсул в блочный полимер и затем из блочного полимера в окружающие флюиды в целевом углеводородном резервуаре. Оболочки и/или микроматрицы в микрокапсулах, которые могут быть по замыслу более плотными и непроницаемыми, чем блочные полимеры в пределах композиции, будут образовывать первые барьеры для высвобождения реагентов для добычи нефти изнутри микрокапсул. Такой первый барьер не существует в композициях, где реагенты для добычи нефти являются непосредственно распределенными в блочных полимерах. Композиции же, в которых реагенты для добычи нефти присутствуют в микрокапсулах, как предполагается, обеспечивают медленное и контролируемое высвобождение реагентов для добычи нефти.

Синергетическое замедленное и контролируемое высвобождение реагентов для добычи нефти может быть дополнительно усилено адгезией между микрокапсулянт и фазой блочного полимера в результате физического взаимодействия и химической реакции.

Получение композиции.

В общем и целом, композиция может быть изготовлена 2-стадийным способом. На первой стадии получают микрокапсулы, содержащие реагенты для добычи нефти. На второй стадии микрокапсулы внедряют в блочные полимеры. Постадийный способ изготовления, используемый в изготовлении композиций по настоящему изобретению, предусматривает получение многоуровневой много микроемкостной структуры, описанной выше.

Стадия получения множества микрокапсул может включать в себя физический способ, химический способ или физико-химический способ. Физический способ может быть выбран из группы, состоящей из сушки распылением, нанесения оболочки в псевдооживленном слое, совместной экструзии, и испарения растворителя.

Предпочтительно, что микрокапсулы изготавливают сушкой распылением смеси реагентов для добычи нефти и полимеров.

В еще одном предпочтительном способе микрокапсулы, содержащие реагенты для добычи нефти, изготавливают совместной экструзией двух фаз полимеров или смеси полимеров. Внутренняя фаза представляет собой смесь полимера или форполимера, содержащего реагенты для добычи нефти. Наружная фаза представляет собой смесь полимера или форполимера, либо не содержащую реагенты для добычи нефти, либо содержащую меньшее количество реагентов для добычи нефти, чем их количество, присутствующее во внутренней фазе.

Микрокапсулы могут быть получены химическими способами с использованием одной или более реакций *in-situ*. Предпочтительный химический способ по этому изобретению позволяет получать микрокапсулы полимеризацией *in-situ* мономеров, распределенных в эмульсии, содержащей один или более реагентов для добычи нефти. Термин "эмульсия" используют для описания тонкой дисперсии одной жидкости во второй жидкости, в которой первая жидкость не является растворимой или смешиваемой. Термин эмульсия включает в себя микроэмульсию, микросуспензию, миниэмульсию, а также обычную эмульсию и суспензию. Эмульсия может иметь прерывную дисперсную внутреннюю масляную фазу в непрерывной дисперсионной водной фазе (O/W) или внутреннюю водную фазу в масляной фазе (W/O). Эмульсия может быть более сложной при наличии внутренней фазы, самой по себе являющейся дисперсией, как, например, тип эмульсии W/O/W или O/W/O. Полимеризация может протекать в водной фазе, масляной фазе, на границе раздела фаз между водной и масляной фазами, в более чем одной из этих фаз

или во всех этих фазах. Таким образом, полимеризация может называться эмульсионной полимеризацией, миниэмульсионной полимеризацией, микроэмульсионной полимеризацией, суспензионной полимеризацией, микросуспензионной полимеризацией, коллоидной полимеризацией, полимеризацией на границе раздела двух фаз и так далее. Полимеризация может быть либо аддитивной полимеризацией, как, например, при использовании виниловых мономеров, или конденсационной полимеризацией, как например, при использовании соответственных мономеров и форполимеров. Могут быть использованы инициаторы и/или катализаторы и нагревание или излучение высокой энергии (например, УФ). Примеры конденсационных полимеров включают меламина-формальдегидную смолу, фенолформальдегидную смолу, мочевино-формальдегидную, эпоксидную смолу, уретан/мочевинную смолу, сложнополиэфирную смолу и так далее. Примеры виниловых мономеров включают акриламид, акриловую кислоту, акриловые сложные эфиры, метакриловую кислоту, метакриловые сложные эфиры, стирол, 4-винилбензилхлорид, дивинилбензол, метиленбисакриламид и так далее.

Микрокапсулы со структурами ядро-оболочка могут быть получены путем диспергирования реагента для добычи нефти, смеси реагента для добычи нефти с неполимерными материалами, или смеси реагента для добычи нефти с неполимерными материалами и мономерами с получением небольших частиц в виде эмульсии посредством физической силы и эмульгаторов. Когда эмульсии получены, могут быть использованы стабилизаторы для их стабилизации. Мономеры или форполимеры могут быть распределены на границе раздела фаз, в непрерывной дисперсионной фазе или в обеих фазах. Мономеры могут быть подвергнуты полимеризации и осаждению на ядрах или других оболочках с получением оболочек. Предварительно полученный полимер также может быть добавлен к эмульсиям и осажден вместе со свежеприготовленными полимерами с получением оболочек. Полимер может быть подвергнут отверждению во время полимеризационного процесса или после него. Альтернативно, мономеры или форполимеры могут быть подвергнуты осаждению на ядре, и затем форполимеры могут быть подвергнуты отверждению с получением полимерного покрытия. Реагенты для добычи нефти также могут быть добавлены в непрерывную дисперсионную фазу. В общем и целом, большее количество реагентов для добычи нефти присутствует в дисперсной внутренней фазе, чем в непрерывной дисперсионной фазе.

Микрокапсулы типа микроматрица также могут быть получены полимеризацией из эмульсий. Смесь реагентов для добычи нефти с высокой концентрацией мономеров, форполимеров, комбинации мономеров и форполимеров, или комбинации мономер/форполимера и предварительно полученного полимера, может быть диспергирована с получением эмульсии. Полимеризация и/или отверждение (сшив-ка) мономеров внутри капель или дисперсной внутренней фазы могут позволить получить микроматрицу, содержащую реагенты для добычи нефти. В ходе этого процесса структура смеси будет претерпевать изменения. Например, в начале процесса, реагенты для добычи нефти являются молекулярно распределенными, однако в конце процесса они могут образовать очень тонкодисперсные фазы в микрокапсулах или же могут быть по-прежнему молекулярно распределенными.

Физико-химический способ может представлять собой разделение на фазы методом коацервации.

В результате использования одного из способов или одной из комбинаций вышеупомянутых способов, могут быть получены микрокапсулы, содержащие реагенты для добычи нефти, со структурами, подробно описанными выше.

Микроматрицы, частицы ядро-оболочка или микроматрицы с оболочками могут быть приготовлены заранее. Затем эти микрочастицы могут быть подвергнуты воздействию газообразных или жидких реагентов для добычи нефти или смесей реагентов для добычи нефти с неполимерными соединениями, и реагенты для добычи нефти могут быть абсорбированы и/или адсорбированы микрочастицами.

Микрокапсулы могут быть извлечены в виде твердых порошков с использованием способов, которые включают в себя центрифугирование и/или фильтрацию с последующей сушкой. Способы сушки могут включать в себя выпаривание растворителя или воды на воздухе, сушку в вакуумном сушильном шкафу или в псевдооживленном слое и так далее.

Как твердые, так и жидкие реагенты для добычи нефти могут быть микрокапсулированы и извлечены в виде твердых порошков. Реагенты для добычи нефти могут иметь различные свойства, такие как плотность, химическая природа, распределение частиц по размеру и поверхностные свойства в случае твердых реагентов для добычи нефти. Эти порошки могут быть внедрены в блочные полимеры. Микрокапсулирование также может обеспечить защиту реагентам для добычи нефти. Таким образом, это изобретение предоставляет средство для переработки жидких и твердых реагентов для добычи нефти в композиции, обладающие свойствами замедленного и контролируемого высвобождения.

В одном аспекте изобретения композиция, имеющая два или более различных микрокапсулянтов, может быть получена микрокапсулированием микрокапсулы со структурой ядро-оболочка, структурой микроматрица или структурой микроматрица-оболочка посредством одного или более микрокапсулянтов. По сути, может быть получена двойная оболочка или другая структура микроматрица-оболочка или структура микроматрица-двойная оболочка.

Помимо двойного микрокапсулирования, микрокапсулы могут быть подвергнуты обработке после их получения. Обработка может быть физической или химической. Например, один или более реагентов могут быть добавлены в эмульсионную систему после получения микрокапсул. В таких обработках, до-

полнительная оболочка не образуется. Скорее изменяются поверхностные свойства микрокапсул вследствие адсорбции или протекания реакции на наружной поверхности предварительно полученных микрокапсул. Реагент может иметь физическое взаимодействие, такое как осаждение, или химическую реакцию с полученными ранее оболочками или микроматрицами. В сущности, свойства микрокапсулянта могут быть модифицированы таким образом, чтобы, например, обеспечить прикрепление различных химических групп к наружной поверхности микрокапсул или усиление стабильности или барьерных свойств микрокапсулянта. Одна конкретная химическая обработка представляет собой прививку новых полимеров к поверхности микрокапсул.

В результате микрокапсулирования реагентов для добычи нефти и постобработки микрокапсул с использованием вышеупомянутых способов, может быть получен микрокапсулированный реагент для добычи нефти с различными функциональными химическими группами. Эти функциональные химические группы могут быть реакционноспособными. Примеры таких химических групп могут быть выбраны из группы, состоящей из химических групп карбоксилатов, аминов, кватернизованного амина, ангидридов, гидроксидов, изоцианатов, фосфатов, нитрилов, сложных эфиров и альдегидов, силанола, N-метилола и так далее.

Внедрение микрокапсул в блочные полимеры.

Способ изготовления композиции, содержащей: (а) микрокапсулы, включающие в себя реагент для добычи нефти и микрокапсулянт, где микрокапсулы имеют наружную поверхность, и реагент для добычи нефти содержится внутри микрокапсул, и (b) блочный полимер, где микрокапсулы являются внедренными в блочный полимер, включает в себя обеспечение микрокапсул и внедрение микрокапсул в блочный полимер. Микрокапсулы могут иметь по меньшей мере одну из структур, описанных выше и показанных на фиг. 1. Способ может дополнительно включать в себя стадию получения множества микрокапсул, где каждая микрокапсула содержит реагент для добычи нефти и один или более полимерных микрокапсулянтов, где микрокапсула включает по меньшей мере одну из структур, описанных выше и представленных на фиг. 1. Способ может дополнительно включать в себя превращение смеси микрокапсул и блочного полимера в сформованное (имеющее определенную форму) изделие.

Микрокапсулы, содержащие реагент для добычи нефти, вводят в блочные полимеры с получением композиции. Композиция может включать в себя: (а) микрокапсулы, содержащие реагент для добычи нефти, (b) блочный полимер, в котором микрокапсулы равномерно диспергированы и заключены, и (с) необязательно одну или более добавок. Блочный полимерный материал может составлять 20-98 мас.% относительно общей массы композиции. Микрокапсулы могут составлять 2-80 мас.% относительно общей массы композиции. Одна или более добавок могут составлять 0-30 мас.% относительно общей массы композиции.

Блочный(ые) полимер(ы), используемый(ые) в композиции, может(гут) представлять собой коммерчески доступный полимер. Блочный(ые) полимер(ы) также может(гут) быть получен(ы) прямой полимеризацией мономеров или отверждением форполимеров во время изготовления композиций.

Одна или более добавок могут быть добавлены к блочным полимерам для содействия внедрению микрокапсул в различные композиции и изделия.

Реагенты для добычи нефти, которые не были подвергнуты микрокапсулированию, могут быть введены в блочные полимеры во время процесса внедрения микрокапсул в блочные полимеры.

Композиции могут быть получены любым из разнообразных известных способов, включающих процессы с различным уровнем механической силы и сдвигового усилия при различных температурах и давлениях, но не ограниченных этим. Примеры таких процессов включают механическое перемешивание, компаундирование, экструдирование посредством двухшнекового, одношнекового аппарата для интенсивного перемешивания/экструдера, литье/полив и литье под давлением, в том числе реакционное литье под давлением, которое предусматривает быструю полимеризацию мономеров/форполимеров вблизи реагента для добычи нефти, высокоскоростное диспергирование с помощью оборудования с ротором, вращающегося смесителя, или другой известный в данной области способ.

Композиции могут быть изготовлены компаундированием или смешением частиц, содержащих микрокапсулированные реагенты для добычи нефти, с полимерами и добавками при температуре переработки блочных полимеров, т.е. температуре, близкой или превышающей температуру плавления или температуру стеклования блочных полимеров. Компаундирование может быть осуществлено с помощью одно- или двухшнекового аппарата для интенсивного перемешивания и/или экструдера.

Композиции также могут быть изготовлены механическим диспергированием частиц, содержащих микрокапсулированные реагенты для добычи нефти, с мономерами и/или форполимерами и инициаторами или отверждающими агентами. Смеситель с большими или малыми сдвиговыми усилиями, такой как обычная механическая мешалка, или оборудование, такое как смесительный аппарат Silverson Disperser, могут быть использованы. Смесь может быть подвергнута литью или формованию, и затем в дальнейшем подвергнута полимеризации или отверждению путем изменения температуры и/или оставления композиции отстаиваться в течение достаточного периода времени для обеспечения отверждения.

В другом предпочтительном способе композиции могут быть изготовлены смешением или смешиванием микрокапсулированных частиц, содержащих реагенты для добычи нефти, с полимерами, добав-

ками и диспергирующим растворителем при низкой температуре. Примерами диспергирующих растворителей являются вода и ацетон. Смешивающая машина с большими или малыми сдвиговыми усилиями, такая как обычная механическая мешалка, или оборудование, такое как аппарат Silverson, или перемешивающее устройство Disperx, могут быть использованы. Затем смесь может быть подвергнута литью или формованию. Конечная композиция может быть получена испарением диспергирующих растворителей.

Вышеописанный способ может быть использован отдельно или в комбинации.

Реакции в процессе для внедрения микрокапсулированных частиц в блочный(е) полимер(ы)

Во время процесса изготовления композиции не протекают реакции, которые образуют химические связи между реагентами для добычи нефти и любыми полимерами, используемыми в изготовлении композиции. Однако реакции между любыми компонентами композиции, не относящимися к числу реагентов для добычи нефти, не исключаются.

Микрокапсулы могут быть внедрены в блочные полимеры физическими способами, такими как смешение и смешивание. В ходе этих процессов контролируются условия, такие как температура и давление. При таком подходе предполагается, что реакции между блочными полимерами и реагентами для добычи нефти не протекают.

Композиции могут содержать микрокапсулы, где наружные поверхности микрокапсул не являются реакционноспособными по отношению к блочному полимеру. Композиции могут содержать микрокапсулы, где наружные поверхности микрокапсул включают одну или более реакционноспособных групп, которые реакционноспособны по отношению к блочному полимеру. Реакционноспособные группы могут быть выбраны из группы, состоящей из функциональных групп карбоксилатов, аминов, ангидридов, гидроксидов, изоцианатов, фосфатов, нитрилов, сложных эфиров, альдегидов, силанолов, N-метилола, и так далее. Композиции могут содержать одну или более химических групп на своей поверхности, которые являются реакционноспособными по отношению к блочному полимеру, где реакционноспособные группы являются выбранными из группы, состоящей из функциональных групп карбоксилатов, аминов, ангидридов, гидроксидов, изоцианатов, фосфатов, нитрилов, сложных эфиров, альдегидов, силанолов, и N-метилола.

Во время процесса внедрения микрокапсул в блочные полимеры могут протекать реакции между полимерным микрокапсулянтном и блочными полимерами.

Изделия.

Композиция может быть приготовлена в виде состава для использования в углеводородном резервуаре. Композиция может иметь форму изделия, выполненного с возможностью размещения в углеводородном резервуаре. Изделие может иметь любую из разнообразных форм, включающих стержень, брусок, овал, кубонд, полосу, прядь, диск, кнопку, брикет, цилиндр, пластину, сетку и пленку. Форма изделия может быть модифицирована с корректировкой площади поверхности изделий, которая будет подвергаться воздействию пластовых флюидов. Например, брусок или полоска могут иметь одну или более канавок для увеличения площади поверхности изделия. Канавки могут иметь любое разнообразие форм, предпочтительно V-образную или полукруглую форму. Предпочтительно по меньшей мере в одном размере объекты составляют >400 мкм.

Изделия могут быть получены как часть процесса, в ходе которого композиция формуется, т.е. процесса формования в сочетании с процессом внедрения микрокапсул в блочные полимеры. Например, в процессе литья под давлением, микрокапсулы, образующие блочный полимер форполимеры или мономеры, инициаторы или отверждающие агенты и добавки могут быть смешаны непосредственно в пресс-форме.

Изделия также могут быть сформованы на одной или более стадиях после получения композиции. Например, композиция, содержащая микрокапсулы и блочные полимеры/добавки, может быть приготовлена посредством процесса компаундирования с получением композиции в сдвоенном экструдере. Затем компаундированные материалы могут быть подвергнуты переработке с помощью одношнекового экструдера с формованием изделий, таких как полосы, бруски, стержни, пленки или накатанные заготовки. Полосы, бруски, стержни, пленки или накатанные заготовки могут быть дополнительно гранулированы с получением шаров, гранул и прочего.

Изделия включают в себя смесь микрокапсул, содержащих один или более реагентов для добычи нефти и один или более блочных полимеров, где изделия имеют определенную форму. Изделия могут быть сформованы любым из разнообразных известных способов, включающих, но не ограниченных компаундированием, экструдированием, термоформованием, холодным формованием, литьем и литьем под давлением, в том числе реакционным литьем под давлением, которое предусматривает быструю полимеризацию мономеров/форполимеров вблизи реагента для добычи нефти. Некоторые предпочтительные процессы описаны ниже.

Изделия могут быть подвергнуты термоформованию экструдированием смеси, включающей микрокапсулы, содержащие один или более реагентов для добычи нефти внутри микрокапсул, и один или более блочных полимеров, с помощью одно- или двухшнекового аппарата для интенсивного перемешивания и/или экструдера. Изделия могут быть сформованы с приданием желательных форм в результате литья смеси, состоящей из микрокапсул, адгезивных агентов, капсулирующих форполимеров, добавок и

инициаторов или катализаторов, в пресс-форму и полимеризации смеси. Также изделия могут быть сформованы с приданием желательных форм в результате литья смесей, состоящих из микрокапсул, адгезивных агентов, капсулирующих полимеров и добавок или форполимеров и инициаторов или катализаторов, добавок и растворителя, в пресс-форму, обеспечения условий для испарения растворителя, и/или полимеризации смеси. Также изделия могут быть сформованы с получением объектов желательных форм в результате литья микрокапсул, адгезивных агентов, капсулирующих форполимеров, добавок и инициаторов или катализаторов на то место, где желательно закрепить изделие, и полимеризации изделия *in-situ*.

Микрокапсулированные индикаторы и агенты для обработки скважины могут быть сформованы в изделия, включающие в себя различные блочные полимеры, такие как эпоксидные смолы, смола сложных виниловых эфиров, полиуретаны, сложные полиэфиры, акриловые полимеры или акрилонитрил-бутадиен-стирольный сополимер, которые описаны выше. Предпочтительно композиции и изделия являются твердыми имеют форму стержня, бруска, овала, кубоида, полоски, пряди, диска, кнопки, цилиндра, гранулы, шарика, брикета, пластины, пленки или сетки. Изделия, полученные литьем, могут содержать реагенты для добычи нефти в количествах вплоть до 70 мас.% относительно всего изделия.

Изделия могут быть изготовлены способом, включающим в себя следующие стадии: (а) смешивание микрокапсул с адгезивными агентами, капсулирующими полимерами и добавками с получением смеси, и (b) формование смеси с получением одного или более формованных объектов. Способ может дополнительно включать в себя одну или обе из следующих стадий: введение в состав и/или предварительную обработку одного или более реагентов для добычи нефти, и получение множества микрокапсул, где каждая частица микрокапсулы включает ядро, содержащее по меньшей мере один реагент для добычи нефти, и по меньшей мере одну оболочку, которая, по меньшей мере, частично покрывает ядро.

Изделия также могут быть изготовлены способом, включающим в себя следующие стадии: (а) смешивание микрокапсул и адгезивных агентов вместе с капсулирующими форполимерами и/или мономерами, добавками и инициаторами или катализаторами, и (b) формование смеси с получением одного или более формованных объектов. Способ может дополнительно включать в себя одну или обе из следующих стадий: введение в состав и/или предварительную обработку одного или более реагентов для добычи нефти, и получение множества микрокапсул, где каждая частица микрокапсулы включает ядро, содержащее по меньшей мере один реагент для добычи нефти, и по меньшей мере одну оболочку, которая, по меньшей мере, частично покрывает ядро.

Также изделия могут быть изготовлены способом, включающим в себя следующие стадии: (а) смешивание микрокапсул и адгезивных агентов вместе с капсулирующим полимером, или форполимерами и/или мономерами, добавками и инициаторами или катализаторами, и растворителями, (b) формование смесей с получением одного или более формованных объектов. Способ может дополнительно включать в себя одну или обе из следующих стадий: введение в состав и/или предварительную обработку одного или более реагентов для добычи нефти, и получение множества микрокапсул, где каждая частица микрокапсулы включает ядро, содержащее по меньшей мере один реагент для добычи нефти, и по меньшей мере одну оболочку, которая, по меньшей мере, частично покрывает ядро.

Система мониторинга углеводородного резервуара может включать в себя композицию, содержащую: (а) микрокапсулы, включающие реагент для добычи нефти и микрокапсулянт, где микрокапсулы имеют наружную поверхность, а реагент для добычи нефти содержится внутри микрокапсул, и (b) блочный полимер, где микрокапсулы внедрены внутрь блочного полимера. Композиции могут быть размещены в различных местах в углеводородном резервуаре и/или в скважине, пронизывающей резервуар залежи нефти/газа. Система мониторинга углеводородного резервуара может дополнительно содержать средство для получения образца флюида из углеводородного резервуара. Средства для получения образцов или образца флюида из углеводородного резервуара хорошо известны среднему специалисту в данной области. Эти средства включают устройства, которые могут в ручном или автоматическом режиме собирать образцы из флюида, добываемого из скважины, пронизывающей резервуар залежи нефти/газа.

Получение изделий из микрокапсулированных твердых или жидких реагентов для добычи нефти в различных физических состояниях и с различными свойствами и однородность конечных изделий.

Способы, описанные в данном документе, используют для введения как твердых, так и жидких реагентов для добычи нефти, имеющих различные свойства, такие как плотность и реакционная способность, в состав конечных изделий, откуда они могли бы высвободиться в углеводородные резервуары. Это показано в примере, приведенном ниже.

Индикаторы, имеющие различные физические состояния и свойства, и биоцид микрокапсулируют по отдельности с превращением в порошки. Эти порошки внедряют в блочные полимеры (эпоксидную смолу, полибутен-терефталат или полипропилен) для формования изделий, для которых проводят оценивание с определением их свойств касательно высвобождения. Свойства этих изделий сравнивают с сопоставимыми изделиями, в которых чистый индикатор или биоцид (не в микрокапсулированной форме) смешан с блочным полимером.

Чистый индикатор внедряют в эпоксидную смолу и отливают в изделия в форме сплошных цилиндров (сравнительный пример 1, 3, 9-12). Попытки отлить цилиндры из чистого индикатора D и эпоксид-

ной смолы претерпевают неудачу из-за того, что индикатор D представляет собой тяжелую жидкость с плотностью $2,0 \text{ г/см}^3$, и между эпоксидной смолой и индикатором существует небольшая адгезия (сравнительный пример 12). В том случае, когда чистый биоцид А смешивают с эпоксидной смолой и отверждают при 60°C , отмечают темно-коричневый/черный цвет (сравнительный пример 11). Определяют, что данный цвет обусловлен реакцией между биоцидом и эпоксидной смолой. Реакция разрушает биоцид и делает биоцид невысвобождаемым. Такой цилиндр не представляет собой композицию с замедленным высвобождением.

Индикатор D и биоцид А легко подвергают микрокапсулированию и извлекают свободнотекущие (сыпучие) сплошные порошки, включающие в себя микрокапсулы, содержащие индикатор или биоцид (примеры 11, 13). Порошки с легкостью подвергают диспергированию в эпоксидной смоле, и микрокапсулы сохраняют свою структуру во время отверждения смолы. Между микрокапсулами и эпоксидной смолой существует хорошая адгезия вследствие физического взаимодействия и протекания реакции между химическими группами на наружной поверхности микрокапсул (карбоксилат, N-метилол и амин) и эпоксидной смолой. Эти цилиндры обеспечивают замедленное высвобождение индикатора из микрокапсулы (примеры 12, 14). Цилиндр, изготовленный из микрокапсулированного биоцида А и эпоксидной смолы, проявляет лишь очень светлый желтый цвет, исходящий от биоцида самого по себе, что указывает на предотвращение реакции между биоцидом и эпоксидной смолой.

Индикаторы А, В и С являются твердыми веществами при комнатной температуре, но каждый из этих индикаторов имеет отличную от другого индикатора плотность. Каждый из этих индикаторов может быть смешан с эпоксидной смолой для получения цилиндров. Однако в отлитых цилиндрах (сравнительные примеры 1, 3, 9, 10) отмечают значительную неоднородность. Индикаторы А и С обычно осаждаются на дно цилиндров из-за их высоких плотностей. В некоторых композициях используют коллоидальный диоксид кремния, обычно используемый загуститель, для содействия улучшению распределения индикатора в изделиях (сравнительные примеры 3 и 4), но это приводит к ограниченному успеху.

Индикаторы А, В и С подвергают микрокапсулированию, и получают свободнотекущие порошки (примеры 1, 4, 7). Свободнотекущие порошки легко вводят в состав с эпоксидной смолой, а хорошая адгезия между микрокапсулами и эпоксидной смолой предотвращает осаждение частиц во время процесса отверждения. Из этих микрокапсулированных индикаторов отливают цилиндры, имеющие высокую однородность по всему объему (примеры 2, 15, 16). Эти цилиндры обеспечивают замедленное высвобождение капсулированного индикатора

Реагенты для добычи нефти	Индикатор				Биоцид
	А	В	С	Д	А
Физические состояния Реагентов для добычи нефти при Комнатной Температуре	Твердое вещество	Твердое вещество	Твердое вещество	Жидкость	Твердое вещество
Плотность Реагентов для добычи нефти при Комнатной Температуре, г/см^3	2, 4	1, 2	3, 0	2, 0	~1, 3
Годность к литью Чистых Реагентов для	Да	Да	Да	Нет, из-за	Нет, из-за

добычи нефти с Эпоксидной Смолой				жидкого состояни я	реакционн ой способнос ти
Размерная Однородность Отлитых образцов на основе Чистых Реагентов для добычи нефти/Эпоксидной Смолы	Нет, из-за осаждения индикатора	Да	Нет, из-за осаждени я индикато ра	Не применим	Не применим
Целостность Отлитых Образцов на основе Чистых Реагентов для добычи нефти/Эпоксидной Смолы во время длительного Элюирования	Нет	Не испытан	Не испытан	Не применим	Не применим
Микрокапсулирование с превращением в Порошки	Да	Да	Да	Да	Да
Годность к Литью Микрокапсулированных Реагентов для добычи нефти с Эпоксидной Смолой	Да	Да	Да	Да	Да
Размерная Однородность Отлитых образцов на основе Микрокапсулированных Реагентов для добычи нефти/Эпоксидной Смолы	Да На протяжении всего объема	Да На протяжен ии всего объема	Да На протяжен ии всего объема	Да На протяжен ии всего объема	Да На протяжени и всего объема
Целостность Отлитых Образцов на основе Микрокапсулированных Реагентов для добычи нефти/Эпоксидной Смолы во время длительного Элюирования	Да	Не испытан	Не испытан	Не испытан	Не испытан

В том случае, когда индикатор А формуют с превращением в цилиндр с использованием эпоксидной смолы, цилиндр имеет высокую степень неоднородности вследствие осаждения индикатора. Добавление коллоидального диоксида кремния отсрочивает осаждение и дает в результате более однородный продукт. Продукт, полученный литьем микрокапсулированного индикатора А с эпоксидной смолой, является наиболее однородным.

Цилиндр, отлитый из микрокапсулированного индикатора А, проявляет очень светлый желтый/коричневый цвет, обусловленный распределением небольшого количества свободного индикатора в эпоксидной смоле. Очень светлый оттенок композиции микрокапсулированный индикатор/эпоксидная смола служит признаком того, что наибольшая часть индикатора остается сконцентрированной внутри микрокапсул, находящихся в пределах литьевой эпоксидной смолы. Это согласуется с концепцией мно-

гомикроемкостной структуры, существующей в композициях и изделиях по данному изобретению.

Отлитые цилиндры с индикатором А и эпоксидной смолой помещают в различные элюенты при 60°C. Более хорошую механическую целостность отлитых цилиндров получают в результате микрокапсулирования индикатора и смешения микрокапсул с эпоксидной смолой. В толуоле при 60°C (имитирующем легкий нефтепродукт с высоким содержанием ароматических соединений при температуре, характерной для условий в углеводородном резервуаре), цилиндры, выполненные из: (а) композиции чистый индикатор А/эпоксидная смола и (б) композиции чистый индикатор А/коллоидальный диоксид кремния/эпоксидная смола, оба демонстрируют трещины по истечении приблизительно 5 дней и 2 недель соответственно (сравнительные примеры 2 и 4). Однако цилиндр на основе композиции микрокапсулированный индикатор А/эпоксидная смола остается в неизменном виде по истечении 4500 ч в толуоле (пример 2).

Улучшенная целостность цилиндра на основе композиции микрокапсулированный индикатор А/эпоксидная смола свидетельствует от том, что между оболочками микрокапсулированного индикатора и эпоксидной смолой существует хорошая адгезия благодаря физическому взаимодействию и химической реакции между химическими группами на наружной поверхности микрокапсул и эпоксидной смолой. Сочетание физического взаимодействия и химической реакции между наружной поверхностью микрокапсул и эпоксидной смолой, с многомикроемкостной структурой микрокапсулированных частиц, делает микрокапсулянт для микрокапсулированных реагентов для добычи нефти более эффективным барьером для высвобождения, чем в случае использования микрокапсул как таковых, что помогает добиться синергетического контролирования и замедленного высвобождения, показанных ниже.

В качестве дополнительных примеров микрокапсулированные индикаторы В и С компаундируют с блочными полимерами с получением изделий в форме полосок, которые обеспечивают замедленное высвобождение индикаторов при подвергании полосок элюированию в синтетическом масле.

Высвобождение реагента для добычи нефти из композиций и изделий.

Различные композиции и изделия, описанные в данном документе, обеспечивают различные профили скорости высвобождения, которые приведены ниже в примерах. Хотя не существует принятого в промышленности стандартного способа для проведения испытания касательно скоростей высвобождения, среднему специалисту в данной области будет ясно, что может быть использовано обычное испытание типа растворения при повышенных температурах, соответствующих температурам, обнаруживаемым в углеводородном резервуаре, с использованием элюента, репрезентативного для нефти. Обычное испытание типа растворения включает в себя размещение материала, содержащего соединение, представляющее интерес, в элюент при перемешивании, отбор проб образцов элюента в различные моменты времени и определение количества соединения, представляющего интерес, которое присутствует в элюенте с течением времени. На основании этой информации может быть получен график, отражающий кумулятивное количество соединения, представляющего интерес, высвобождаемое с течением времени. На основе профиля полученных данных могут быть проведены сравнения длительности периода времени, необходимого для высвобождения желательного количества соединения, представляющего интерес.

Профиль высвобождения может зависеть от выбранного элюента. Для большинства индикаторов нефти чем более низкомолекулярным и/или более ароматическим является элюент, тем быстрее будет высвобождение индикатора в элюент. Например, использование ароматического соединения с низкой молекулярной массой, такого как толуол, в качестве элюента обычно приводит к быстрому высвобождению растворимых в органических соединениях индикаторов. Однако в реальной нефти, например сырой нефти или синтетической нефти, скорость высвобождения может быть намного ниже. Хотя и может быть использовано синтетическое масло для имитирования высвобождения индикаторов в сырую нефть, материал, имеющий более высокое содержание ароматического соединения, такой как толуол, может быть использован для быстрого анализа.

Примеры 1-2 и 10 показывают, что, в условиях испытания по растворению, проводимого при 60°C с использованием элюента, который имитирует пластовый флюид, следующие композиции обеспечивают следующее высвобождение

Композиция	Элюент	Высвобождение
Чистый Индикатор	Синтетическое Масло	100% за приблизительно 2 минуты
Капсулированный Индикатор	Синтетическое Масло	Около 50% за приблизительно 4-5 часов
Чистый Индикатор в Блочном Полимере	Толуол	Около 30% за приблизительно 43 часа (1,8 дня) Около 50% за приблизительно 100 часов (4 дня) и Около 90% за приблизительно 714 часов (30 дней)
Капсулированный Индикатор в Блочном Полимере	Толуол	Около 20% за приблизительно 115 часов (68 дней) и Около 30% за приблизительно 3285 часов (136 дней)
Капсулированный Индикатор в Блочном Полимере	Синтетическое Масло	Около 0,1% за 4500 часов (187 дней)

Высвобождение микрокапсулированного индикатора происходит приближенно по линейному закону с течением времени, что свидетельствует о том, что скорость высвобождения является относительно постоянной и хорошо контролируемой. Это составляет важный признак, который востребован промышленностью.

Контролируемое высвобождение индикатора является результатом присутствия микроемкостной структуры в композициях и изделиях по текущему изобретению. Как блочный полимер, так и оболочка, капсулирующая реагенты для добычи нефти, обеспечивают барьеры, которые препятствуют просачиванию (инфильтрации) пластовых флюидов в ядро, замедляя высвобождение реагентов для добычи нефти. Как показано ниже, замедление высвобождения реагентов для добычи нефти из изделий, описанных в данном документе, происходит намного сильнее, чем ожидаемое высвобождение в результате комбинации двух барьеров на основе суммирования индивидуальных скоростей высвобождения. Такой эффект может считаться синергетическим. Большое множество микроемкостей с реагентами для добычи нефти в композициях надежно обеспечивает упорядочено-одинаковое замедленное высвобождение соединений из изделий с течением времени.

Неожиданно, комбинация капсулированного индикатора в блочном полимере сильно замедляет высвобождение индикатора. Неожиданно то, что комбинация капсулированного индикатора в блочном полимере замедляет высвобождение индикатора нефти так, что лишь менее 0,1% всего индикатора высвобождается за период времени 187 дней в синтетическом масле, в особенности, когда капсулированный индикатор обеспечивает приблизительно 50%-ное высвобождение только за период 4-5 ч, а комбинация индикатора в блочном полимере обеспечивает приблизительно 30%-ное высвобождение за приблизительно 1,8 дня. Даже в толуоле в одном из наиболее быстро элюирующих элюентов лишь приблизительно 20 и 30% применяемого микрокапсулированного индикатора высвобождается приблизительно за 68 и 136 дней соответственно.

Изделия, описанные в данном документе, могут обеспечивать высвобождение реагента для добычи нефти в элюенты, соответствующие нефти, в условиях испытаний, описанных в данном документе, таким образом, что измеряемые концентрации реагента для добычи нефти могут быть получены в элюенте в течение по меньшей мере 6 месяцев, предпочтительно по меньшей мере 9 месяцев, более предпочтительно по меньшей мере 1 года, даже более предпочтительно по меньшей мере 15 месяцев, в частности по меньшей мере 18 месяцев, конкретно по меньшей мере 21 месяца, даже конкретнее по меньшей мере 2 лет, особенно по меньшей мере 27 месяцев, в большей степени по меньшей мере 30 месяцев, в еще большей степени по меньшей мере 33 месяцев и наиболее предпочтительно по меньшей мере 2 лет после размещения изделия в испытательной системе.

Изделия, описанные в данном документе, могут обеспечивать высвобождение реагента для добычи нефти в элюенты, соответствующие нефти (или пластовому флюиду) в условиях испытаний, описанных в данном документе, таким образом, что $\leq$ приблизительно 45%, предпочтительно $\leq$ приблизительно 40%, более предпочтительно $\leq$ приблизительно 35%, даже более предпочтительно $\leq$ приблизительно 30%, конкретно $\leq$ приблизительно 25%, в частности $\leq$ приблизительно 20%, даже в большей степени $\leq$ приблизительно 15%, особенно $\leq$ приблизительно 10%, в большей степени $\leq$ приблизительно 5%, или даже в еще большей степени $\leq$ приблизительно 1% применяемого реагента для добычи нефти высвобож-

дается в элюент приблизительно за 68 дней.

Изделия, описанные в данном документе, могут обеспечивать высвобождение реагента для добычи нефти в элюенты, соответствующие нефти, в условиях испытаний, описанных в данном документе, таким образом, что $\leq$ приблизительно 30%, предпочтительно $\leq$ приблизительно 25%, более предпочтительно $\leq$ приблизительно 20%, еще более предпочтительно $\leq$ приблизительно 15, в частности $\leq$ приблизительно 10%, в большей степени $\leq$ приблизительно 5% или в еще большей степени $\leq$ приблизительно 1% применяемого реагента для добычи нефти высвобождается в элюент приблизительно за 136 дней.

Изделия, описанные в данном документе, могут обеспечивать высвобождение реагента для добычи нефти в элюенты, соответствующие нефти, в условиях испытаний, описанных в данном документе, таким образом, что $\leq$ приблизительно 20%, предпочтительно $\leq$ приблизительно 15, более предпочтительно $\leq$ приблизительно 10%, еще более предпочтительно $\leq$ приблизительно 5%, в частности $\leq$ приблизительно 1% или в большей степени $\leq$ приблизительно 0,5% применяемого реагента для добычи нефти высвобождается в элюент приблизительно за 180 дней.

Предпочтительно, изделия, описанные в данном документе, могут обеспечивать высвобождение реагента для добычи нефти в элюенты, соответствующие нефти, в условиях испытаний, описанных в данном документе, таким образом, что менее 50% реагента для добычи нефти может быть высвобождено в элюент за период времени по меньшей мере 6 месяцев, предпочтительно по меньшей мере 9 месяцев, более предпочтительно по меньшей мере 1 год, еще более предпочтительно по меньшей мере 15 месяцев, в частности по меньшей мере 18 месяцев, в большей степени по меньшей мере 21 месяц, в еще большей степени по меньшей мере 2 года, в особенности по меньшей мере 27 месяцев, в большей степени по меньшей мере 30 месяцев, или в еще большей степени по меньшей мере 33 месяца после размещения изделия в испытательной системе. Некоторые изделия могут обеспечивать высвобождение реагента для добычи нефти в течение предпочтительно по меньшей мере 2 лет, более предпочтительно по меньшей мере 5 лет, еще более предпочтительно по меньшей мере 10 лет по меньшей мере 15 лет или наиболее предпочтительно более 20 лет после размещения изделия в испытательной системе.

Изделия, описанные в данном документе, могут обеспечивать высвобождение реагента для добычи нефти в скважинные флюиды в углеводородном резервуаре таким образом, что измеряемые концентрации реагента для добычи нефти могут быть получены в течение по меньшей мере 6 месяцев, предпочтительно по меньшей мере 9 месяцев, более предпочтительно по меньшей мере 1 года, еще более предпочтительно по меньшей мере 15 месяцев, в частности по меньшей мере 18 месяцев, в большей степени по меньшей мере 21 месяца, в еще большей степени по меньшей мере 2 лет, в особенности по меньшей мере 27 месяцев, в большей степени по меньшей мере 30 месяцев, в еще большей степени по меньшей мере 33 месяца после размещения изделия в углеводородном резервуаре. Некоторые из изделий могут обеспечивать высвобождение реагента для добычи нефти в скважинные флюиды в углеводородном резервуаре таким образом, что измеряемые концентрации реагента для добычи нефти могут быть получены в течение по меньшей мере 3 лет, предпочтительно по меньшей мере 5 лет, более предпочтительно по меньшей мере 10, наиболее предпочтительно по меньшей мере 20 лет после размещения изделия в углеводородном резервуаре.

Композиция может высвобождать индикатор в количестве, выбираемом из одной из следующих процентных долей относительно применяемой дозы индикатора, присутствующей в микрокапсуле, за период времени 45 дней при 60°C в жидкость, соответствующую добываемому флюиду: <45%, предпочтительно <40%, более предпочтительно <30%, еще более предпочтительно <25%, особенно <20%, в частности <15%, в еще большей степени <10%, в частности <5%, в большей степени <1% и в еще большей степени <0,5%.

Использование изделий, обеспечивающих замедленное высвобождение в скважинные резервуары залежи нефти/газа.

Композиции, описанные в данном документе, имеют многочисленные применения в области обнаружения и отслеживания движения скважинных флюидов в углеводородном резервуаре. Композиции и изделия, описанные в данном документе, могут быть использованы в мониторинге/отслеживании потока флюида из углеводородного резервуара. Композиции, содержащие частицы капсулированного индикатора и один или более блочных полимеров, в форме изделий, представляющих собой полоски, бруски, сетки, и прочее, могут быть размещены или доставлены в скважину в прискважинную зону относительно обсадных труб скважины. Проявление и поступление газа, нефти, воды или смесей нефти и воды могут быть обнаружены и поставлены на контроль.

Способ отслеживания потока флюида из углеводородного резервуара может включать в себя стадии размещения в пределах скважины, пронизывающей резервуар залежи нефти/газа, композиции согласно первому аспекту изобретения, где реагент для добычи нефти представляет собой индикатор сбора одного или более образцов флюидов, текущих из скважины, и проведения анализа упомянутого образца(ов) на предмет определения, по меньшей мере, присутствия или отсутствия индикатора и концентрации одного или более индикаторов во флюидах, текущих из скважины. Способ может дополнительно включать в себя одну или более из следующих стадий: сбор большого количества образцов флюидов, текущих из

скважины с течением времени, проведение анализа образцов и выявление присутствия или отсутствия индикатора в образце и проведение анализа образцов и определение концентраций одного или более индикаторов в пластовых флюидах с течением времени. Композиция может быть размещена в/около или в пределах трещины в горной породе, образующей упомянутый резервуар залежи нефти/газа, или в/около или в пределах ствола скважины, или внутри, или будучи прикрепленной к оборудованию для заканчивания скважины, установленному внутри скважины. Стадия размещения композиции в пределах скважины, пронизывающей резервуар залежи нефти/газа, может включать полимеризацию in-situ.

Способы, используемые для мониторинга/отслеживания потока флюида из углеводородного резервуара, включают в себя следующие стадии: (а) размещение формованной композиции, включающей в себя смесь блочного полимера и микрокапсул, содержащих соединение индикатора и полимерный микрокапсулянт или индикатор, содержащийся в трехмерной полимерной матрице, на или в трубах или трубопроводной арматуре, которые должны быть вставлены в скважину, в местах на скважине, таких как фильтры, обсадная труба в призабойной зоне или часть стволов скважины, или внутри, или будучи прикрепленной к другому оборудованию для завершения скважины, устанавливаемому внутри скважины, (b) после этого сбор образца флюида, текущего из скважины, и проведение анализа образца на предмет выявления присутствия или отсутствия по меньшей мере одного индикатора и необязательное определение концентрации одного или более индикаторов во флюидах, текущих из скважины, (с) сбор и проведение анализа большого числа образцов флюидов, текущих из скважины, в течение некоторого периода времени и определение концентраций одного или более индикаторов в пластовых флюидах, и (d) проведение анализа концентраций индикатора с определением структуры обратного потока для получения дополнительной информации о потоках в резервуаре залежи нефти/газа.

Другой способ мониторинга/отслеживания потока флюида из углеводородного резервуара включает в себя следующие стадии:

(а) получение формованной композиции из микрокапсул, содержащих один или более индикаторов, капсулирующий полимер или форполимеры с катализаторами и добавками на или в трубах или трубопроводной арматуре, которые должны быть вставлены в скважину, в одном или более местах на скважине, таких как фильтры, обсадная труба в призабойной зоне, или часть стволов скважины, или внутри, или будучи прикрепленной к другому оборудованию для завершения скважины, устанавливаемому внутри скважины, и

(b) сбор образца флюида, текущего из скважины и проведение анализа образца на предмет выявления присутствия или отсутствия по меньшей мере одного индикатора и необязательное определение концентрации одного или более индикаторов во флюидах, текущих из скважины, или

(с) сбор и проведение анализа большого числа образцов флюидов, текущих из скважины, в течение некоторого периода времени и определение концентраций одного или более индикаторов в пластовых флюидах, и проведение анализа концентраций индикатора с определением структуры обратного потока для получения дополнительной информации о потоках в резервуаре залежи нефти/газа.

Композиции, содержащие микрокапсулы с индикатором, могут быть использованы для размещения индикатора в трубах скважины с использованием полимеризации in-situ. Полимеризация in-situ может быть использована для размещения индикатора в трубах в углеводородном резервуаре в тот момент, когда трубы уже частично установлены. Композиция, содержащая микрокапсулы индикатора, может быть смешана с компонентом двухчастной полимерной системы, такой как двухчастная эпоксидная смола. Эпоксидные составы для покрытий, как правило, упаковывают в двух частях, которые смешиваются перед применением. Эти две части состоят из 1) эпоксидной смолы, которая должна быть подвергнута сшивке с помощью 2) со-реагента или отвердителя. Композиция, содержащая микрокапсулы индикатора, может быть смешана с компонентом на основе эпоксидной смолы, который затем станет смешанным с со-реагентом или отвердителем при нанесении двухчастной системы на отверстия в пределах сетчатых фильтров труб, находящихся в трубах в резервуаре залежи нефти/газа. В некоторых двухчастных системах смолу и отвердитель наносят в виде отдельно взятых материалов и затем смешивают. В иных системах два компонента обеспечивают в отдельных трубах и смешивают вместе в одной насадке при нанесении.

Дополнительный способ мониторинга/отслеживания потока флюида из углеводородного резервуара включает в себя следующие стадии:

(а) размещение формованной композиции, включающей в себя смесь микрокапсул, содержащих один или более индикаторов, капсулирующий полимер или форполимеры и катализаторы и добавки во время стадий бурения или заканчивания скважины в места пластов залежи нефти, и

(b) сбор образца флюида, текущего из скважины, и проведение анализа образца на предмет выявления присутствия или отсутствия по меньшей мере одного индикатора и необязательное определение концентрации одного или более индикаторов во флюидах, текущих из скважины, или

(с) сбор и проведение анализа большого числа образцов флюидов, текущих из скважины, в течение некоторого периода времени и определение концентраций одного или более индикаторов в пластовых флюидах и проведение анализа концентраций индикатора с определением структуры обратного потока для получения дополнительной информации о потоках в резервуаре залежи нефти/газа.

Аналогичным образом к работе с индикаторами способом другие типы реагентов для добычи нефти, такие как

агенты для обработки скважины, могут быть размещены или доставлены в прискважинную зону обсадной трубы скважины и/или пласты залежи нефти для обеспечения обработки скважины или внутрискважинных работ. Способ обработки углеводородного резервуара, пронизанного скважиной, может включать в себя стадию размещения внутри скважины, пронизывающей резервуар залежи нефти/газа, композиции, включающей в себя: (а) микрокапсулы, содержащие реагент для добычи нефти, содержащийся внутри микрокапсул, где каждая микрокапсула имеет наружную поверхность, и (б) блочный полимер, где микрокапсулы внедрены в блочный полимер, а реагент для добычи нефти представляет собой агент для обработки скважины. Способ может дополнительно включать в себя одну или более из следующих стадий: сбор образцов флюидов, вытекающих из скважины, в течение некоторого времени, проведение анализа образцов и выявление присутствия или отсутствия целевого химического соединения в образце, и проведение анализа образцов и определение эффективности обработки с течением времени. Композиция может быть размещена в/около или в пределах трещины в горной породе, образующей резервуар залежи нефти/газа, или в/около или в пределах ствола скважины, или внутри, или будучи прикрепленной к оборудованию для заканчивания скважины, установленному внутри скважины. Стадия размещения композиции в пределах скважины, пронизывающей резервуар залежи нефти/газа, может включать полимеризацию *in-situ*.

Капсулированный биоцид может быть введен в состав с одним или более блочными полимерами и сформован в изделия. Изделия в форме полосок, брусков, сеток и прочее, могут быть размещены в скважинной или прискважинной зоне относительно обсадных труб скважины. В еще одном аспекте изделия в форме брусков, брикетов и шаров, вводят в состав жидкости для интенсификации добычи нефти и могут быть доставлены через скважину к пластам залежи нефти.

Пласт залежи нефти, подлежащий обработке и анализу вышеупомянутыми способами, может быть подвергнут гидравлическому разрыву. Композиции, описанные в данном документе, также могут быть доставлены к пластам, подвергнутым гидравлическому разрыву, в составе некоторой жидкости. Таким образом, композиции, описанные в данном документе, могут быть введены в состав жидкости (такой как жидкость для интенсификации добычи нефти или жидкость для заводнения для добычи нефти первичными и вторичными методами). Композиции, описанные в данном документе, также могут быть смешаны с проппантами или введены в проппанты. Микрокапсулы могут быть введены внутрь проппанта, и затем проппант может быть покрыт полимером, который действует как оболочка вокруг ядра. Во всех этих случаях высвобождение индикатора из композиций используют для прослеживания передвижений флюида, сопряженных с различными операциями, связанными с гидравлическим разрывом и интенсификацией добычи нефти, а высвобождение агентов для обработки скважины, таких как ингибиторы коррозии и биоциды, используют для обеспечения защиты скважинным трубопроводу и оборудованию и гарантированного потока внутри трубопровода.

Композиции, включающие микрокапсулы, содержащие реагенты для добычи нефти (т.е. индикаторы или агенты для обработки скважины), могут быть использованы для размещения агентов для обработки скважины в резервуарах залежи нефти/газа и/или в трубах скважин и обеспечения замедленного высвобождения агентов для обработки скважины в течение периодов времени, выбираемых из периода по меньшей мере 6 месяцев, предпочтительно по меньшей мере 9 месяцев, более предпочтительно по меньшей мере 1 год, еще более предпочтительно по меньшей мере 15 месяцев, в частности по меньшей мере 18 месяцев, в большей степени по меньшей мере 21 год, в еще большей степени по меньшей мере 2 года, в частности по меньшей мере 27 месяцев, в большей степени по меньшей мере 30 месяцев или в еще большей степени по меньшей мере 33 месяца после размещения изделия в испытательной системе. Некоторые системы могут высвобождать в течение по меньшей мере 2 лет, предпочтительно по меньшей мере 5 лет, более предпочтительно по меньшей мере 10 лет, еще более предпочтительно по меньшей мере 15 лет, наиболее предпочтительно в течение более 20 лет, после размещения изделия в испытательной системе.

Композиции и изделия, описанные выше, могут содержать один реагент для добычи нефти, где композиции и изделия обеспечивают по меньшей мере два различных профиля высвобождения реагента для добычи нефти. Например, композиция или изделие может включать частицу микрокапсулы, внедренную в блочный полимер, где один реагент для добычи нефти капсулирован внутри ядра микрокапсулированной частицы и также размещен в наружной оболочке. Реагент для добычи нефти в наружной оболочке обеспечивает быстрое высвобождение (дни - недели) реагента для добычи нефти. Комбинация микрокапсул с блочным полимером обеспечивает более медленное высвобождение (месяцы - год или более) реагента для добычи нефти. В дополнительном примере, композиция или изделие включает частицу микрокапсулы, внедренную в блочный полимер, где один реагент для добычи нефти присутствует в блочном полимере и также капсулирован внутри ядра микрокапсулированной частицы. Комбинация микрокапсулы с блочным полимером обеспечивает более медленное высвобождение (месяцы - год или более) реагента для добычи нефти, тогда как блочный полимер предусматривает высвобождение для реагента для добычи нефти с другой скоростью (например, более быстро, дни - недели).

Композиции и изделия, описанные выше, могут включать два или более реагентов для добычи нефти, где композиции и изделия предусматривают по меньшей мере два различных профиля высвобождения.

ния. Например, композиция или изделие может включать микрокапсулу, внедренную в блочный полимер, где первый реагент для добычи нефти присутствует в пределах наружной оболочки, а второй реагент для добычи нефти капсулирован внутри ядра микрокапсулы. Микрокапсула в комбинации с блочным полимером обеспечивает более медленное высвобождение (месяцы - год или более) для второго реагента для добычи нефти, тогда как наружная оболочка в комбинации с блочным полимером предусматривает высвобождение для первого реагента для добычи нефти с другой (например, более быстро, дни - недели) скоростью. В дополнительном примере композиция или изделие может включать микрокапсулу, внедренную в блочный полимер, где первый реагент для добычи нефти присутствует в блочном полимере, а второй реагент для добычи нефти капсулирован внутри ядра микрокапсулы. Микрокапсула в комбинации с блочным полимером обеспечивает для второго реагента для добычи нефти более медленное высвобождение (месяцы - год или более), тогда как блочный полимер предусматривает высвобождение для первого реагента для добычи нефти с другой скоростью (например, более быстро, дни - недели).

Доставка индикаторов в композициях по изобретению предусматривает замедленное высвобождение индикатора, которое позволяет подвергать мониторингу и прослеживать поток флюида внутри углеводородного резервуара и из углеводородного резервуара и скважины. Способ обеспечения контролируемого медленного высвобождения реагента для добычи нефти в скважину или углеводородный резервуар включает в себя размещение композиции согласно первому аспекту изобретения в пределах нефтяной скважины или резервуара залежи нефти/газа, где реагент для добычи нефти представляет собой агент для обработки скважины.

В одном аспекте изобретения композиции и изделия, включающие целый ряд индикаторов помещают в различные местоположения вдоль длины скважины, пронизывающей резервуар залежи нефти/газа, во время завершения скважины до начала добычи нефти. Изделие или композиция в каждом местоположении может быть прикреплено(а) к участку трубы до ее размещения в том местоположении или доставлено(а) в это место на перфорированной обсадной трубе. Когда начинается добыча, детектирование и количественное оценивание отдельно взятых индикаторов в нефти или газе, добываемой(ом) скважиной, обеспечивают способы мониторинга и количественного оценивания нефти или газа, добываемой(ого) из различных зон резервуара залежи нефти/газа.

В другом аспекте настоящего изобретения может быть использовано более одного индикатора для оценивания разнообразных процессов в одной и той же скважине. Например, нефтяные скважины часто имеют более одной продуктивной толщи или зоны. Толща может быть подвергнута гидравлическому разрыву с использованием первого индикатора, и другая толща может быть подвергнута гидравлическому разрыву с использованием второго индикатора. Горизонтальное бурение предусматривает возможность бурения нескольких стволов, оканчивающихся в обычном стволе, который соединяется с поверхностью. В многоствольных скважинах, таких как эти, может быть использовано несколько различных индикаторов с тем, чтобы следить за параллельным извлечением материалов из нескольких ног (горизонтальных стволов) таких скважин. Эти способы могут быть использованы для мониторинга и отслеживания потока флюида из таких скважин.

Примеры

Пример 1. Получение микрокапсул, содержащих индикатор, и элюирование чистого индикатора и индикатора из микрокапсул.

Индикатор (индикатор А: твердое галогенароматическое соединение, плотность 2,3 г/см³ при 25°C и 1 атм) измельчают и фильтруют через сито с размером ячеек 100 мкм. 1,2 г натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Sigma) растворяют в 78,3 г воды и затем смешивают с 15,9 г смолы Beetle (BIP) и 0,35 г муравьиной кислоты (96%, Sigma) с получением водной смеси. Водную смесь перемешивают при 25°C в течение 1 ч. 60 г просеянного индикатора и водную смесь затем гомогенизируют вместе в течение 5 мин с помощью лабораторного гомогенизатора Silverson L4R. Во время процесса гомогенизации 300 г воды добавляют для разбавления смеси. Гомогенизированную смесь перемешивают при 25°C в течение 2 ч и затем при 65°C в течение еще 2 ч. Получающуюся в результате дисперсию фильтруют, сушат на воздухе в течение 3 дней и затем сушат в вакуумном сушильном шкафу при 50°C в течение 8 ч. Просушенный порошковый продукт, содержащий капсулированный индикатор, фильтруют через сито с размером ячеек 425 мкм. Общее содержание индикатора в конечном порошковом продукте составляет 84%. Порошки диспергируют в деионизированной воде и испытывают с помощью прибора Malvern Mastersizer 2000 в условиях обработки ультразвуком 85% на предмет размера частиц. Измеренный средневзвешенный по объему средний размер частиц составляет 23 мкм.

Образцы чистого (не микрокапсулированного) индикатора (0,135 г) и микрокапсулированного индикатора (0,16 г, массовый эквивалент для 0,135 г индикатора) помещают в отдельно взятые образцы с 18 г синтетического масла (80% трансформаторного масла Transulate (смесь высокоочищенных минеральных масел с многофункциональными добавками) (Smith & Allan) и 20% масла Downtherm Q (смесь дифенилэтана и алкилированных ароматических соединений) (Dow Chemical), модели масла, соответствующей флюиду из углеводородного резервуара, при 60°C и перемешивают. Образцы синтетического масла отбирают в различные моменты времени и анализируют на предмет определения % относительно применяемого количества индикатора, высвободившегося в синтетическое масло. Фиг. 2 показывает, что

чистый индикатор полностью растворяется в синтетическом масле просто за две минуты. Высвобождение индикатора из микрокапсул длится намного дольше, где приблизительно 50% индикатора высвобождается за приблизительно 4-5 ч и приблизительно 70% индикатора высвобождается приблизительно за 6 ч. Высвобождение индикатора из микрокапсул, по-видимому, является линейным в течение 6 ч анализа, во время которого высвобождается приблизительно 70% индикатора.

Пример 2. Получение изделий с замедленным высвобождением с микрокапсулированным индикатором нефти.

Смесь из 10 г частиц микрокапсулированного индикатора нефти, полученных в примере 1, 9 г диглицидилового простого эфира бисфенола А (Sigma) и 1 г триэтилентетрамина (технический сорт, Sigma) составляют в пластмассовом контейнере и смешивают с помощью шпателя из нержавеющей стали. Смесь переносят в пластмассовый шприц объемом 25 мл и впрыскивают в силиконовые пресс-формы. Эти пресс-формы имеют цилиндрическую форму с радиусом 0,9 см и высотой 1,1 см. Сформованную композицию подвергают отверждению в сушильном шкафу при 60°C в течение 2 ч. Изделия в форме цилиндра легко вынимаются из пресс-форм. Изделия содержат 41 мас.% индикатора А. Цилиндр, на внешний вид, является однородным по всему объему и проявляет лишь очень блеклый цвет.

Пример 3. Испытание по элюированию индикатора нефти из изделий с замедленным высвобождением в толуол.

Толуол используют в качестве модели масла для получения характеристик элюирования индикатора из изделий в форме цилиндров. Цилиндр, изготовленный так, как описано в примере 2, (масса: 3,4705 г) подвергают суспендированию в стеклянной бутылке, содержащей 150 мл толуола. Толуол и цилиндр перемешивают при температуре 60°C, и образцы (~0,5 мл) толуола отбирают из бутылки в различные моменты времени. Образцы разбавляют, при необходимости, и анализируют с помощью газовой хроматографии-масс-спектрометрии (GC-MS) или газовой хроматографии с электрозахватным детектором (GC-ECD). Для поддержания общего количества толуола в испытательной бутылке, ~0,5 мл свежей порции толуола впрыскивают в испытательную бутылку каждый раз после отбора образца.

Полное количество толуола внутри испытательной бутылки также заменяют свежим толуолом в различные моменты времени. Кумулятивную концентрацию высвободившегося индикатора вычисляют путем сложения концентрации индикатора в толуоле в бутылке, который смешивают с изделием, с конечными концентрациями индикатора в толуоле, который был заменен. С учетом кумулятивной концентрации индикатора в толуоле вычисляют общее количество высвободившегося индикатора.

Цилиндры проявляют превосходную целостность. Морфология цилиндра остается неизменной по истечении 4500 ч в толуоле при 60°C.

Профиль элюирования индикатора из цилиндра, содержащего микрокапсулированный индикатор, из примера 2 показан на фиг. 3. Композиция предусматривает замедленное высвобождение с линейным высвобождением индикатора после начальной фазы высвобождения. Скорость высвобождения составляет 1,94 мг индикатора каждые 24 ч в течение периода времени приблизительно 6 месяцев. Только приблизительно 30% примененного индикатора является высвободившимся по истечении примерно 5-6 месяцев.

Пример 4. Получение микрокапсул, содержащих второй индикатор нефти.

Второй индикатор нефти (твердый индикатор В: галогенароматическое соединение, плотность 1,2 г/см³ при 25°C и 1 атм) просеивают через сито с размером ячеек 100 мкм. 7,7 г натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Sigma) растворяют в 900 г воды и затем смешивают с 101,8 г смолы Beetle (BIP) и 2,24 г муравьиной кислоты (96%, Sigma) с получением водной смеси. Водную смесь перемешивают при 25°C в течение 1 ч.

640 г просеянного индикатора и водную смесь затем гомогенизируют вместе в течение 15 мин с помощью лабораторного гомогенизатора Silverson L4R. Во время процесса гомогенизации, 300 г воды добавляют для разбавления смеси. Гомогенизированную смесь перемешивают при 25°C в течение 2 ч и затем при 65°C в течение еще 2 ч. Получающуюся в результате дисперсию фильтруют, сушат на воздухе в течение 3 дней и затем сушат в вакуумном сушильном шкафу при 50°C в течение 8 ч. Просушенный порошковый продукт фильтруют через сито с размером ячеек 425 мкм. Общее содержание индикатора в конечном порошковом продукте составляет 85%.

Пример 5. Изготовление образцов с медленным высвобождением компаундированием и формованием литьем под давлением с микрокапсулированным вторым индикатором нефти.

600 г частиц микрокапсулированного индикатора из примера 4 компаундируют с 1,8 кг полибутилен-терефталата (Arnite T08 200 DSM) и экструдуют с помощью двухшнекового экструдера (Prism TS24E ThermoFisher) при 240°C. Экструдат охлаждают водой и затем гранулируют. Гранулы затем сушат при 110°C в течение 3 ч. Высушенные гранулы затем формуют литьем под давлением в изделия, имеющие размеры, составляющие 125 мм в длину, 12,5 мм в ширину и 3,2 мм по толщине, с помощью машины для литья под давлением (Boy 22S BOYS Machines) при 240°C.

Пример 6. Испытание по элюированию для изделий, содержащих второй индикатор нефти, с замедленным высвобождением в синтетическое масло.

Синтетическое масло, состоящее из 80% трансформаторного масла Transulate (Smith & Allan) и 20% масла Downtherm Q (Dow), используют в качестве модели масла в испытании для получения характери-

стик элюирования для формованных литьем под давлением изделий, изготовленных так, как описано в примере 5. Образец (0,7107 г) формованного литьем под давлением изделия суспендируют в стеклянной бутылке, содержащей 200 мл вышеупомянутого синтетического масла. Раствор синтетического масла и цилиндр перемешивают при температуре 60°C. Методики для отбора образцов и замены масел аналогичны методике, описанной в примере 3.

Профиль элюирования микрокапсулированного индикатора для испытательных образцов из примера 6 показан на фиг. 4. Высвобождение индикатора из формованных литьем под давлением изделий, содержащих микрокапсулированный индикатор, является замедленным по сравнению с высвобождением индикатора, который не был микрокапсулирован, которое показано в сравнительных примерах 5 и 6, описанных ниже. Композиции, содержащие микрокапсулированный индикатор, высвобождают приблизительно 40% относительно исходного количества присутствующего индикатора за 49 дней, тогда как образцы сравнительных примеров 5 и 6 высвобождают приблизительно 35% относительно исходного количества индикатора за 2 дня и приблизительно от 75 до 85% за период времени от приблизительно 9 по 49 день. Высвобождение индикатора из изделия, содержащего микрокапсулы, имеет первоначальное высвобождение, составляющее приблизительно 20% относительно применяемой дозы за первые четыре дня, с последующим приблизительно линейным высвобождением, составляющим приблизительно 20% относительно применяемой дозы за последующие 45 дней.

Пример 7. Микрокапсулирование третьего индикатора нефти.

Третий индикатор нефти (индикатор C: твердый индикатор на основе галогенированного бензола, плотность 3,0 г/см³ при 25°C и 1 атм) измельчают и просеивают через сито с размером ячеек 100 мкм. 640 г просеянного индикатора нефти микрокапсулируют, следуя методике, изложенной в примере 4. Порошки диспергируют в деионизированной воде и испытывают с помощью прибора Malvern Mastersizer 2000 в условиях обработки ультразвуком 85% на предмет размера частиц. Измеренный средневзвешенный по объему средний размер частиц составляет 10,5 мкм. Общее содержание индикатора в конечном порошковом продукте составляет 88%.

Пример 8. Изготовление изделий с замедленным высвобождением компаундированием и формованием литьем под давлением с третьим микрокапсулированным индикатором нефти.

600 г частиц микрокапсулированного индикатора из примера 7 компаундируют с 1,68 кг изотактического полипропилена (Moplen HP556E, LyndellBassell Industries) и 0,12 кг этилен-метакрилатного сополимера (Lotryl 20 MA08, Arkema) и экструдуют с помощью двухшнекового экструдера (Prism TS24E, ThermoFisher) при 240°C. Экструдат охлаждают водой и затем гранулируют. Гранулы сушат при 110°C в течение 3 ч, затем формуют литьем под давлением с получением изделий, имеющих размеры, составляющие 125 мм в длину, 12,5 мм в ширину и 3,2 мм по толщине, с помощью машины для формования литьем под давлением (Boy 22S, BOYS Machines) при 240°C.

Пример 9. Испытание по элюированию для изделий, содержащих ароматический индикатор, в синтетическом масле.

Образец (0,5666 г) изделия из примера 8 подвергают испытанию в синтетическом масле, описанном в примере 6, следуя методике примера 6.

Профиль элюирования индикатора из изделия из примера 8 представлен на фиг. 5. Высвобождение индикатора из изделия, содержащего микрокапсулированный индикатор, из примера 8 идет медленнее, чем высвобождение индикатора из изделий, где индикатор не был микрокапсулирован, которое показано в сравнительных примерах 7 и 8, описанных в следующих разделах. Высвобождение индикатора из изделия, содержащего микрокапсулированный индикатор, имеет первоначальное высвобождение, составляющее приблизительно 20% относительно применяемого индикатора, с последующим более медленным, приблизительно линейным высвобождением, составляющим менее приблизительно 30% относительно применяемого индикатора за последующие приблизительно 40 дней. Скорость высвобождения в течение фазы линейного высвобождения составляет менее приблизительно 0,75% в день в течение приблизительно 40 дней (<30%/40 дней).

Пример 10. Испытание по элюированию для цилиндра с замедленным высвобождением в синтетическом масле.

Цилиндр, изготовленный в примере 2, содержащий микрокапсулированный галогенароматический индикатор, подвергают испытанию в синтетическом масле, следуя методике примера 6. Профиль элюирования показан на фиг. 6. Высвобождение индикатора из изделия происходит намного медленнее, чем высвобождение, наблюдаемое даже из других изделий, содержащих микрокапсулированный индикатор, что показано высвобождением менее 0,08% относительно исходного количества индикатора за период, составляющий приблизительно 5000 ч (приблизительно 200 дней). Экстраполирование этих данных свидетельствует о том, что в условиях данного испытания, замедленное, измеряемое высвобождение индикатора, как можно предположить, будет длиться по меньшей мере приблизительно 5 лет, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 10 лет, более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 15 лет и наиболее предпочтительно по меньшей мере приблизительно 20 лет.

Пример 11. Микрокапсулирование жидкого индикатора.

Индикатор нефти (индикатор D: жидкий индикатор на основе бензола, замещенного смешанными

галогенами, плотность 2,0 г/см³ при 25°C и 1 атм) капсулируют таким образом, как описано ниже. 1,52 г натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Sigma) растворяют в 81,8 г воды и затем смешивают с 18,63 г смолы Beetle (BIP) и 0,36 г муравьиной кислоты (96%, Sigma) с получением водной смеси. Водную смесь перемешивают при 25°C в течение 1 ч. 0,57 г красителя Narad Solvent Red 175 растворяют в 60 г жидкого индикатора. Смесь жидкий индикатор/краситель и водную смесь затем гомогенизируют вместе в течение 5 мин с помощью лабораторного гомогенизатора Silverson L4R. Во время процесса гомогенизации 120 г воды добавляют для разбавления смеси. Гомогенизированную смесь перемешивают при 25°C в течение 2 ч и затем при 65°C в течение еще 2 ч. Получающуюся в результате дисперсию фильтруют, сушат на воздухе в течение 3 дней и затем сушат в вакуумном сушильном шкафу при 40°C в течение 10 ч. Просушенный порошковый продукт, содержащий капсулированный индикатор, фильтруют через сито с размером ячеек 425 мкм.

Пример 12. Изготовление изделий с замедленным высвобождением с микрокапсулированным жидким индикатором нефти.

Смесь из 10 г твердого порошка микрокапсулированного жидкого индикатора нефти из примера 11, 9 г диглицидилового простого эфира бисфенола А (Sigma) и 1 г триэтилентетрамина (технический сорт, Sigma) составляют в пластмассовом контейнере и смешивают с помощью шпателя из нержавеющей стали. Смесь переносят в пластмассовый шприц объемом 25 мл и впрыскивают в силиконовые пресс-формы. Эти пресс-формы имеют цилиндрическую форму с радиусом 0,9 см и высотой 1,1 см. Сформованную композицию подвергают отверждению в сушильном шкафу при 60°C в течение 2 ч. Изделия в форме цилиндра легко отслаиваются от пресс-форм. Изделия содержат 41 мас.% жидкого индикатора D. Цилиндр, на внешний вид, является однородным по всему объему и проявляет очень незначительно багрово-красный цвет, исходящий от красителей, добавляемых дозами в жидкий индикатор.

Пример 13. Микрокапсулирование биоцида.

Биоцид (биоцид А: антрахиноновое соединение, плотность ~1,3 г/см³ при 25°C и 1 атм) капсулируют таким образом, как описано ниже. 1,2 г натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Sigma) растворяют в 78,3 г воды и затем смешивают с 15,9 г смолы Beetle (BIP) и 0,35 г муравьиной кислоты (96%, Sigma) с получением водной смеси. Водную смесь перемешивают при 25°C в течение 1 ч. 60 г биоцида и водную смесь затем гомогенизируют вместе в течение 5 мин с помощью лабораторного гомогенизатора Silverson L4R. Во время процесса гомогенизации 300 г воды добавляют для разбавления смеси. Гомогенизированную смесь перемешивают при 25°C в течение 2 ч и затем при 65°C в течение еще 2 ч. Получающуюся в результате дисперсию фильтруют, сушат на воздухе в течение 3 дней и затем сушат в вакуумном сушильном шкафу при 50°C в течение 8 ч. Общее содержание биоцида в конечном порошковом продукте составляет 85%. Просушенный порошковый продукт, содержащий капсулированный биоцид, фильтруют через сито с размером ячеек 425 мкм.

Пример 14. Изготовление изделия с микрокапсулированным биоцидом.

Смесь из 10 г частиц микрокапсулированного биоцида, полученных в примере 13, 9 г диглицидилового простого эфира бисфенола А (Sigma) и 1 г триэтилентетрамина (технический сорт, Sigma), составляют в пластмассовом контейнере и смешивают с помощью шпателя из нержавеющей стали. Смесь переносят в пластмассовый шприц объемом 25 мл и впрыскивают в силиконовые пресс-формы. Эти пресс-формы имеют цилиндрическую форму с радиусом 0,9 см и высотой 1,1 см. Сформованную композицию подвергают отверждению в сушильном шкафу при 60°C в течение 2 ч. Изделия в форме цилиндра легко вынимаются из пресс-форм. Цилиндр содержит 41 мас.% биоцида А. Цилиндр на внешний вид является однородным по всему объему и проявляет очень незначительно желтый цвет.

Пример 15. Изготовление изделия с микрокапсулированным индикатором В.

Смесь из 10 г частиц микрокапсулированного индикатора В, полученных в примере 4, 9 г диглицидилового простого эфира бисфенола А (Sigma) и 1 г триэтилентетрамина (технический сорт, Sigma) составляют в пластмассовом контейнере и смешивают с помощью шпателя из нержавеющей стали. Смесь переносят в пластмассовый шприц объемом 25 мл и впрыскивают в силиконовые пресс-формы. Эти пресс-формы имеют цилиндрическую форму с радиусом 0,9 см и высотой 1,1 см. Сформованную композицию подвергают отверждению в сушильном шкафу при 60°C в течение 2 ч. Изделия в форме цилиндра легко вынимаются из пресс-форм. Цилиндр содержит 41 мас.% индикатора В. Цилиндр на внешний вид является однородным по всему объему и проявляет лишь очень незначительно белый цвет с металлическим оттенком.

Пример 16. Изготовление изделия с микрокапсулированным индикатором С.

Смесь из 10 г частиц микрокапсулированного индикатора С, полученных в примере 7, 9 г диглицидилового простого эфира бисфенола А (Sigma) и 1 г триэтилентетрамина (технический сорт, Sigma) составляют в пластмассовом контейнере и смешивают с помощью шпателя из нержавеющей стали. Смесь переносят в пластмассовый шприц объемом 25 мл и впрыскивают в силиконовые пресс-формы. Эти пресс-формы имеют цилиндрическую форму с радиусом 0,9 см и высотой 1,1 см. Сформованную композицию подвергают отверждению в сушильном шкафу при 60°C в течение 2 ч. Изделия в форме цилиндра легко вынимаются из пресс-форм. Цилиндр содержит 41 мас.% индикатора С. Цилиндр, по всей видимости, является однородным по всему объему и проявляет незначительно светло-кремовый цвет.

Сравнительный пример 1. Изготовление изделия, содержащего ароматический индикатор, который не микрокапсулирован.

Твердый ароматический индикатор А измельчают и просеивают через сито с размером ячеек 100 мкм. 8,2 г просеянного индикатора, 10,51 г диглицидилового простого эфира бисфенола А (Sigma) и 1,17 г триэтилентетрамина (технический сорт, Sigma) смешивают вместе, формуют с получением формы цилиндра и подвергают отверждению, следуя методике, которая описана в примере 2. Цилиндр содержит 40 мас.% индикатора А. Полученный цилиндр не однороден по внешнему виду по направлению вглубь цилиндра. Отмечают скопление индикатора на дне цилиндра. Верхняя часть цилиндра является прозрачной, тогда как нижняя часть является мутной, вследствие осаждения индикатора в полимере. Цилиндр становится более мутным в направлении донной части. Целый цилиндр имеет интенсивный желтый цвет.

Сравнительный пример 2. Испытание по элюированию ароматического индикатора, который не подвергнут микрокапсулированию, из изделия в толуол.

Изделие в форме цилиндра, изготовленное из материала образца сравнительного примера 1 (масса: 3,2721 г) подвергают испытанию на предмет изучения для него свойств элюирования в толуол с использованием аналогичной установки и с выполнением рекомендаций в соответствии с методикой, которая изложена в примере 3. Цилиндр показывает очень слабую целостность. Большие трещины появляются по всему объему цилиндра, оставленного в толуоле при 60°C, в течение 120 ч.

Профиль элюирования индикатора, который не подвергнут микрокапсулированию, из цилиндра сравнительного примера 1 показан на фиг. 3. Высвобождение индикатора является быстрым и не замедленным. Приблизительно 70% индикатора высвобождается в первые 7 дней (~150 мг каждые 24 ч), а другие 22% высвобождается за период времени ~4 недели постепенно (в среднем 10 мг каждые 24 ч). По истечении этих двух периодов элюирования высвобождение замедляется и почти прекращается.

Сравнительный пример 3. Получение индикатора, который не подвергнут микрокапсулированию, из изделия, содержащего коллоидальный диоксид кремния.

Твердый ароматический индикатор А измельчают и просеивают через сито с размером ячеек 100 мкм. 8,2 г просеянных частиц индикатора, 10,09 г диглицидилового простого эфира бисфенола А (Sigma), 1,12 г триэтилентетрамина (технический сорт, Sigma) и 0,47 г коллоидального диоксида кремния (Sigma) смешивают вместе, формуют и подвергают отверждению, следуя методике, описанной в примере 2. Цилиндр содержит 40 мас.% индикатора А. Полученный цилиндр является более однородным, чем цилиндр сравнительного примера 1, но, по-прежнему, является неоднородным по направлению вглубь цилиндра. Отмечают небольшое скопление индикатора на дне цилиндра. Верхняя часть цилиндра является практически не прозрачной, тогда как нижняя часть является мутной и имеет светло-желтый цвет, вследствие осаждения индикаторов в полимере. Цилиндр становится постепенно более мутным в направлении от верхней части к донной части. Целый цилиндр имеет бледно-желтый цвет.

Сравнительный пример 4. Испытание по элюированию ароматического индикатора, который не подвергнут микрокапсулированию, из изделия, содержащего коллоидальный диоксид кремния, в толуол.

Изделие в форме цилиндра, изготовленное из материала образца сравнительного примера 3 (масса: 3,3396 г) подвергают испытанию на предмет изучения свойств элюирования в толуол с использованием аналогичной установки и в соответствии с методикой, изложенной в примере 3. Цилиндр показывает слабую целостность. Большие трещины появляются по всему объему цилиндра, помещенного в толуол при 60°C, в течение 330 ч.

Профиль элюирования индикатора, который не подвергнут микрокапсулированию, из цилиндра сравнительного примера 3 показан на фиг. 3. По сравнению с простой смесью индикатора, который не подвергнут микрокапсулированию, и эпоксидной смолы в сравнительном примере 1, высвобождение индикатора из образца в толуоле из сравнительного примера 3 является улучшенным, но, по-прежнему, довольно быстрым, где приблизительно 35% индикатора высвобождается в первые 2 дня (~230 мг каждые 24 ч), а остальной индикатор высвобождается за период времени немногим более 3 месяцев (в среднем ~9,5 мг каждые 24 ч).

Сравнительный пример 5. Изготовление изделия, содержащего индикатор на основе ароматического кетона, который не подвергнут микрокапсулированию.

Твердый индикатор на основе ароматического кетона В измельчают и просеивают через сито с размером ячеек 100 мкм. 0,4 кг индикатора (не микрокапсулированного), 1,52 кг полибутилен-терефталата (Arnite T08 200 DSM) и 80 г этилен-метакрилатного сополимера (Lotryl 2 0 MA08, Arkema) компаундируют и формуют литьем под давлением, следуя методике, которая изложена в примере 5.

Сравнительный пример 6. Испытание по элюированию индикатора на основе ароматического кетона, который не подвергнут микрокапсулированию, из изделия в синтетическое масло.

Изделие, изготовленное из материала образца сравнительного примера 5 (масса: 0,7366 г), подвергают испытанию в синтетическом масле таким образом, как описано в примере 6 и в соответствии с методикой, изложенной в примере 6.

Профиль элюирования индикатора, который не подвергнут микрокапсулированию, из цилиндра сравнительного примера 5 показан на фиг. 4. Индикатор, который не подвергнут микрокапсулированию, высвобождается из изделия намного быстрее, чем микрокапсулированный индикатор до внедрения в

полибутилен-терефталат, который описан в примерах 4-6. Приблизительно 75% индикатора высвобождается в течение первых 8 дней, и приблизительно 10% индикатора высвобождается за период времени от приблизительно 8 по 49 день.

Сравнительный пример 7. Изготовление изделия, содержащего ароматический индикатор, который не подвергнут микрокапсулированию.

Твердый ароматический индикатор С измельчают и просеивают через сито с размером ячеек 100 мкм. 0,4 кг индикатора (не микрокапсулированного), 1,52 кг изотактического полипропилена (Moplen HP556E LyndellBassell Industries) и 80 г этилен-метакрилатного сополимера (Lotryl 20 MA08, Arkema) компаундируют и формуют литьем под давлением, следуя методике, изложенной в примере 5.

Сравнительный пример 8. Испытание по элюированию индикатора, который не подвергнут микрокапсулированию, из изделия в синтетическое масло.

Изделие, изготовленное из материала образца сравнительного примера 7 (масса: 0,8348 г) подвергают испытанию в синтетическом масле с использованием методики, описанной в примере 6.

Профиль элюирования индикатора, который не подвергнут микрокапсулированию, из цилиндра сравнительного примера 7 приведен на фиг. 5. Индикатор, который не подвергнут микрокапсулированию, высвобождается из изделия намного быстрее, чем в случае сопоставимого изделия, в котором индикатор микрокапсулирован до внедрения в полипропилен, которое описано в примерах 7-9. По истечении 12 дней, приблизительно 50% общего количества индикатора высвобождается из изделия сравнительного примера 7, где индикатор не подвергнут микрокапсулированию, тогда как такое количество индикатора не высвобождается из сопоставимого изделия, имеющего микрокапсулированный индикатор, в течение периода времени вплоть до приблизительно 42 дней. Высвобождение индикатора, который не подвергнут микрокапсулированию, из изделия сравнительного примера 7 имеет первоначальное высвобождение, составляющее приблизительно 20% относительно применяемой дозы за первый день, с последующим линейным высвобождением в течение периода с 1 по 14 день, где общее высвобождение индикатора составляет от приблизительно 20% до приблизительно 55% относительно общего введения индикатора, и затем третье, более медленное, приблизительно линейное высвобождение, где общее высвобождение индикатора составляет от приблизительно 55% до приблизительно 85% относительно общего введения индикатора в течение периода времени с приблизительно 14 по приблизительно 49 день.

Сравнительный пример 9. Изготовление изделия, содержащего индикатор В, который не подвергнут микрокапсулированию.

Твердый индикатор В измельчают и просеивают через сито с размером ячеек 100 мкм. 8,2 г просеянного индикатора, 10,51 г диглицидилового простого эфира бисфенола А (Sigma) и 1,17 г триэтилентетрамина (технический сорт, Sigma) смешивают вместе, формуют с получением формы цилиндра и подвергают отверждению, следуя методике, которая описана в примере 2. Цилиндр является вполне однородным по всему объему и имеет светлый белый цвет с металлическим оттенком.

Сравнительный пример 10. Изготовление изделия, содержащего индикатор С, который не подвергнут микрокапсулированию.

Твердый индикатор С измельчают и просеивают через сито с размером ячеек 100 мкм. 8,2 г просеянного индикатора, 10,51 г диглицидилового простого эфира бисфенола А (Sigma) и 1,17 г триэтилентетрамина (технический сорт, Sigma) смешивают вместе, формуют с получением формы цилиндра и подвергают отверждению, следуя методике, которая описана в примере 2. Цилиндр содержит 40 мас.% индикатора С. Полученный цилиндр не однороден по направлению вглубь цилиндра, где отмечают скопление индикатора на дне цилиндра. Верхняя часть цилиндра имеет очень светлый желтый цвет, тогда как нижняя часть цилиндра имеет довольно интенсивный желтый цвет. Этот цвет становится темнее по мере приближения к донной части.

Сравнительный пример 11. Изготовление изделия, содержащего биоцид А, который не подвергнут микрокапсулированию.

8,2 г биоцида А, который не подвергнут микрокапсулированию, 10,51 г диглицидилового простого эфира бисфенола А (Sigma) и 1,17 г триэтилентетрамина (технический сорт, Sigma) смешивают вместе, формуют с получением формы цилиндра и подвергают отверждению, следуя методике, которая описана в примере 2. Цилиндр содержит 40 мас.% биоцида. Полученный цилиндр не однороден по направлению вглубь цилиндра, где отмечают скопление биоцида на дне цилиндра. Верхняя часть цилиндра имеет очень темный желтый цвет, а нижняя часть цилиндра имеет даже еще более темный желтый цвет, где темнота цвета усиливается по мере приближения к донной части.

Сравнительный пример 12. Изготовление изделия, содержащего жидкий индикатор D, который не подвергнут микрокапсулированию.

8,2 г жидкого индикатора D, который не подвергнут микрокапсулированию, 10,51 г диглицидилового простого эфира бисфенола А (Sigma) и 1,17 г триэтилентетрамина (технический сорт, Sigma) смешивают вместе, затем выливают в такую же пресс-форму, что описана в примере 2. Формованную композицию помещают в сушильный шкаф при 60°C на 2 ч для отверждения. По истечении 2 ч твердый цилиндр не оказывается не сформованным.

Пример 17. Испытание по элюированию для изделий, содержащих микрокапсулированный арома-

тический индикатор нефти В, с замедленным высвобождением в синтетическом масле.

Синтетическое масло, состоящее из 80% трансформаторного масла Transulate (Smith & Allan) и 20% масла Downtherm Q (Dow), используют в качестве модели масла для испытаний по изучению характеристик элюирования для изделия с замедленным высвобождением. Изделие в виде цилиндра (3,7556 г), содержащее микрокапсулированный ароматический индикатор В, изготовленное таким образом, как описано в примере 15, суспендируют в стеклянной бутылке, содержащей 200 мл вышеупомянутого синтетического масла. Раствор синтетического масла и цилиндр перемешивают при температуре 90°C. Методики для отбора образцов и замены масел аналогичны методикам, описанным в примере 3.

Профиль элюирования микрокапсулированного индикатора на основе испытательных образцов из примера 15 показан на фиг. 7. Высвобождение индикатора из изделия, содержащего микрокапсулированный индикатор В, является замедленным по сравнению с высвобождением индикатора, который не подвергнут микрокапсулированию, которое показано в сравнительном примере 13, описанном ниже. Композиции, содержащие микрокапсулированный индикатор, высвобождают несколько менее 1% относительно исходного количества присутствующего индикатора за 6 дней, тогда как образец сравнительного примера 13 высвобождает приблизительно 90% относительно исходного количества индикатора за тот же самый период времени.

Пример 18. Длительное испытание по элюированию ароматического индикатора нефти А из изделий с замедленным высвобождением в толуол.

Толуол используют в качестве модели масла для получения характеристик элюирования индикатора из изделий в форме цилиндров. По завершении испытания по элюированию на протяжении 4000 ч в толуоле в примере 3, тот же самый цилиндр подвергают длительному испытанию по элюированию в непрерывном режиме в толуоле при 60°C, следуя методике, описанной в примере 3.

Профиль элюирования индикатора в ходе длительного испытания показан на фиг. 8. Ясно, что композиция, полученная таким образом, как описано в примере 2, продолжает обеспечивать замедленное высвобождение индикатора с линейным высвобождением во всем временном диапазоне, после периода первоначальных 4000 ч, описанного в примере 3, и до истечения 16200 ч (~22 месяцев). Приблизительно 40% применяемого индикатора высвобождается в период времени между 4000 и 16200 ч.

Пример 19. Микрокапсулирование пятого индикатора нефти.

Пятый индикатор нефти (индикатор Е: твердый ароматический индикатор, плотность 2,6 г/см³ при 25°C и 1 атм) используют без какого-либо измельчения. 0,48 г натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Sigma) растворяют в 100 г воды и затем смешивают с 6,36 г смолы Beetle (BIP) и 0,14 г муравьиной кислоты (96%, Sigma) с получением водной смеси. Водную смесь перемешивают при 25°C в течение 1 ч.

100 г просеянного индикатора и водную смесь затем гомогенизируют вместе в течение 15 мин с помощью лабораторного гомогенизатора Silverson L4R. Гомогенизированную смесь перемешивают при 25°C в течение 2 ч и затем при 65°C в течение дополнительных 2 ч. Получающуюся в результате дисперсию фильтруют, сушат на воздухе в течение 24 ч и затем сушат в вакуумном сушильном шкафу при 50°C в течение 8 ч. Высушенный порошковый продукт фильтруют через сито с размером ячеек 800 мкм. Общее содержание индикатора в конечном порошковом продукте составляет 95,2%.

Пример 20. Изготовление изделий с замедленным высвобождением с микрокапсулированным индикатором нефти Е.

Смесь из 11,0 г частиц микрокапсулированного индикатора нефти, полученных в примере 19, 10,0 г диглицидилового простого эфира бисфенола А (Sigma) и 1,0 г триэтилентетрамина (технический сорт, Sigma), составляют в пластмассовом контейнере и смешивают с помощью шпателя из нержавеющей стали. Смесь переносят в пластмассовый шприц объемом 25 мл и впрыскивают в силиконовые пресс-формы. Эти пресс-формы имеют форму куба с длиной ребра 1,5 см. Сформованную композицию подвергают отверждению в сушильном шкафу при 60°C в течение 2 ч. Изделия в форме куба легко вынимаются из пресс-форм. Изделия содержат 47,6 мас.% индикатора Е. Кубы на внешний вид являются однородными по всему объему и проявляют лишь белый цвет с металлическим оттенком.

Пример 21. Изготовление изделий с замедленным высвобождением с микрокапсулированным индикатором нефти Е.

Смесь из 8,5 г частиц микрокапсулированного индикатора нефти, полученных в примере 19, с 5,0 г приготовленной в виде состава эпоксидной смолы I, состоящей из 4,0 г диглицидилового простого эфира бисфенола А (Sigma) и 1,0 г эпоксисоединения, и 1,0 г триэтилентетрамина (технический сорт, Sigma) составляют в пластмассовом контейнере и смешивают с помощью шпателя из нержавеющей стали. Смесь переносят в пластмассовый шприц объемом 25 мл и впрыскивают в силиконовые пресс-формы. Эти пресс-формы имеют форму куба с длиной ребра 1,5 см. Сформованную композицию подвергают отверждению в сушильном шкафу при 60°C в течение 2 ч. Изделия в форме куба легко вынимаются из пресс-форм. Изделия содержат 55,8 мас.% индикатора Е. Кубы на внешний вид являются однородными по всему объему и проявляют лишь белый цвет с металлическим оттенком.

Пример 22. Изготовление изделий с замедленным высвобождением с микрокапсулированным индикатором нефти Е.

Смесь из 8,5 г частиц микрокапсулированного индикатора нефти, полученных в примере 19, с 5,0 г

приготовленной в виде состава эпоксидной смолы II, состоящей из 3,50 г диглицидилового простого эфира бисфенола А (Sigma) и 1,5 г эпоксисоединения, и 1,0 г триэтилентетрамина (технический сорт, Sigma) составляют в пластмассовом контейнере и смешивают с помощью шпателя из нержавеющей стали. Смесь переносят в пластмассовый шприц объемом 25 мл и впрыскивают в силиконовые пресс-формы. Эти пресс-формы имеют форму куба с длиной ребра 1,5 см. Сформованную композицию подвергают отверждению в сушильном шкафу при 60°C в течение 2 ч. Изделия в форме куба легко вынимаются из пресс-форм. Изделия содержат 55,8 мас.% индикатора Е. Кубы на внешний вид являются однородными по всему объему и проявляют лишь белый цвет с металлическим оттенком.

Пример 23. Испытание по элюированию для куба с замедленным высвобождением в синтетическом масле.

Куб, изготовленный таким образом, как изложено в примере 20, содержащий микрокапсулированный ароматический индикатор Е, испытывают в синтетическом масле, следуя методике примера 17. Профиль элюирования показан на фиг. 9. Высвобождение индикатора из изделия является очень медленным, но стационарным и длительным (замедленным). Лишь менее 0,03% индикатора высвобождается за 26 дней элюирования. Такое высвобождение заметно медленнее, чем высвобождение индикатора Е, который не подвергнут микрокапсулированию, которое описано в сравнительном примере 14 и 15 ниже. Изделие, включающее чистый индикатор Е, изготовленное таким образом, как изложено в сравнительном примере 14, высвобождает приблизительно 28% относительно исходного количества индикатора за 26 дней (Сравнительный пример 15).

Пример 24. Испытание по элюированию для куба с замедленным высвобождением в синтетическом масле.

Куб, изготовленный таким образом, как изложено в примере 21, содержащий микрокапсулированный ароматический индикатор Е, испытывают в синтетическом масле, следуя методике примера 17. Профиль элюирования показан на фиг. 10. Менее 1,5% индикатора высвобождается за 5 месяцев элюирования. Высвобождение индикатора из изделия является стационарным, медленным и длительным (замедленным), но быстрее, чем при использовании чистого диглицидилового простого эфира бисфенола А и триэтилентетрамина в качестве блочного полимера (пример 20 и 23).

Пример 25. Испытание по элюированию для куба с замедленным высвобождением в синтетическом масле.

Куб, изготовленный таким образом, как изложено в примере 22, содержащий микрокапсулированный ароматический индикатор Е, испытывают в синтетическом масле, следуя методике примера 17. Профиль элюирования также показан на фиг. 10. Менее 5,5% индикатора высвобождается за 5 месяцев элюирования. Высвобождение индикатора из изделия является стационарным, медленным и длительным (замедленным), но намного более быстрым, в сравнении с использованием чистого диглицидилового простого эфира бисфенола А и триэтилентетрамина в качестве блочного полимера (пример 20 и 23) и с использованием приготовленной в виде состава эпоксидной смолы I в качестве блочного полимера.

Сравнительный пример 13. Испытание по элюированию ароматического индикатора нефти В, который не подвергнут микрокапсулированию, из изделия в синтетическое масло.

Изделие, изготовленное таким образом, как изложено в сравнительном примере 9 (масса: 3,7590 г), испытывают в синтетическом масле с применением методики, описанной в примере 17.

Профиль элюирования индикатора В, который не подвергнут микрокапсулированию, из цилиндра сравнительного примера 9 представлен на фиг. 11. Высвобождение индикатора из изделия, содержащего индикатор В, который не подвергнут микрокапсулированию, является очень быстрым и не замедленным в сравнении с высвобождением индикатора, который подвергнут микрокапсулированию, которое показано в примере 17, описанном выше. Изделие, изготовленное таким образом, как изложено в сравнительном примере 9, высвобождает приблизительно 90% за 6 дней. Композиции, содержащие микрокапсулированный индикатор, высвобождают несколько менее 1% относительно исходного количества присутствующего индикатора за такой же период времени (пример 17).

Сравнительный пример 14. Изготовление обладающих свойством высвобождения изделий с индикатором нефти Е, который не подвергнут микрокапсулированию.

Индикатор нефти Е используют без какого-либо измельчения. Смесь из 10,0 г частиц индикатора Е, 10,0 г диглицидилового простого эфира бисфенола А (Sigma) и 1,0 г триэтилентетрамина (technical grade, Sigma) составляют в пластмассовом контейнере и смешивают с помощью шпателя из нержавеющей стали. Смесь переносят в пластмассовый шприц объемом 25 мл и впрыскивают в силиконовые пресс-формы. Эти пресс-формы имеют форму куба с длиной ребра 1,5 см. Сформованную композицию подвергают отверждению в сушильном шкафу при 60°C в течение 2 ч. Изделия в форме куба легко вынимаются из пресс-форм. Изделия содержат 47,6 мас.% индикатора Е. Цилиндр проявляет почти белый цвет.

Сравнительный пример 15. Испытание по элюированию ароматического индикатора Е, который не подвергнут микрокапсулированию из изделия в синтетическое масло.

Изделие, изготовленное таким образом, как изложено в сравнительном примере 14 (масса: 5,1840 г), испытывают в синтетическом масле с применением методики, описанной в примере 17.

Профиль элюирования индикатора Е, который не подвергнут микрокапсулированию, из куба срав-

нительного примера 14 представлен на фиг. 12. Высвобождение индикатора из изделия, содержащего индикатор Е, который не подвергнут микрокапсулированию, является быстрым в сравнении с высвобождением индикатора, который подвергнут микрокапсулированию, которое показано в примерах 21 и 23, описанных выше. Изделие, изготовленное таким образом, как изложено в сравнительном примере 14, высвобождает приблизительно 28% за 26 дней. Композиции, содержащие микрокапсулированный индикатор, в примере 21 и 23 высвобождают несколько менее 0,03% относительно исходного количества присутствующего индикатора за 26 дней.

Хотя изобретение проиллюстрировано и описано в данном документе со ссылкой на конкретные аспекты изобретения, изобретение, как подразумевается, не ограничено приведенными подробностями. Напротив, в детали могут быть внесены различные изменения в пределах объема и серии эквивалентов пунктов формулы и без отступления от существа и объема изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция для доставки и высвобождения реагентов для добычи нефти, включающая: (а) микрокапсулы, которые содержат ядро, содержащее по меньшей мере один реагент для добычи нефти, и первую оболочку, содержащую полимерный микрокапсулянт, где реагент для добычи нефти содержится внутри микрокапсул, и (b) непрерывную полимерную матрицу, причем микрокапсулы внедрены в непрерывную полимерную матрицу.

2. Композиция по п.1, где микрокапсулы дополнительно включают одну или более оболочек, расположенных поверх первой оболочки, где каждая дополнительная оболочка содержит полимерный микрокапсулянт, который отличается от полимерного микрокапсулянта в соседней оболочке.

3. Композиция по п.1, где ядро включает множество субъядер, где каждое субъядро содержит по меньшей мере один реагент для добычи нефти, и субъядра диспергированы в неполимерном соединении.

4. Композиция по п.1, где ядро, содержащее по меньшей мере один реагент для добычи нефти, заключено в пределах микроматрицы, содержащей полимерный микрокапсулянт.

5. Композиция по п.1, где ядро включает множество субъядер, где каждое субъядро содержит по меньшей мере один реагент для добычи нефти, и субъядра заключены в пределах микроматрицы, содержащей полимерный микрокапсулянт.

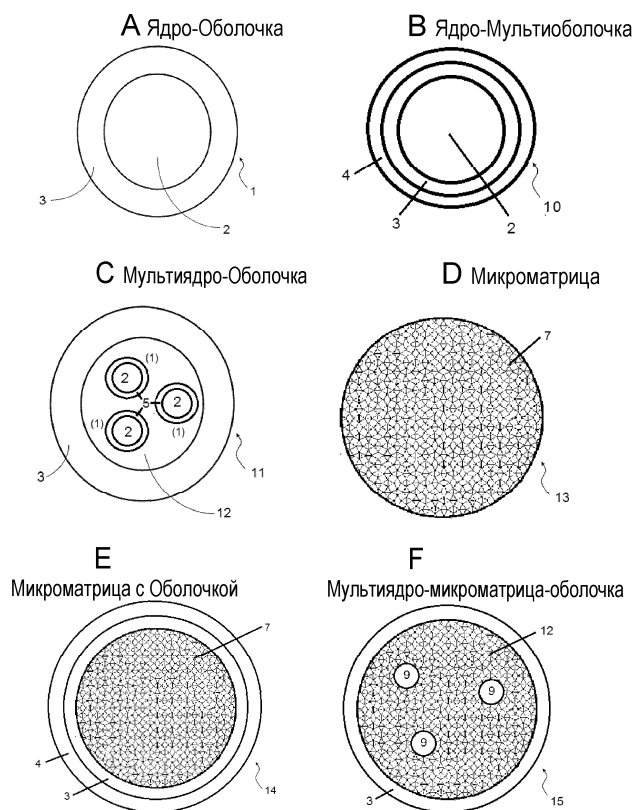
6. Композиция по п.2, где в том случае, когда микрокапсула включает в себя две или более оболочек, одна или более оболочек содержат реагент для добычи нефти.

7. Композиция по п.1, где полимерный микрокапсулянт представляет собой меламина-формальдегидную, мочевино-формальдегидную, фенолформальдегидную смолу, меламина-фенолформальдегидную смолу, фуранформальдегидную смолу, эпоксидную смолу, полиакрилат, сложный полиэфир, полиуретан, полиамид, простой полиэфир, полиимид, полиолефин, сополимеры полипропилена и полиэтилена, полистирол, функционализированные производные полистирола, желатин, производное желатина, целлюлозу, производное целлюлозы, крахмал, производное крахмала, поливиниловый спирт, этиленвинилацетатный сополимер, сополимер этилена и малеинового ангидрида, сополимер стирола и малеинового ангидрида, сополимер винилацетата и малеинового ангидрида, сополимер винилового простого эфира и малеинового ангидрида, сополимер метилвинилового простого эфира и малеинового ангидрида, сополимер октадецилвинилового простого эфира и малеинового ангидрида, полиакриламид, полиакриловую кислоту, поливинилпирролидон, сополимер на основе поливинилпирролидона, сополимер на основе полиакрилата, полиакриламид или сополимер на основе полиакриламида и их смеси.

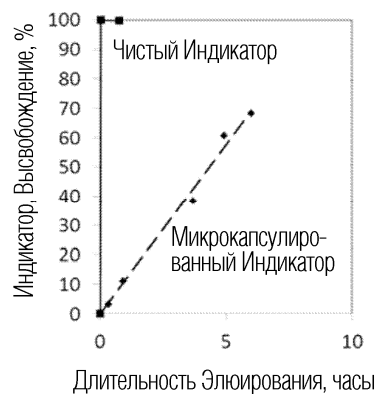
8. Композиция по п.1, где композиция имеет форму изделия, выполненного с возможностью размещения в углеводородном резервуаре.

9. Способ отслеживания потока флюида из углеводородного резервуара, включающий в себя стадии размещения в пределах скважины, пронизывающей указанный резервуар, композиции по п.1, где реагент для добычи нефти представляет собой индикатор, сбора одного или более образцов флюидов, идущих из скважины, и анализ образцов для определения по меньшей мере одной характеристики, выбираемой из: (а) присутствия или отсутствия индикатора и (b) концентрации одного или более индикаторов во флюидах, идущих из скважины.

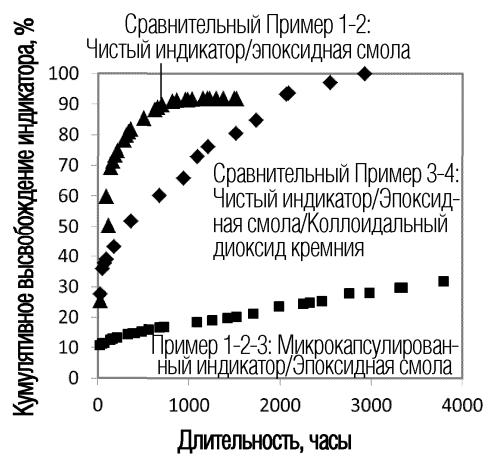
10. Способ обеспечения контролируемого медленного высвобождения реагента для добычи нефти в скважину или углеводородный резервуар, включающий размещение композиции по п.1 в пределах нефтеносной скважины или резервуара, где реагент для добычи нефти представляет собой агент для обработки скважины.



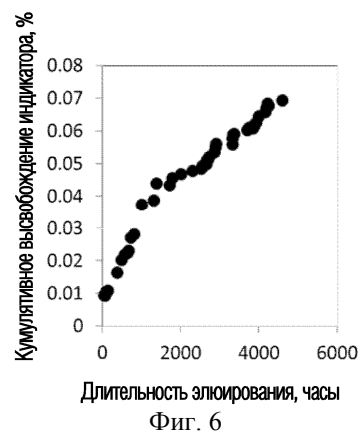
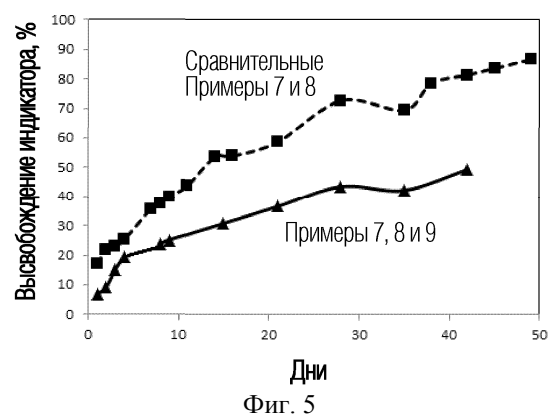
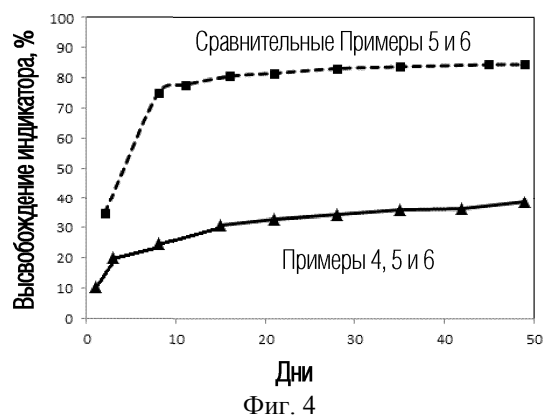
Фиг. 1

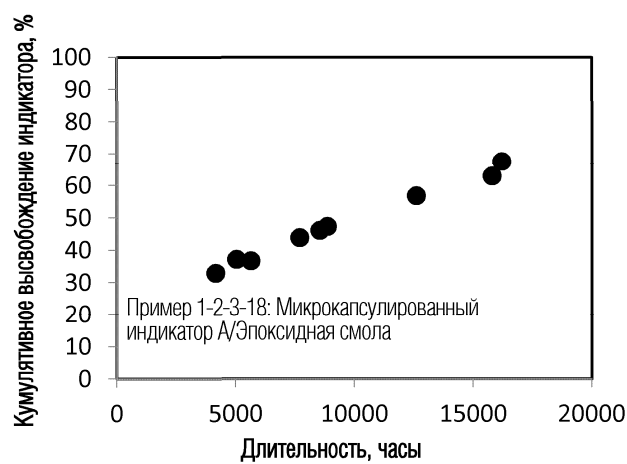


Фиг. 2



Фиг. 3

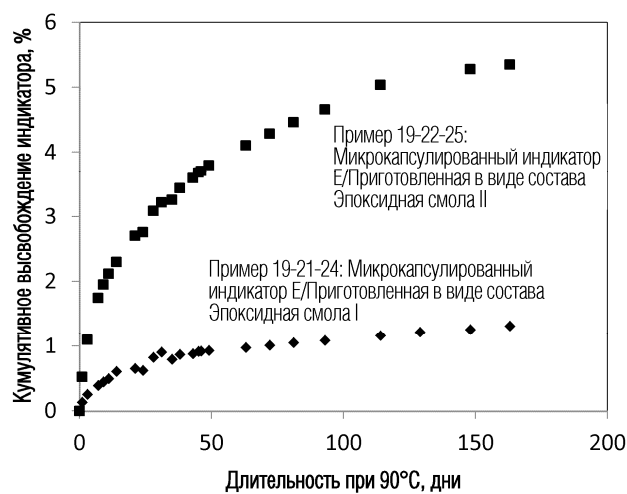




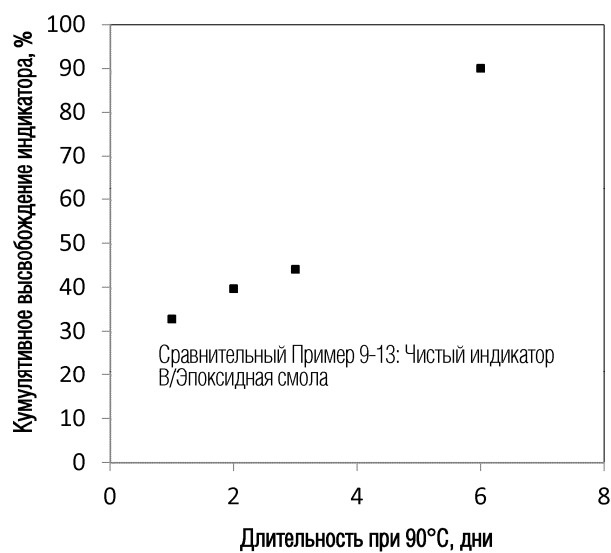
Фиг. 8



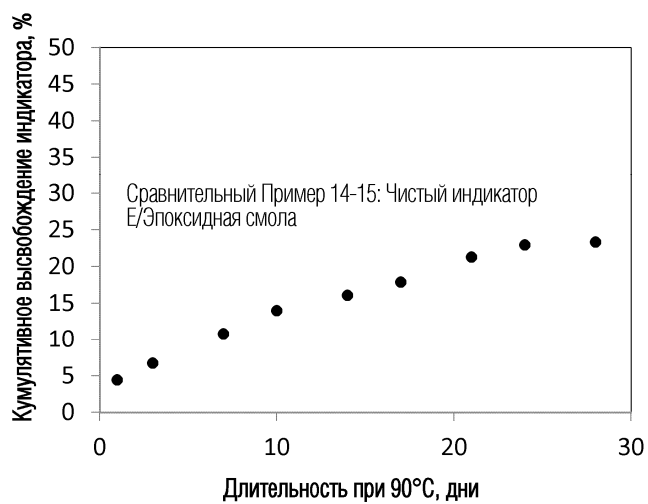
Фиг. 9



Фиг. 10



Фиг. 11



Фиг. 12



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2