

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202091140** (13) **A1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**(43) Дата публикации заявки
2020.09.29(51) Int. Cl. *C09K 8/588* (2006.01)
C08F 16/00 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2018.12.12

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ВОДОРАСТВОРИМЫЙ (СО)ПОЛИМЕР, ИНКАПСУЛИРОВАННЫЙ В ОБОЛОЧКЕ, И ПРИМЕНЕНИЕ ТАКОЙ КОМПОЗИЦИИ В ДОБЫЧЕ НЕФТИ И ГАЗА СО ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМИ СРЕДСТВАМИ

(31) 1762196

(72) Изобретатель:

(32) 2017.12.14

Брон Оливье, Лаубер Лионель (FR)

(33) FR

(74) Представитель:

(86) PCT/EP2018/084575

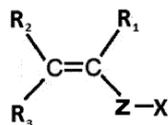
Носырева Е.Л. (RU)

(87) WO 2019/115619 2019.06.20

(71) Заявитель:

С.П.С.М. СА (FR)

(57) Настоящее изобретение относится к способу получения дисперсии гидрофильной фазы в липофильной фазе, содержащей гидрофильную фазу, содержащую по меньшей мере один водорастворимый (со)полимер, липофильную фазу, по меньшей мере один полимер на границе раздела фаз, состоящий по меньшей мере из одного мономера формулы (I)



в которой R_1 , R_2 , R_3 по отдельности представляют собой атом водорода, метильную группу, карбоксилатную группу и $Z-X$, Z выбран из группы, включающей $C(=O)-O$; $C(=O)-NH$; $O-C(=O)$; $NH-C(=O)-NH$; $NH-C(=O)-O$ и насыщенную или ненасыщенную, замещенную или незамещенную углеродную цепь, содержащую 1-20 атомов углерода, которая может содержать один или более гетероатомов, выбранных из азота и кислорода, X представляет собой группу, выбранную из группы алканоламидов, группы сложных эфиров сорбитана, группы этоксилированных сложных эфиров сорбитана, группы глицероловых сложных эфиров и группы полигликозидов и содержащую насыщенную или ненасыщенную, линейную, разветвленную или циклическую, необязательно ароматическую, углеводородную цепь.

A1**202091140****202091140****A1**

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩЕЙ
ВОДОРАСТВОРИМЫЙ (СО)ПОЛИМЕР, ИНКАПСУЛИРОВАННЫЙ В
ОБОЛОЧКЕ, И ПРИМЕНЕНИЕ ТАКОЙ КОМПОЗИЦИИ В ДОБЫЧЕ НЕФТИ И
ГАЗА СО ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМИ СРЕДСТВАМИ**

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к способу получения композиции, содержащей по меньшей мере один водорастворимый (со)полимер, инкапсулированный в оболочке.

Еще одна особенность настоящего изобретения относится к способу интенсификации добычи нефти и газа с применением указанной композиции.

ОПИСАНИЕ УРОВНЯ ТЕХНИКИ

Большинство эксплуатируемых в настоящее время нефтяных месторождений превратились в зрелые и в связи с этим характеризуются снижением нефтеотдачи или имеют тенденцию к скорому снижению. Уровень добычи для таких месторождений в настоящее время составляет в среднем порядка 15-35% по отношению к начальному количеству нефти. Таким образом, они характеризуются достаточно значительным потенциалом нефтеотдачи.

Как правило, неочищенную нефть, содержащуюся в залежах, добывают в несколько стадий.

В первую очередь, нефтеотдача происходит из природных энергетических ресурсов флюидов и горных пород, которые подвергаются декомпрессии. После этой фазы истощения количество нефти, добытой на поверхности, составляет в среднем примерно 5-15% от исходного запаса. Поэтому на второй стадии необходимо использовать методики, направленные на повышение значений выхода добычи при сохранении давления в толще месторождения.

Наиболее часто применяемый способ предусматривает закачивание воды в залежи через нагнетательные скважины, предназначенные для этой цели. Это называется

вторичной добычей. Эту вторую фазу останавливают, когда соотношение вода/нефть становится слишком большим, т. е. когда количество воды в смеси, получаемой при выработке, является слишком большим. Такой вторичный уровень добычи обеспечивает дополнительную добычу порядка от 10 до 20%.

Другие методики, которые можно применять, объединяют под названием методики интенсификации добычи нефти (EOR). Их целью является добыча дополнительно от 10 до 35% нефти относительно исходного количества нефти. Различные виды обработки с применением нагрева или без него известны под термином «интенсификация добычи нефти», такие как методики, выполняемые посредством электричества, смешивания, парообразования и химических превращений для увеличения добычи оставшейся нефти (См. «Oil & Gas Science and Technology» – IFP review, vol 63 (2008) No. 1, pp 9-19).

Термин «нефть» означает любой тип нефти, т. е. как легкую, так и тяжелую нефть, или даже битум. Нефть, как правило, является результатом естественного превращения органического материала и состоит из смеси углеводородов. В описании известного уровня техники или настоящего изобретения термины «нефтепродукт» и «нефть» используются для обозначения одного и того же материала, за исключением утверждений о составе эмульсии или дисперсии.

Эффективность промывки путем нагнетания воды обычно повышается путем добавления водорастворимых (со)полимеров. Ожидаемыми и доказанными преимуществами применения (со)полимера, за счет «загущения» нагнетаемых вод, являются улучшенная промывка и уменьшенный контраст вязкости между флюидами для контроля их коэффициента подвижности в толще месторождения, а также для быстрой и эффективной добычи нефти. Такие (со)полимеры увеличивают вязкость воды.

Специалисту в данной области техники известно, что синтетические водорастворимые (со)полимеры, в частности (со)полимеры на основе акриламида, являются весьма полезными (со)полимерами для увеличения вязкости водных растворов; таким образом, они являются основным видом, применяемым при добыче со вспомогательными средствами.

Однако полимеры на основе акриламида легко поддаются химическому, биологическому и механическому разложению. Были предложены решения в документах WO 2010/133258 и WO 2013/108173 для улучшения стойкости полимеров к химическому разложению и высоким значениям температуры. Другие решения были предложены в документах US 2012/0292029 и US 2015/041143 для предотвращения механического разрушения полимеров путем применения подходящего материала.

В документе US 7897546 описано применение микрочастиц высокосшитого, инкапсулированного, вспениваемого полимера для модифицирования водопроницаемости в подземном коллекторе. Данные полученные микрочастицы набухают в воде. Их набухание в некоторых зонах образования обеспечивает закупорку указанных зон в результате образования геля.

В документе US 2011/0312858 описано применение капсулы, изготовленной из боросиликатного стекла, содержащей химическое соединение, в нефтяном месторождении для стадий бурения, цементирования и интенсификации. Соединение может представлять собой набухающий в воде полимер.

В документе WO 83/00337 раскрыта «самообращаемая» эмульсия типа «вода-в-масле», применяемая в способе интенсификации добычи нефти. Эта эмульсия включает водную фазу, содержащую растворимый в воде полимер полиакриламидного типа. Она также содержит эмульгатор типа «вода-в-масле» и обращающее средство, которое обеспечивает самообращение эмульсии. Водорастворимый полимер не содержится в полимере, разрушающемся в подземном пласте месторождения.

Такие различные полимеры, которые могут быть или не быть инкапсулированы, не подходят для применения при интенсификации добычи нефти промывкой, поскольку они не могут проходить далеко в пласт и, таким образом, вызывать равномерную и эффективную промывку коллектора. В действительности, гель, из-за своего выборочного размещения, изменяет промывку коллектора и не способен выталкивать нефть. Обработка для повышения охвата площади является специфичной и нацелена на модифицирование проницаемости коллектора локальным образом.

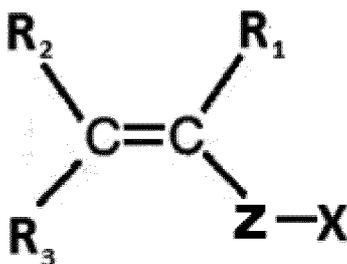
Проблема, которую предлагает решить заявитель, состоит в обеспечении возможности нагнетания водной композиции, содержащей полимеры, в контексте операции(й) интенсификации добычи нефти или газа путем промывки подземного пласта, в то же

время избегая механического и химического разложения полимеров при нагнетании композиции и внутри подземного пласта.

РАСКРЫТИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к способу получения дисперсии гидрофильной фазы в липофильной фазе. Эта дисперсия содержит:

- гидрофильную фазу, содержащую по меньшей мере один водорастворимый (со)полимер,
- липофильную фазу,
- по меньшей мере один полимер на границе раздела фаз, состоящий из по меньшей мере одного мономера формулы (I):



Формула (I),

где

- R₁, R₂, R₃ по отдельности выбраны из группы, включающей атом водорода, метильную группу, карбоксилатную группу и Z-X,
- Z выбран из группы, включающей C(=O)-O; C(=O)-NH; O-C(=O); NH-C(=O)-NH; NH-C(=O)-O и насыщенную или ненасыщенную, замещенную или незамещенную углеродную цепь, содержащую 1-20 атомов углерода, которая может содержать один или более гетероатомов, выбранных из азота и кислорода,
- X представляет собой группу, выбранную из группы алканоламидов, группы сложных эфиров сорбитана, группы этоксилированных сложных эфиров сорбитана, группы глицероловых сложных эфиров и группы полигликозидов и содержащую

насыщенную или ненасыщенную, линейную, разветвленную или циклическую, необязательно ароматическую, углеводородную цепь.

«Полимер, состоящий из по меньшей мере одного мономера» используется для обозначения полимера, полученного из множества молекул по меньшей мере одного мономера. Таким образом, полимер из мономера соответствует полимеру, полученному из множества повторяющихся звеньев молекул мономера.

Дисперсия гидрофильной фазы в липофильной фазе

Композиция, полученная в соответствии с настоящим изобретением, представляет собой дисперсию гидрофильной фазы в липофильной фазе. Другими словами, липофильная фаза представляет собой непрерывную фазу, а гидрофильная фаза представляет собой дисперсную фазу. Полимер на границе раздела фаз помещают на границу раздела фаз между гидрофильной фазой и липофильной фазой. Предпочтительно гидрофильная фаза представляет собой водную фазу, и липофильная фаза представляет собой масляную фазу. Таким образом, композиция, полученная в соответствии с настоящим изобретением, предпочтительно представляет собой дисперсию типа «вода-в-масле», более предпочтительно эмульсию типа «вода-в-масле».

Полимер на границе раздела фаз, полученный в результате полимеризации по меньшей мере одного мономера формулы (I), образует оболочку на границе раздела гидрофильной фазы и липофильной фазы. В общем, оболочка выдерживает виды механического стресса, такие как усилие сдвига, и более конкретно усилие сдвига при получении раствора полимера, при его нагнетании через клапаны, штуцеры и другие сужения проходного сечения со скоростями прохода более 3 метров в секунду или при промывке подземного пласта вблизи соединения пласта и скважины. Оболочка также выдерживает виды химического стресса, которые могут быть вызваны присутствием кислорода, H_2S или металлов на фазе нагнетания. Предпочтительно оболочка является полупроницаемой.

Как уже было указано, предпочтительно дисперсия представлена в виде обращенной эмульсии.

В общем, гидрофильная фаза принимает форму микрометровых капель, диспергированных, предпочтительно эмульгированных, в липофильной фазе. Средний размер этих капель предпочтительно составляет от 0,01 до 30 мкм, более предпочтительно от 0,05 до 3 мкм. Таким образом, полимер на границе раздела фаз находится на границе раздела фаз между гидрофильной фазой и липофильной фазой в каждой капле. Средний размер капель предпочтительно измеряют с помощью лазерного измерительного устройства с применением стандартных методик, которые являются частью общеизвестных знаний специалиста в данной области техники. Для этого можно применять, например, устройство Mastersizer от Malvern.

В общем, дисперсия, полученная в соответствии с настоящим изобретением, содержит от 10 до 65 вес. % водорастворимого (со)полимера, более предпочтительно от 30 до 60 вес. %.

Кроме того, дисперсия, полученная в соответствии с настоящим изобретением, имеет весовое отношение гидрофильная фаза/липофильная фаза предпочтительно от 0,1 до 100, более предпочтительно от 1 до 80 и еще более предпочтительно от 10 до 60.

Водорастворимый (со)полимер гидрофильной фазы

Водорастворимый (со)полимер может представлять собой природный полимер, например, ксантановые камеди, гуаровые камеди, шизофиллан, склероглюкан или другие соединения семейства полисахаридов, или синтетический либо полусинтетический (со)полимер. Предпочтительно водорастворимый (со)полимер представляет собой синтетический (со)полимер.

Если водорастворимый (со)полимер представляет собой синтетический (со)полимер, он предпочтительно представляет собой (со)полимер, полученный из по меньшей мере одного неионогенного мономера, и/или по меньшей мере одного анионного мономера, и/или по меньшей мере одного катионного мономера, и/или цвиттер-ионного мономера.

Неионогенный мономер или неионогенные мономеры, которые можно применять в рамках настоящего изобретения, можно выбрать, в частности, из группы, включающей водорастворимые виниловые мономеры. Неионогенный мономер не предусматривает мономеров формулы (I). Предпочтительные мономеры, относящиеся к данному классу,

представляют собой, например, акриламид, метакриламид, N-изопропилакриламид, N,N-диметилакриламид и N-метилолакриламид. Также возможно применение N-винилформамида, N-винилацетамида, N-винилпиридина и N-винилпирролидона, акрилоилморфолина (АСМО), глицидилметакрилата, глицерилметакрилата и диацетонакриламида. Предпочтительный неионогенный мономер представляет собой акриламид.

Анионный мономер или мономеры предпочтительно выбирают из акриловой кислоты, метакриловой кислоты, итаконовой кислоты, малеиновой кислоты, акриламида трет-бутилсульфоновой кислоты (также называемой АТBS или 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислотой), винилсульфоновой кислоты, винилфосфоновой кислоты, причем указанный анионный мономер не превращен в соль, частично или полностью превращен в соль, и солей 3-сульфопропилметакрилата. Солевая форма предпочтительно соответствует солям щелочных металлов (Li, Na, K и т. д.), щелочноземельных металлов (Ca, Mg и т. д.) или аммония, в частности, солям четвертичного аммония.

Выше и ниже в данном документе катионные мономеры и анионные мономеры, например, MADAME и АТBS, включают несолевые, солевые, частично и полностью солевые формы.

Катионный мономер или катионные мономеры, которые можно применять в рамках настоящего изобретения, могут быть выбраны, в частности, из мономеров акриламидного, акрилового, винилового, аллилового или малеинового типа с функциональной группой четвертичного аммония, полученной путем образования соли или кватернизации. Следует упомянуть, в частности и неограничивающим способом, кватернизованный диметиламиноэтилакрилат (ADAME) и кватернизованный диметиламиноэтилакрилат (MADAME), диметилдиаллиламмония хлорид (DADMAC), акриламидопропилтриметиламмония хлорид (АРТАС) и метакриламидопропилтриметиламмония хлорид (МАРТАС).

Катионный мономер или мономеры также могут быть выбраны из гидрофобных катионных мономеров, описанных в патенте FR 2868783.

Цвиттер-ионный мономер или мономеры можно также применять в контексте настоящего изобретения; они объединяют как анионные, так и катионные заряды на

одном и том же мономере. В частности, они могут быть выбраны из мономеров бетаина, сультаина, сульфобетаина, фосфобетаина и карбоксибетаина. Примеры цвиттер-ионных мономеров включают сульфопропилдиметиламмония этилметакрилат, сульфопропилдиметиламмония пропилметакриламид, сульфопропил-2-винилпиридиний и фосфатоэтилтриметиламмония этилметакрилат.

В соответствии с конкретным вариантом осуществления настоящего изобретения, водорастворимый (со)полимер состоит только из ATBS.

Водорастворимый (со)полимер предпочтительно представляет собой анионный (со)полимер на основе акриламида, предпочтительно (со)полимер акриламида и акриламида трет-бутилсульфоновой кислоты (ATBS), необязательно частично пост-гидролизированный, более предпочтительно тройной (со)полимер акриламида, акриловой кислоты и акриламида трет-бутилсульфоновой кислоты (ATBS).

Водорастворимый (со)полимер предпочтительно содержит от 10 мол. % до 50 мол. % анионного(ых) мономера(ов), более предпочтительно от 20 мол. % до 45 мол. %.

Водорастворимый (со)полимер предпочтительно содержит от 50 мол. % до 90 мол. % неионогенного(ых) мономера(ов), более предпочтительно от 60 мол. % до 75 мол. %.

Предпочтительно водорастворимый (со)полимер содержит только мономерные анионные и неионогенные звенья. Другими словами, его предпочтительно получают из по меньшей мере одного анионного мономера и по меньшей мере одного неионогенного мономера.

В соответствии с настоящим изобретением, водорастворимый (со)полимер может иметь линейную, разветвленную, звездообразную или гребневидную структуру. Такие структуры могут быть получены путем подбора инициатора, средства для переноса цепи, методики полимеризации, такой как контролируемая радикальная полимеризация, известная как RAFT (обратимая передача цепи по механизму присоединение-фрагментация), NMP (нитроксид-опосредованная полимеризация) или ATRP (радикальная полимеризация с переносом атома), внедрение структурных мономеров или концентрирование, и т. д. Общие знания специалиста в данной области техники позволят ему получить водорастворимый (со)полимер с одним из этих типов структуры.

В соответствии с настоящим изобретением, водорастворимый (со)полимер преимущественно является линейным или структурированным. Структурированный (со)полимер (разветвленный, звездообразный или гребневидный) означает нелинейный (со)полимер, который содержит боковые цепи, обеспечивающие при растворении этого (со)полимера в воде получение состояния с высоким уровнем переплетения, что приводит к очень высоким значениям вязкости при низких градиентах. Водорастворимый полимер не является сшитым.

В случае если (со)полимер является структурированным, он может быть структурирован:

- с помощью по меньшей мере одного структурообразующего средства, которое может быть выбрано из группы, включающей ненасыщенные мономеры полиэтилена (содержащие по меньшей мере две ненасыщенные функциональные группы), такие как, например, винильные, аллильные, акриловые функциональные группы и функциональные эпоксигруппы, и для примера могут быть указаны метилен-бис-акриламид (МВА), триаллиламин, или
- с помощью макроинициаторов, таких как полипероксиды, полиазосоединения и полимеры, представляющие собой средства для переноса цепи, такие как (со)полимеры полимеркаптана.

В соответствии с конкретным вариантом осуществления, водорастворимый (со)полимер может содержать по меньшей мере одну группу с LCST.

В соответствии с общими знаниями специалиста в данной области техники, группы с LCST соответствуют группам, растворимость которых в воде для определенной концентрации изменяется за пределами некоторой температуры и зависит от содержания солей. Она представляет собой группу с температурой перехода при нагревании, определяющей недостаток ее аффинности с растворяющей средой. Отсутствие аффинности с растворителем приводит к помутнению или потере прозрачности, что может быть вызвано осаждением, агрегацией, образованием геля или увеличением вязкости среды. Минимальная температура перехода известна как «LCST» (нижняя критическая температура растворения). Для каждой концентрации группы с LCST наблюдали температуру перехода при нагревании. Она выше, чем LCST, которая является самой низкой точкой на кривой. Ниже этой температуры

(co)полимер является растворимым в воде; выше этой температуры (co)полимер теряет свою способность растворяться в воде.

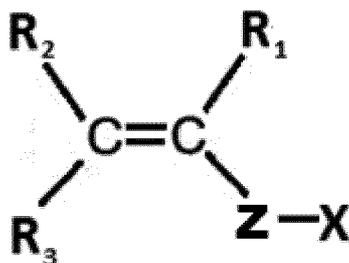
В соответствии с конкретным вариантом осуществления, водорастворимый (co)полимер может содержать по меньшей мере одну группу с UCST.

В соответствии с общими знаниями специалиста в данной области техники, группы с UCST соответствуют группам, растворимость которых в воде для определенной концентрации изменяется ниже некоторой температуры и зависит от содержания солей. Она представляет собой группу с температурой перехода при охлаждении, определяющей недостаток ее аффинности с растворяющей средой. Отсутствие аффинности с растворителем приводит к помутнению или потере прозрачности, что может быть вызвано осаждением, агрегацией, образованием геля или увеличением вязкости среды. Максимальная температура перехода известна как «UCST» (верхняя критическая температура растворения). Для каждой концентрации группы с UCST наблюдали температуру перехода при охлаждении. Она выше, чем LCST, которая является самой низшей точкой на кривой. Выше этой температуры (co)полимер является растворимым в воде; ниже этой температуры (co)полимер теряет свою способность растворяться в воде.

В соответствии с настоящим изобретением, (co)полимер преимущественно характеризуется высокой молекулярной массой. «Высокая молекулярная масса» обозначает значения молекулярной массы, составляющие по меньшей мере 1 миллион г/моль, предпочтительно от 2 до 40 миллионов г/моль, более предпочтительно от 5 до 30 миллионов г/моль. Молекулярная масса понимается как средневесовая молекулярная масса.

Полимер на границе раздела фаз

Как уже было указано, полимер на границе раздела фаз получают из по меньшей мере одного мономера формулы (I):



Формула (I),

где

- R1, R2, R3 по отдельности выбраны из группы, включающей атом водорода, метильную группу, карбоксилатную группу и Z-X,
- Z выбран из группы, включающей C(=O)-O; C(=O)-NH; O-C(=O); NH-C(=O)-NH; NH-C(=O)-O и насыщенную или ненасыщенную, замещенную или незамещенную углеродную цепь, содержащую 1-20 атомов углерода, которая может содержать один или более гетероатомов, выбранных из азота и кислорода,
- X представляет собой группу, выбранную из группы алканоламидов, группы сложных эфиров сорбитана, группы этоксилированных сложных эфиров сорбитана, группы глицерильных сложных эфиров и группы полигликозидов и содержащую насыщенную или ненасыщенную, линейную, разветвленную или циклическую, необязательно ароматическую, углеводородную цепь.

Таким образом, X может, в частности, быть одним из следующих групп:

- алканоламид, предпочтительно с формулой моноолеата диэтаноламида (Witcamide 511), стеароилэтаноламида (Witcamide 70), моноизопропаноламида олеиновой кислоты (Witcamide 61), моноизопропаноламида изостеариновой кислоты (Witcamide SPA), моноизопропаноламида кокосовой кислоты (Empilan CLS), моноэтаноламида кокосовой кислоты, диэтаноламида олеиновой кислоты (Mechanyl), олеилмоноизопропаноламида (Simaline IE 101),
- сложный эфир сорбитана, например, но не исключительно, сорбитана монолаурат (Span 20), сорбитана монопальмитат (Span 40), сорбитана моностеарат (Span 60), сорбитана моноизостеарат (Span 70), сорбитана тристеарат (Span 65), сорбитана

моноолеат (Span 80), сорбитана сесквиолеат (Span 83) или сорбитана триолеат (Span 85),

- этоксилированный сложный эфир сорбитана, предпочтительно с формулой сорбитана монолаурата полиэтиленгликоля (Tween 20), сорбитана монопальмитата полиэтиленгликоля (Tween 40), сорбитана моностеарата полиэтиленгликоля (Tween 60), сорбитана моноолеата полиэтиленгликоля (Tween 80) или сорбитана триолеата полиэтиленгликоля (Tween 85),

- глицериловый сложный эфир, предпочтительно с формулой полиглицерина монолаурата (Decaglyn 1L), полиглицерина миристата (Decaglyn 1-M), полиглицерина декаолеата (Polyaldo 10-10-0), полиглицерина дистеарата (Polyaldo 6-2-S), полиглицерина олеата (Polyaldo 10-1-0), полиглицерина капрата (Polyaldo 10-1 CC KFG), полиглицерина стеарата (Polyaldo 10-1-S),

- полиглюкозид, предпочтительно с формулой децилглюкозида (Triton BG-10), лаурилглюкозида (Plantacare 1200 UP), каприлглюкозида (Plantacare 810 UP), бутилглюкозида (Simulsol SL 4), гептилглюкозида (Simulsol SL 7 G), октил- и децилглюкозида (Simulsol SL 8), децилглюкозида (Simulsol SL 10), ундецилглюкозида (Simulsol SL 11 W), децил- и гексадецилглюкозида (Simulsol SL 26), октил- и гексадецилглюкозида (Simulsol SL 826).

В соответствии с одним конкретным вариантом осуществления, мономер формулы (I) характеризуется значением HLB предпочтительно менее 4,5 и предпочтительно по меньшей мере 1.

Значение HLB («гидрофильно-липофильного баланса») обеспечивает возможность количественного определения баланса, существующего между гидрофильной частью и липофильной частью молекулы. Это значение определяют путем расчета значений разных частей молекулы, как описано у Griffin в 1949 (Griffin WC, Classification of Surface-Active Agents by HLB, Journal of the Society of Cosmetic Chemists 1 (1949): 311).

В настоящем изобретении метод Гриффина, используемый обычно, основан на расчете значений для химических групп молекулы. Гриффин присваивал значение от 0 до 20, таким образом обеспечивая информацию о растворимости молекулы в гидрофильной среде и в липофильной среде. Таким образом, вещества с HLB 10 распределяются

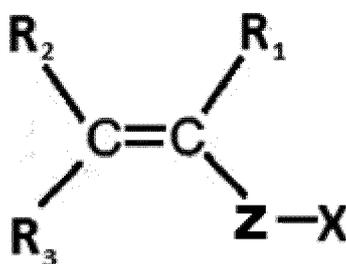
равномерно в двух фазах, а именно гидрофильная часть – в гидрофильной фазе, и гидрофильная часть – в липофильной фазе.

$$HLB = 20 (Mh/M),$$

M: молекулярная масса молекулы,

Mh: молекулярная масса гидрофильной части.

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления, мономер формулы (I) имеет следующую формулу:

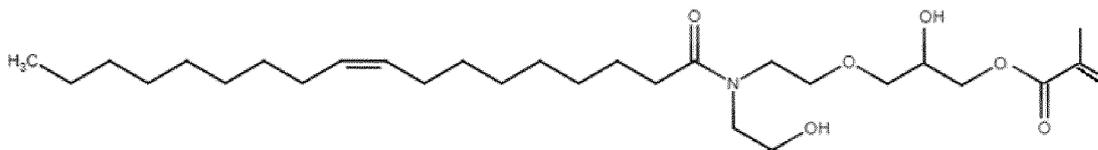


где

- R1, R2, R3 по отдельности представляют собой атом водорода или метильную группу,
- Z выбран из группы, включающей CH₂, C(=O)-O, C(=O)-NH и -(C=O)-O-CH₂-CH(OH)-CH₂,
- X представляет собой группу, выбранную из группы алканоламидов и группы сложных эфиров сорбитана и содержащую насыщенную или ненасыщенную, линейную, разветвленную или циклическую, необязательно ароматическую, углеводородную цепь.

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления мономер формулы (I) выбран из (мет)акрилата сорбитана моноолеата, 2-гидроксипропил(мет)акрилата диэтаноламида моноолеата или глицерил(мет)акрилата или сорбитана моноолеата.

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления, мономер формулы (I) является следующим:



Данный предпочтительный мономер соответствует формуле $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$.

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления, полимер на границе раздела фаз получают в результате полимеризации по меньшей мере одного мономера формулы (I).

В одном конкретном варианте осуществления полимер на границе раздела фаз получают в результате полимеризации по меньшей мере одного мономера формулы (I) и по меньшей мере одного неионогенного мономера, и/или по меньшей мере одного анионного мономера, и/или по меньшей мере одного катионного мономера.

Различные применяемые мономеры можно выбирать из соответствующих списков, указанных ранее в описании водорастворимого (co)полимера.

Предпочтительно полимер на границе раздела фаз содержит от 0,0001 до 10 вес. %, более предпочтительно от 0,0001 до 5 вес. % и еще более предпочтительно от 0,0001 до 1 вес. % мономеров формулы (I) относительно общего веса мономеров.

Если применимо, полимер на границе раздела фаз содержит от 50 до 99,9999 вес. %, более предпочтительно от 60 до 99,9999 вес. % неионогенных мономеров (отличных от мономера с формулой (I)) относительно общего веса мономеров.

Если применимо, полимер на границе раздела фаз содержит от 10 до 99,9999 вес. %, более предпочтительно от 20 до 99,9999 вес. % анионного мономера относительно общего веса мономеров.

Если применимо, полимер на границе раздела фаз содержит от 1 до 99,9999 вес. %, более предпочтительно от 10 до 99,9999 вес. % катионных мономеров относительно общего веса мономеров.

Оболочка

В соответствии с настоящим изобретением, полимер на границе раздела фаз образует оболочку вокруг капель, образующих гидрофильную фазу. Помимо мономеров, указанных выше, полимер на границе раздела фаз может содержать по меньшей мере одно структурообразующее средство. Структурообразующее средство предпочтительно выбирают из диаминдиакриламидов или метакриламидов; сложных эфиров ди-, три- или тетрагидроксиакриловой кислоты; сложных эфиров ди-, три- или тетрагидроксиметакриловой кислоты; дивиниловых соединений, предпочтительно разделенных азогруппой; диаллиловых соединений, предпочтительно разделенных азогруппой; виниловых сложных эфиров двух- или трехосновных кислот; аллиловых сложных эфиров двух- или трехосновных кислот; метилен-бис-акриламида; диаллиламина; триаллиламина; хлорида тетрааллиламмония; дивинилсульфона; диметакрилата полиэтиленгликоля и диаллилового простого эфира диэтиленгликоля.

Способ получения

Как уже было указано, настоящее изобретение относится к способу получения дисперсии, описанной выше.

В соответствии с настоящим изобретением, водорастворимый (со)полимер предпочтительно получают в результате полимеризации обратной эмульсии или обратной микроэмульсии. Эта методика полимеризации является общеизвестной специалистам в данной области техники. Она состоит из эмульгирования в липофильной фазе гидрофильной фазы, содержащей мономер или мономеры. Такое эмульгирование обычно происходит с применением поверхностно-активного вещества типа «вода-в-масле». После полимеризации мономера или мономеров необязательно добавляют поверхностно-активное вещество типа «масло-в-воде», чтобы оно позднее способствовало инверсии эмульсии в воде.

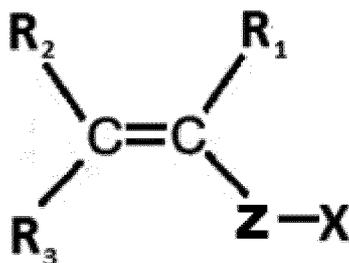
Липофильная фаза дисперсии, полученной в соответствии с настоящим изобретением, содержит по меньшей мере один липофильный растворитель. Липофильную фазу предпочтительно выбирают из углеводородных масел с температурой кипения по меньшей мере 100°C, предпочтительно по меньшей мере 135°C, более предпочтительно по меньшей мере 180°C. Предпочтительно липофильную фазу выбирают из углеводородных масел с температурой кипения не более 200°C. Если масло имеет

диапазон значений температуры кипения, термин «температура кипения» означает нижний предел диапазона значений температуры кипения.

Липофильный растворитель предпочтительно представляет собой углеводородное масло. Данное углеводородное масло можно выбирать из алифатических углеводородов, ароматических углеводородов или смесей этих масел. Примеры этих масел включают без ограничения растворители, не смешиваемые с водой, такие как парафиновые углеводороды; нафталиновые углеводороды; ароматические углеводороды; олефины и их смеси. Парафиновые углеводороды могут быть насыщенными, линейными или разветвленными парафиновыми углеводородами. Ароматические углеводороды включают без ограничения толуол и ксилол. Масло можно выбирать из растительных масел, например, соевого масла, масла канолы или любых других масел, полученных из семян любого из нескольких сортов растения канولا. Масло можно получать из возобновляемых сырьевых материалов, таких как изоамиллаурат, или возобновляемых изопарафинов, таких как продаваемые компанией Total под торговой маркой Biolife.

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления, полимеризацию полимера на границе раздела фаз проводят во время полимеризации водорастворимого (со)полимера гидрофильной фазы. Другими словами и более конкретно, один конкретный способ в соответствии с настоящим изобретением для получения дисперсии гидрофильной фазы в липофильной фазе предусматривает следующие стадии:

- a) получение гидрофильной фазы, содержащей по меньшей мере один мономер, отличный от мономера формулы (I),
- b) получение липофильной фазы, содержащей липофильный растворитель и по меньшей мере один мономер формулы (I):



Формула (I),

где

- R1, R2, R3 по отдельности выбраны из группы, включающей атом водорода, метильную группу, карбоксилатную группу и Z-X,
 - Z выбран из группы, включающей C(=O)-O; C(=O)-NH; O-C(=O); NH-C(=O)-NH; NH-C(=O)-O и насыщенную или ненасыщенную, замещенную или незамещенную углеродную цепь, содержащую 1-20 атомов углерода, которая может содержать один или более гетероатомов, выбранных из азота и кислорода,
 - X представляет собой группу, выбранную из группы алканоламидов, группы сложных эфиров сорбитана, группы этоксилированных сложных эфиров сорбитана, группы глицерильных сложных эфиров и группы полигликозидов и содержащую насыщенную или ненасыщенную, линейную, разветвленную или циклическую, необязательно ароматическую, углеводородную цепь,
- с) введение гидрофильной фазы в липофильную фазу при перемешивании для образования дисперсии гидрофильной фазы в липофильной фазе,
- d) сразу после образования дисперсии обеспечение полимеризации мономеров гидрофильной фазы и полимеризацию по меньшей мере одного мономера с формулой (I).

Порядок стадий а) и b) не имеет значения, стадию b) можно выполнять перед стадией а).

По меньшей мере один мономер со стадии а) соответствует мономерам, упомянутым выше, для определения водорастворимого (co)полимера.

Полимеризация на стадии d) предпочтительно инициируется введением по меньшей мере одного радикального инициатора.

В соответствии с настоящим изобретением, гидрофильная фаза может содержать одно или более структурообразующих средств.

В случае если полимеризация по меньшей мере одного мономера формулы (I) происходит в то же время, что и образование, в результате полимеризации водорастворимого (со)полимера, мономер формулы (I) предпочтительно характеризуется значением HLB менее 4,5 и предпочтительно 1 или больше.

В соответствии с настоящим изобретением, липофильная фаза может содержать одно или несколько поверхностно-активных веществ типа «вода-в-масле», не содержащих способных к полимеризации функциональных групп винилового типа.

В соответствии с настоящим изобретением, после стадии d) воду из гидрофильной фазы можно частично или полностью удалять из дисперсии. Один пример методики удаления воды представляет собой дистилляцию при пониженном давлении. Такая дистилляция может быть непрерывной или периодической с азеотропным удалением. Предпочтительно дистилляция является непрерывной, и легкое масло (температура кипения менее 200°C) применяют для облегчения удаления воды.

В соответствии с другим предпочтительным вариантом осуществления, полимеризация полимера на границе раздела фаз происходит после образования в результате полимеризации водорастворимого (со)полимера гидрофильной фазы. Другими словами и более конкретно, один конкретный способ получения дисперсии гидрофильной фазы в липофильной фазе в соответствии с настоящим изобретением предусматривает следующие стадии:

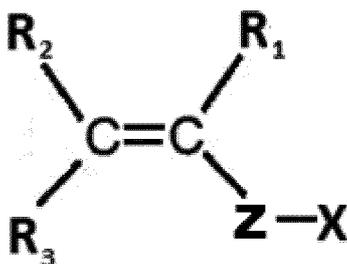
aa) получение гидрофильной фазы, содержащей по меньшей мере один мономер, отличный от мономера формулы (I),

bb) получение липофильной фазы, содержащей липофильный растворитель и по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество типа «вода-в-масле», не содержащее способных к полимеризации функциональных групп,

cc) введение гидрофильной фазы в липофильную фазу при перемешивании для образования дисперсии гидрофильной фазы в липофильной фазе,

dd) сразу после образования дисперсии обеспечение полимеризации мономеров гидрофильной фазы,

ee) сразу после завершения полимеризации введение по меньшей мере одного мономера формулы (I):



Формула (I),

где

- R₁, R₂, R₃ по отдельности выбраны из группы, включающей атом водорода, метильную группу, карбоксилатную группу и Z-X,

- Z выбран из группы, включающей C(=O)-O; C(=O)-NH; O-C(=O); NH-C(=O)-NH; NH-C(=O)-O и насыщенную или ненасыщенную, замещенную или незамещенную углеродную цепь, содержащую 1-20 атомов углерода, которая может содержать один или более гетероатомов, выбранных из азота и кислорода,

- X представляет собой группу, выбранную из группы алканоламидов, группы сложных эфиров сорбитана, группы этоксилированных сложных эфиров сорбитана, группы глицероловых сложных эфиров и группы полигликозидов и содержащую насыщенную или ненасыщенную, линейную, разветвленную или циклическую, необязательно ароматическую, углеводородную цепь,

ff) обеспечение полимеризации по меньшей мере одного мономера формулы (I).

Порядок стадий aa) и bb) не имеет значения, стадию bb) можно выполнять перед стадией aa).

По меньшей мере один мономер со стадии aa) соответствует мономерам, упомянутым выше, для определения водорастворимого (co)полимера.

Полимеризация на стадии dd) предпочтительно инициируется введением по меньшей мере одного радикального инициатора.

Полимеризация на стадии ff) предпочтительно инициируется введением по меньшей мере одного радикального инициатора.

В соответствии с настоящим изобретением, гидрофильная фаза может содержать одно или несколько структурообразующих средств.

В соответствии с настоящим изобретением, на стадии ee) мономеры, отличные от мономера формулы (I), и/или по меньшей мере одно структурообразующее средство можно вводить в дисперсию с мономером формулы (I).

В соответствии с настоящим изобретением, стадия ee) предусматривает введение в дисперсию с мономером формулы (I) по меньшей мере одного мономера, отличного от мономера формулы (I), и/или по меньшей мере одного структурообразующего средства.

В соответствии с одним конкретным вариантом осуществления настоящего изобретения, после стадии dd) и перед стадией ee) воду из гидрофильной фазы можно частично или полностью удалять из дисперсии. Один пример методики удаления воды представляет собой дистилляцию при пониженном давлении. Такая дистилляция может быть непрерывной или периодической с азеотропным удалением. Предпочтительно дистилляция является непрерывной, и легкое масло (температура кипения менее 200°C) применяют для облегчения удаления воды.

В соответствии с одним конкретным вариантом осуществления настоящего изобретения, стадию удаления воды проводят после стадии ee).

Независимо от способа их получения, оболочки, содержащие водорастворимый (co)полимер, могут принимать жидкую или твердую форму. Если оболочки, содержащие водорастворимый (co)полимер, находятся в жидкой форме, то они предпочтительно находятся в форме дисперсии типа «вода-в-масле» или в форме дисперсии полимера в жидкости. Если оболочки, содержащие водорастворимый

(co)полимер, находящаяся в твердой форме, то они предпочтительно представлены в форме порошка.

В соответствии с одним конкретным вариантом осуществления настоящего изобретения, порошкообразную форму можно получать путем высушивания дисперсии, полученной на стадии d) или ff). Методика высушивания может представлять собой высушивание распылением, высушивание в вальцовой сушилке, высушивание с помощью микроволн или высушивание в псевдооживленном слое.

В соответствии с другим предпочтительным вариантом осуществления, полимеризацию полимера на границе раздела фаз проводят как при полимеризации водорастворимого (co)полимера, так и после нее.

Как было описано ранее, дисперсия может содержать средство обращения, такое как поверхностно-активное вещество типа «масло-в-воде». Это облегчает обращение фаз, когда дисперсию смешивают с водой или солевым раствором. В общем, они характеризуются значением HLB более 9, предпочтительно более 10 и более конкретно от 10 до 18. Специалисту в данной области техники известно, как выбрать такие средства обращения и отрегулировать их количество, как описано в документе WO 2014/128400.

Средство обращения можно добавлять в дисперсию, полученную в соответствии с настоящим изобретением, при ее получении или после ее получения, или в концентрированную дисперсию или в твердую форму, полученную после высушивания дисперсии.

Способ интенсификации добычи нефти и/или газа

Другой аспект настоящего изобретения относится к способу интенсификации добычи нефти и/или газа с применением вышеуказанной дисперсии.

Композиция (дисперсия), полученная в соответствии с настоящим изобретением, имеет функцию загущения вод, нагнетаемых в коллекторы, содержащие нефть или газ, с целью обеспечить контроль подвижности без потребности в сшивании, т. е. в химическом мостике между цепями.

Более конкретно, настоящее изобретение также относится к способу интенсификации добычи нефти или газа путем промывки подземного пласта, предусматривающему нагнетание в подземный пласт водного нагнетаемого флюида, полученного путем добавления в воду или солевой раствор дисперсии гидрофильной фазы в липофильной фазе, полученной в соответствии с настоящим изобретением, или ее концентрированной формы после удаления части воды, или ее твердой формы, полученной после высушивания указанной дисперсии.

В этом способе полимер на границе раздела фаз разлагается со временем при температуре и/или условиях рН подземного пласта, таким образом высвобождая водорастворимый (со)полимер после того, как он попал в коллектор.

Независимо от применяемой формы (дисперсия, концентрированная дисперсия или твердая форма, полученная из дисперсии) защитный эффект оболочки обеспечивает желаемый результат, и полимеры, таким образом, защищены от химического и механического разрушения, в частности, при нагнетании.

Другими словами и более конкретно, способ интенсификации добычи нефти и/или газа в соответствии с настоящим изобретением предусматривает следующие стадии:

- получение в соответствии с настоящим изобретением водного нагнетаемого флюида путем добавления в воду или в солевой раствор дисперсии гидрофильной фазы в липофильной фазе, или ее концентрированной формы после удаления части воды, или ее твердой формы, полученной после высушивания указанной дисперсии,
- закачивание нагнетаемого флюида в подземный пласт,
- промывку подземного пласта с применением нагнетаемого флюида,
- добычу смеси воды и углеводородов (нефти и/или газа).

В соответствии с настоящим изобретением, нагнетаемый флюид предпочтительно содержит от 30 ppm до 50000 ppm дисперсии, или концентрированной дисперсии, или твердой формы, полученной из дисперсии, более предпочтительно от 100 до 30000 ppm и еще более предпочтительно от 300 до 15000 ppm.

В соответствии с настоящим изобретением, нагнетаемый флюид предпочтительно содержит от 10 ppm до 15000 ppm водорастворимого (со)полимера, более предпочтительно от 50 до 10000 ppm и еще более предпочтительно от 100 до 5000 ppm.

«Водорастворимый (со)полимер» означает (со)полимер, который является растворимым в воде при нормальных условиях применения, другими словами, по меньшей мере, при значениях концентрации, указанных выше.

Таким образом, водорастворимый (со)полимер, содержащийся в гидрофильной фазе, защищен оболочкой, образованной по меньшей мере одним полимером на границе раздела фаз, полученным в результате полимеризации по меньшей мере одного мономера формулы (I), причем оболочка может разлагаться при температуре и/или условиях pH подземного пласта.

Способ в соответствии с настоящим изобретением обеспечивает защиту полимера от видов механического и химического разрушения, связанных с получением композиции, нагнетаемой с полимером, и с ее нагнетанием, в то же время сохраняя надлежащую приемистость и превосходную промывку подземного пласта.

Конечно, полимер на границе раздела фаз обеспечивает возможность защиты водорастворимого (со)полимера, содержащегося в гидрофильной фазе, от усилия сдвига, создаваемого при получении и нагнетании нагнетаемого флюида, и от химического разложения, связанного с кислородом, металлами, H₂S.

После нагнетания нагнетаемого флюида водорастворимый (со)полимер высвобождается, и это происходит после разложения оболочки, образованной полимером на границе раздела фаз, при температуре и/или условиях pH подземного пласта. Таким образом, промывку проводят водной композицией, содержащей по меньшей мере один водорастворимый (со)полимер, не подвергшийся механическому или химическому разрушению.

Без ограничения какой-либо теорией считают, что образование нагнетаемого флюида путем введения дисперсии, полученной в соответствии с настоящим изобретением, не обеспечивает возможности высвобождения водорастворимого (со)полимера из его оболочки, даже в присутствии средства обращения (поверхностно-активного вещества типа «масло-в-воде»). pH и/или температура подземного пласта обеспечивают гидролиз

полимера на границе раздела фаз и, таким образом, отсроченное высвобождение полностью водорастворимого (со) полимера. В отличие от обычных способов EOR, настоящее изобретение не обеспечивает высвобождение водорастворимого (со)полимера при образовании нагнетаемого флюида.

Настоящее изобретение и преимущества, следующие из него, будут более понятны из следующих фигур и примеров, представленных в качестве неограничивающей иллюстрации настоящего изобретения.

ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

На фиг. 1 представлено схематическое изображение водорастворимых полимеров в оболочке, полученных в соответствии с настоящим изобретением.

На фиг. 2 показано высвобождение водорастворимых полимеров из дисперсии в примере 1, что измерено по повышению вязкости.

На фиг. 3 показано высвобождение водорастворимых полимеров из дисперсии в примере 2, что измерено по повышению вязкости.

На фиг. 4 показана вязкость в зависимости от усилия сдвига дисперсии в примере 2 с оболочкой, образованной полимером на границе раздела фаз, без оболочки и после высвобождения водорастворимого (со)полимера.

ПРИМЕРЫ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Пример 1

Часть А. Получение мономера X1, соответствующего формуле (I)

Добавляли 0,16 г глицидилметакрилата (97%) к 20,0 г диэтанламида олеила (Witcamide 511 – Akzo nobel) при перемешивании магнитной мешалкой. Обеспечивали перемешивание среды в течение 12 часов при температуре окружающей среды.

Часть В. Получение дисперсии в соответствии с настоящим изобретением

Получали гидрофильную фазу, содержащую 365,8 г акриламида (50%), 24,6 г акриловой кислоты (100%), 234,6 г натриевой соли акриламида трет-бутилсульфоновой кислоты (50%), 29,0 г деионизированной воды, 25,9 г гидроксида натрия (50%), 1,6 г

водного раствора гипофосфита натрия (5 г/л), 0,94 г трет-бутилгидропероксида (0,7%), 0,40 г пентанатриевой соли диэтилентриаминпентауксусной кислоты (Versenex 80), диспергированную в смеси 280 г алифатического углеводорода D100s (Exxsol D100) и 20 г мономера X1. Регулировали pH до 6,50.

После гомогенизации и деоксигенирования с помощью азота в течение 30 минут полимеризацию инициировали добавлением раствора бисульфита натрия.

Пример 2

Часть А. Получение мономера X2, соответствующего формуле (I)

Добавляли по каплям 15,7 г глицидилметакрилата (97%) к 20,0 г диэтаноламида олеила (Witcamide 511 – Akzo nobel) при перемешивании магнитной мешалкой. Обеспечивали перемешивание среды в течение 12 часов при температуре окружающей среды.

Часть В. Получение дисперсии без полимера на границе раздела фаз (контрпример)

Получали гидрофильную фазу, содержащую 363,8 г акриламида (50%), 24,6 г акриловой кислоты (100%), 234,6 г натриевой соли акриламида трет-бутилсульфоновой кислоты (50%), 29,0 г деионизированной воды, 25,9 г гидроксида натрия (50%), 1,6 г водного раствора гипофосфита натрия (5 г/л), 0,94 г трет-бутилгидропероксида (0,7%), 0,40 г пентанатриевой соли диэтилентриаминпентауксусной кислоты (Versenex 80), диспергированную в смеси 280 г алифатического углеводорода D100s (Exxsol D100) и 20 г диэтаноламида олеила (Witcamide 511 – Akzo nobel). Регулировали pH до 6,50.

После гомогенизации и деоксигенирования с помощью азота в течение 30 минут полимеризацию инициировали добавлением раствора бисульфита натрия.

Часть С. Получение дисперсии в соответствии с настоящим изобретением

Добавляли 36 г акриламида (50%), 1,6 г трет-бутилгидропероксида (0,7%) и 0,6 г мономера X2 в дисперсию, полученную в части В. Образование полимера на границе раздела фаз в результате полимеризации X2 инициировали добавлением раствора бисульфита натрия (радикального инициатора).

Пример 3. Высвобождение цепей, измеренных посредством реологических свойств

Водные растворы с 1 вес. % (10000 ppm) полимера получали путем добавления дисперсии, полученной в соответствии с настоящим изобретением, описанной в примерах 1 и 2, при энергичном перемешивании в синтетической морской воде.

Растворы помещали в печь при 58°C и их значения вязкости измеряли периодически с применением Kinexus Pro+ от Malvern Instruments. Повышение вязкости, как видно на фиг. 2 (рН = 8,0) и фиг. 3 (рН = 6,2), происходит из-за высвобождения водорастворимого полимера.

Пример 4. Защита от механического разрушения

Чтобы продемонстрировать механическую защиту полимера, обеспечиваемую оболочкой, получали водные растворы с 1000 ppm полимера из примера 2 с оболочкой (полученной в соответствии с настоящим изобретением и контрпримером) и без нее в синтетической морской воде. Растворы подвергали усилию сдвига путем их пропускания в трубу с небольшим сечением при различных значениях давления. Затем образцы собирали после выхода из трубы и измеряли вязкость при $7,3 \text{ c}^{-1}$ при 25°C на Kinexus Pro+ от Malvern Instruments. Градиент усилия сдвига определяли путем измерения потока после выхода из трубы.

Данные показаны на фиг. 4. Полимер без оболочки быстро разрушался. Растворы полимера с оболочкой сохраняли постоянные значения вязкости, довольно близкие к 1,0 спз. Каждый из растворов, полученных в соответствии с настоящим изобретением, собранных после воздействия усилия сдвига, другими словами, в каждой точке считывания, после измерения вязкости затем активировали путем помещения в печь при 58°C на 4 дня. Затем измеряли их значения вязкости после высвобождения водорастворимого полимера. Они оставались довольно близкими к значениям вязкости растворов, не подвергнутых усилию сдвига, без исходной оболочки.

Таблица 1. Вязкость раствора полимера при $7,3 \text{ c}^{-1}$, T = 25°C (спз) в зависимости от усилия сдвига (фиг. 4).

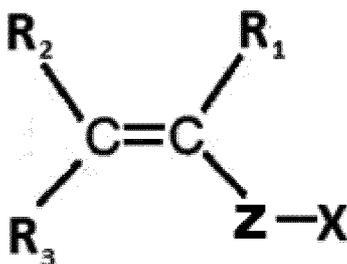
Градиент усилия сдвига (c^{-1})	0	119000	163000	195000	223000	253000
P1: Вязкость полимера без оболочки	7,6	5,9	4,2	3,5	3,2	2,8

Р2: Вязкость полимера с оболочкой	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Р3: Вязкость полимера после разрушения оболочки	7,4	7,4	7,2	7,2	7,2	7,6

Формула изобретения

1. Способ получения дисперсии гидрофильной фазы, содержащей по меньшей мере один водорастворимый (со)полимер, в липофильной фазе, предусматривающий следующие стадии:

а) получение липофильной фазы, содержащей липофильный растворитель и по меньшей мере один мономер формулы (I):



Формула (I),

где

- R1, R2, R3 по отдельности выбраны из группы, включающей атом водорода, метильную группу, карбоксилатную группу и Z-X,

- Z выбран из группы, включающей C(=O)-O; C(=O)-NH; O-C(=O); NH-C(=O)-NH; NH-C(=O)-O и насыщенную или ненасыщенную, замещенную или незамещенную углеродную цепь, содержащую 1-20 атомов углерода, которая может содержать один или более гетероатомов, выбранных из азота и кислорода,

- X представляет собой группу, выбранную из группы алканоламидов, группы сложных эфиров сорбитана, группы этоксилированных сложных эфиров сорбитана, группы глицероловых сложных эфиров и группы полигликозидов и содержащую насыщенную или ненасыщенную, линейную, разветвленную или циклическую, необязательно ароматическую, углеводородную цепь,

б) получение гидрофильной фазы, содержащей по меньшей мере один мономер, отличный от мономера формулы (I),

с) введение гидрофильной фазы в липофильную фазу при перемешивании для образования дисперсии гидрофильной фазы в липофильной фазе,

d) сразу после образования дисперсии обеспечение полимеризации мономеров гидрофильной фазы и обеспечение полимеризации по меньшей мере одного мономера формулы (I).

2. Способ получения дисперсии гидрофильной фазы, содержащей по меньшей мере один водорастворимый (со)полимер, в липофильной фазе, предусматривающий следующие стадии:

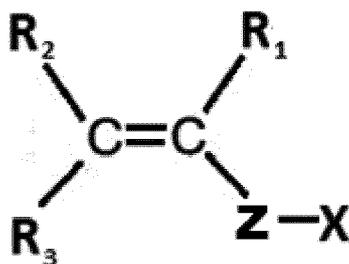
aa) получение липофильной фазы, содержащей липофильный растворитель и по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество типа «вода-в-масле», не содержащее способных к полимеризации функциональных групп,

bb) получение гидрофильной фазы, содержащей по меньшей мере один мономер, отличный от мономера формулы (I),

cc) введение гидрофильной фазы в липофильную фазу при перемешивании для образования дисперсии гидрофильной фазы в липофильной фазе,

dd) сразу после образования дисперсии обеспечение полимеризации мономеров гидрофильной фазы,

ee) сразу после завершения полимеризации введение по меньшей мере одного мономера формулы (I),



Формула (I),

где

- R1, R2, R3 по отдельности выбраны из группы, включающей атом водорода, метильную группу, карбоксилатную группу и Z-X,

- Z выбран из группы, включающей C(=O)-O; C(=O)-NH; O-C(=O); NH-C(=O)-NH; NH-C(=O)-O и насыщенную или ненасыщенную, замещенную или незамещенную углеродную цепь, содержащую 1-20 атомов углерода, которая может содержать один или более гетероатомов, выбранных из азота и кислорода,

- X представляет собой группу, выбранную из группы алканоламидов, группы сложных эфиров сорбитана, группы этоксилированных сложных эфиров сорбитана, группы глицерильных сложных эфиров и группы полигликозидов и содержащую насыщенную или ненасыщенную, линейную, разветвленную или циклическую, необязательно ароматическую, углеводородную цепь,

ff) обеспечение полимеризации по меньшей мере одного мономера формулы (I).

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что стадия ee) предусматривает введение в дисперсию с мономером формулы (I) по меньшей мере одного мономера, отличного от мономера формулы (I), и/или по меньшей мере одного структурообразующего средства.

4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что водорастворимый (co)полимер получают из по меньшей мере одного неионогенного мономера, и/или по меньшей мере одного анионного мономера, и/или по меньшей мере одного катионного мономера, и/или цвиттер-ионного мономера.

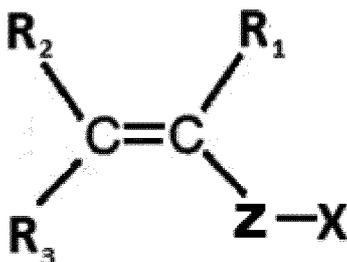
5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что неионогенный мономер выбран из группы, включающей акриламид, метакриламид, N-изопропилакриламид, N,N-диметилакриламид, N-метилолакриламид, N-винилформамид, N-винилацетамид, N-винилпиридин, N-винилпирролидон, акрилоилморфолин, глицидилметакрилат, глицерилметакрилат и диацетонакриламид.

6. Способ по любому из пп. 4-5, отличающийся тем, что анионный мономер выбран из группы, включающей соли 3-сульфопропилметакрилата и несолевые, частично или полностью солевые формы мономеров, выбранных из акриловой кислоты, метакриловой кислоты, итаконовой кислоты, малеиновой кислоты, акриламида трет-бутилсульфоновой кислоты, винилсульфоновой кислоты и винилфосфоновой кислоты.

7. Способ по любому из пп. 1-6, отличающийся тем, что водорастворимый (co)полимер является линейным или структурированным.

8. Способ по любому из пп. 1-7, отличающийся тем, что полимер на границе раздела фаз содержит, помимо мономера формулы (I), по меньшей мере один неионогенный мономер, и/или по меньшей мере один анионный мономер, и/или по меньшей мере один катионный мономер.

9. Способ по любому из пп. 1-8, отличающийся тем, что мономер формулы (I) имеет следующую формулу:



Формула (I),

где

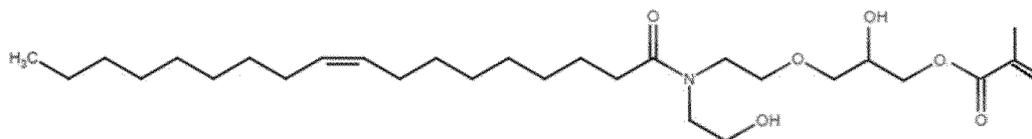
- R1, R2, R3 по отдельности представляют собой атом водорода или метильную группу,

- Z выбран из группы, включающей CH₂, C(=O)-O, C(=O)-NH и -(C=O)-O-CH₂-CH(OH)-CH₂,

- X представляет собой группу, выбранную из группы алканоламидов и группы сложных эфиров сорбитана и содержащую насыщенную или ненасыщенную, линейную, разветвленную или циклическую, необязательно ароматическую, углеводородную цепь.

10. Способ по любому из пп. 1-9, отличающийся тем, что мономер формулы (I) выбран из (мет)акрилата сорбитана моноолеата, 2-гидроксипропил(мет)акрилата диэтаноламида моноолеата или глицерил(мет)акрилата сорбитана моноолеата.

11. Способ по любому из пп. 1-10, отличающийся тем, что мономер формулы (I) имеет следующую формулу:

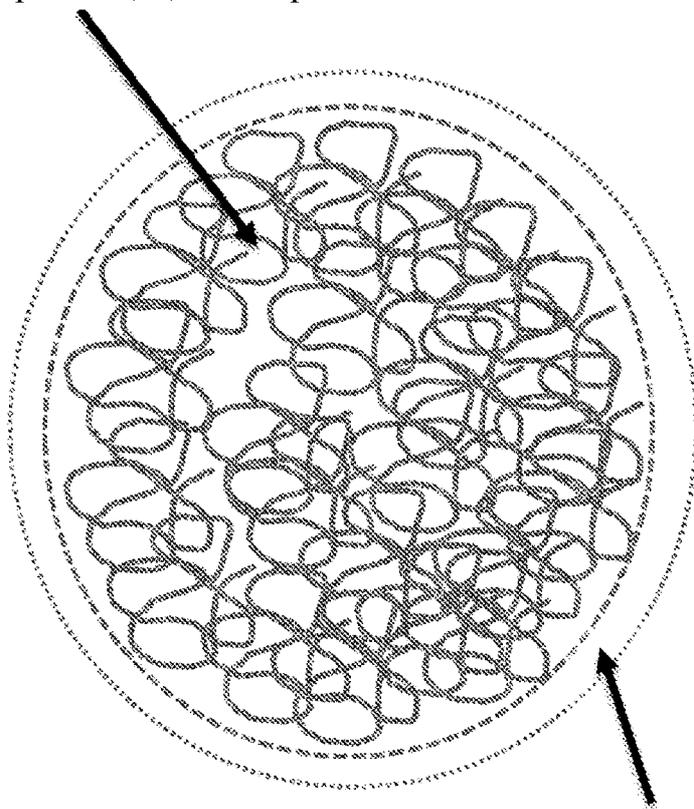


12. Способ интенсификации добычи нефти или газа путем промывания подземного пласта, предусматривающий нагнетание в подземный пласт нагнетаемого флюида, содержащего дисперсию гидрофильной фазы в липофильной фазе, полученную в соответствии с любым из пп. 1-11.

13. Способ по п. 12, отличающийся тем, что предусматривает следующие стадии:

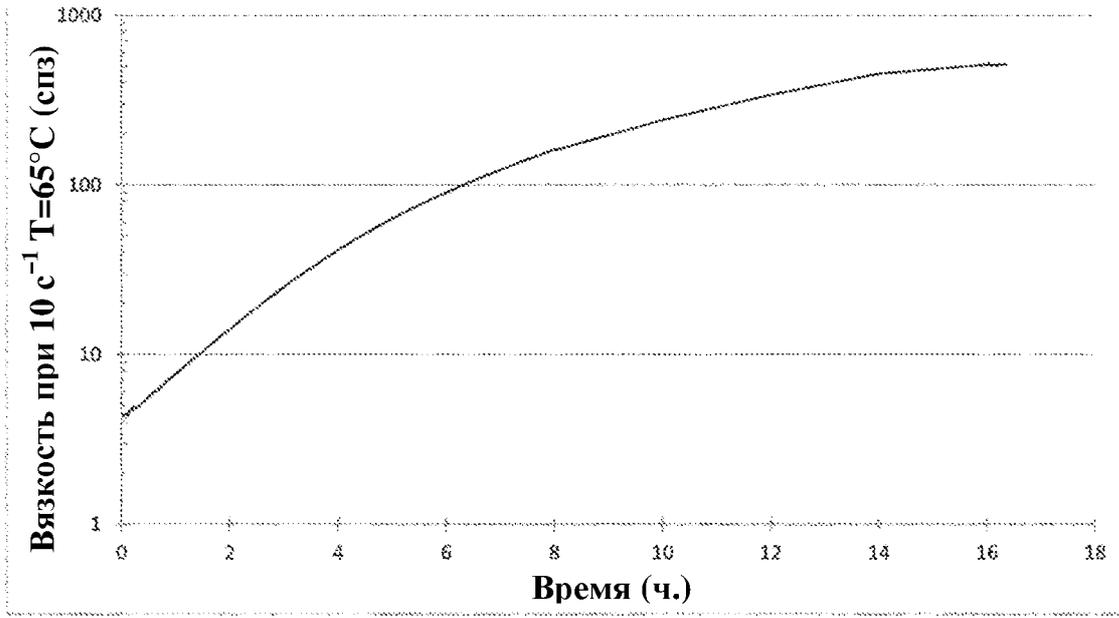
- получение нагнетаемого флюида из дисперсии гидрофильной фазы в липофильной фазе с водой или солевым раствором,
- нагнетание нагнетаемого флюида в подземный пласт,
- промывку подземного пласта с применением нагнетаемого флюида.

Водорастворимый (со)полимер

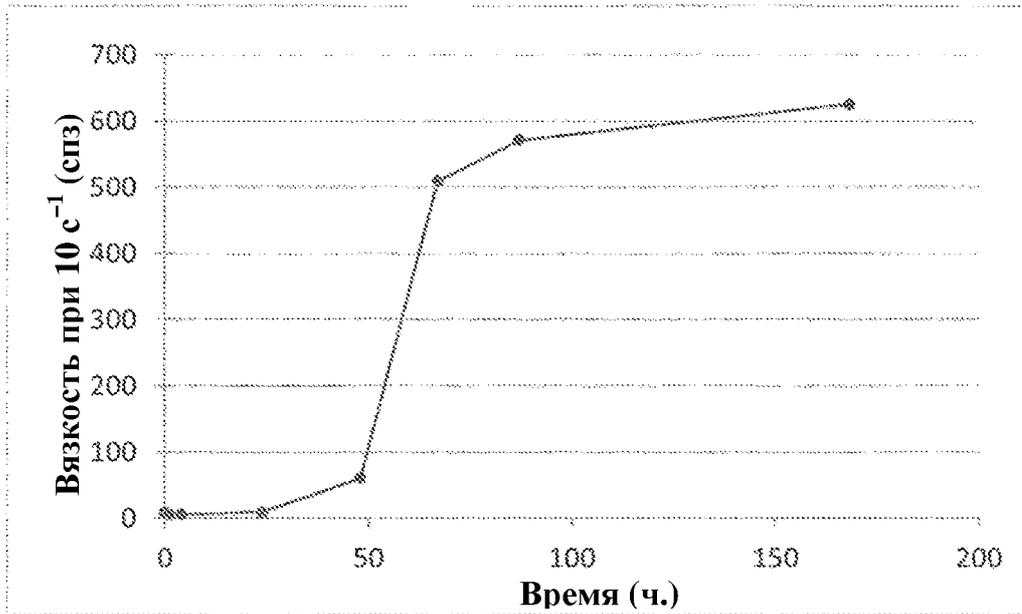


Полимер на границе раздела фаз

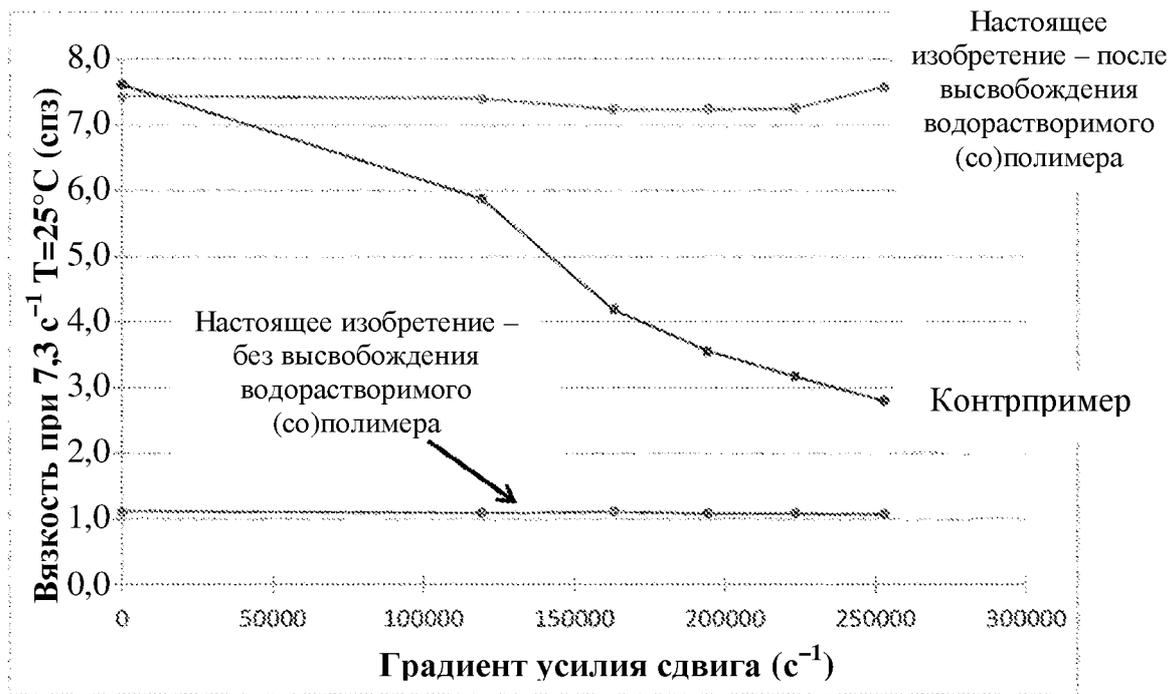
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4