

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 043013

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.04.19

(51) Int. Cl. C09K 8/88 (2006.01)
C09K 8/575 (2006.01)

(21) Номер заявки
201991006

(22) Дата подачи заявки
2017.11.28

(54) СПОСОБ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО РАЗРЫВА ПОДЗЕМНОГО ПЛАСТА И СПОСОБ
СУСПЕНДИРОВАНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ ПРОППАНТА

(31) 62/427,246

(32) 2016.11.29

(33) US

(43) 2020.02.03

(86) PCT/US2017/063354

(87) WO 2018/102270 2018.06.07

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
РОДИА ОПЕРЕЙШНС (FR)

(56) US-A1-20160298023
US-A1-20140166291
WO-A1-2012061147
US-A1-20060180308
US-A1-20050000694

(72) Изобретатель:
Шэнь Линцзюань, Цюй Ци, Чжоу
Цзянь (US), Кадис Арно (FR), Пабалан
Руэла, Кесаван Субраманиан (US),
Уилсон Дэвид Джеймс (FR)

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(57) В изобретении предложен способ гидравлического разрыва подземного пласта, включающий стадию закачки водной текучей среды для гидравлического разрыва в по меньшей мере часть подземного пласта под давлением, достаточным для разрыва пласта, причем указанная текучая среда для гидравлического разрыва содержит водную композицию для суспендирования проппанта, содержащую воду и полимер конкретной структуры согласно изобретению. Также предложен способ суспендирования и транспортировки проппанта с использованием водной текучей среды, содержащей полимер конкретной структуры согласно изобретению.

B1

043013

043013

B1

Уровень техники

Существует множество областей, в которых решающим является поддержание частиц во взвешенном состоянии в суспензии (например, частицы пигментов в композициях типа красок или лаков). В частности, в области нефтедобычи многие стадии осуществляют путем закачки текучих сред под давлением в подземные пласты, причем часто необходимо удерживать частицы во взвешенном состоянии в суспензии для предотвращения их оседания, несмотря на экстремальные условия температуры и давления, обычно существующие в подземном пласте.

Для ингибирования явления разделения посредством оседания можно вводить добавки, которые обеспечивают возможность поддержания частиц во взвешенном состоянии в суспензии. Было описано некоторое количество таких добавок, включая, в частности, сшитые или несшитые полимеры, полисахариды и их производные, такие как ксантановая камедь, простые эфиры целлюлозы или, альтернативно, гуар и его производные, сшитые боратом или цирконатом. Тем не менее, оказалось, что указанные суспендирующие агенты разлагаются при температуре выше 150°C. Это ограничение делает такие добавки непригодными для применений при более высокой температуре (обычно выше 150°C, часто в диапазоне от 150 до 200°C, и даже превышающей 200°C). Кроме того, в случае применения указанных агентов вблизи нефтеносных горных пород, а именно, в частности, в текучих средах, таких как буровая текучая среда, текучая среда для заканчивания скважины, текучая среда для гидравлического разрыва, текучая среда для кислотной обработки или буферные текучие среды, такие агенты характеризуются недостатком, заключающимся в разложении с образованием нерастворимых остатков, которые нельзя должным образом удалить.

Краткое описание изобретения

В одном из вариантов реализации способ гидравлического разрыва подземного пласта включает стадию закачки водной текучей среды для гидравлического разрыва в по меньшей мере часть подземного пласта под давлением, достаточным для разрыва пласта, причем указанная текучая среда для гидравлического разрыва содержит водную композицию для суспендирования проппанта, содержащую воду и полимер, содержащий по меньшей мере один гидрофобный мономер, выбранный из:

н-гексил(мет)акрилата, н-октил(мет)акрилата, октил(мет)акриламида, лаурил(мет)акрилата, лаурил(мет)акриламида, миристил(мет)акрилата, миристил(мет)акриламида, пентадецил(мет)акрилата, пентадецил(мет)акриламида, цетил(мет)акрилата, цетил(мет)акриламида, олеил(мет)акрилата, олеил(мет)акриламида, эруцил(мет)акрилата, эруцил(мет)акриламида и комбинаций указанных соединений; и

по меньшей мере один гидрофильный мономер, выбранный из:

акрилата, солей акриловой кислоты, акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и комбинаций указанных соединений,

при этом указанный полимер представляет собой последовательный сополимер, содержащий блоки гидрофобных мономеров по существу одинакового размера, и

при этом до добавления в указанную водную композицию указанный полимер находится в форме порошка, содержащего частицы размером от 5 мкм до 400 мкм,

при этом указанная текучая среда содержит по меньшей мере часть твердых частиц до закачки и/или ее приводят в контакт с по меньшей мере частью твердых частиц в подземном пласте после заканчивания, и

при этом указанный сополимер ассоциирован с по меньшей мере частью твердых частиц, обеспечивая действие одновременно в качестве диспергирующего и стабилизирующего агента для дисперсии указанных частиц и в качестве агента для контроля потерь текучей среды.

В другом варианте реализации способ суспендирования и транспортировки проппанта включает смешивание водной текучей среды и проппанта и транспортировку полученной комбинации с помощью по меньшей мере одного насоса, причем указанная текучая среда содержит полимер в количестве в диапазоне от 0,001 мас.% до 10 мас.% относительно общей массы комбинации, и указанный полимер содержит:

по меньшей мере один гидрофобный мономер, выбранный из группы, состоящей из н-гексил(мет)акрилата, н-октил(мет)акрилата, октил(мет)акриламида, лаурил(мет)акрилата, лаурил(мет)акриламида, миристил(мет)акрилата, миристил(мет)акриламида, пентадецил(мет)акрилата, пентадецил(мет)акриламида, цетил(мет)акрилата, цетил(мет)акриламида, олеил(мет)акрилата, олеил(мет)акриламида, эруцил(мет)акрилата, эруцил(мет)акриламида и их комбинаций; и

по меньшей мере один гидрофильный мономер, выбранный из группы, состоящей из акрилата, солей акриловой кислоты, акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и их комбинаций,

при этом указанный полимер представляет собой последовательный сополимер, содержащий блоки гидрофобных мономеров по существу одинакового размера.

Подробное описание изобретения

Авторы настоящего изобретения обнаружили полимерные системы для дисперсий частиц, которые, неожиданно, можно применять в меньших количествах по сравнению с традиционными системами носителей и которые при этом обеспечивают улучшенные возможности диспергирования частиц. В одном из

вариантов реализации водная композиция, содержащая воду и полимер согласно настоящему изобретению, обеспечивает время нахождения частиц во взвешенном состоянии в суспензии по меньшей мере 1 ч. В другом варианте реализации время нахождения частиц во взвешенном состоянии в суспензии составляет по меньшей мере 2 ч. В другом варианте реализации время нахождения частиц во взвешенном состоянии в суспензии составляет по меньшей мере 4 ч. В другом варианте реализации время нахождения частиц во взвешенном состоянии в суспензии составляет более 24 ч. В одном из вариантов реализации водная композиция поддерживает частицы во взвешенном состоянии в суспензии при температуре от примерно 68°F (20°C) до примерно 350°F (177°C) (или любой температуре в указанном диапазоне).

В одном из вариантов реализации полимерные системы применяют к подземным пластам. В настоящем описании упоминание "подземного пласта" понимается в самом широком смысле и включает и горную породу, содержащую углеводороды, в частности, нефть, и различные слои горных пород, пересекаемые для доступа к указанной нефтеносной породе и для обеспечения извлечения углеводородов. В рамках настоящего описания указание на "горную породу" используют для обозначения любого типа составляющего материала твердого подземного пласта, независимо от того, является ли указанный составляющий материал горной породой в узком смысле этого термина. Так, в частности, выражение "нефтеносная порода" используют в качестве синонима "нефтеносного пласта" и обозначает любой подземный пласт, содержащий углеводороды, в частности нефть, независимо от природы материала, содержащего указанные углеводороды (например, горная порода или песок).

Среди текучих сред, закачиваемых под давлением в подземные пласты, следует отметить различные текучие среды для закачивания и реконструкции скважин, в частности, буровые текучие среды, независимо от того, применяют ли их для достижения нефтеносной породы или для бурения самого пласта ("вскрытия"), или текучие среды для гидравлического разрыва, или, альтернативно, текучие среды для закачивания скважины, текучие среды для контроля или текучие среды для реконструкции, или текучие среды в кольцевом пространстве, или пакерные текучие среды, или буферные текучие среды, или текучие среды для кислотной обработки, или также текучие среды для цементирования.

В одном из вариантов реализации полимер содержит по меньшей мере один гидрофобный мономер, выбранный из н-гексил(мет)акрилата, н-октил(мет)акрилата, октил(мет)акриламида, лаурил(мет)акрилата, лаурил(мет)акриламида, миристил(мет)акрилата, миристил(мет)акриламида, пентадецил(мет)акрилата, пентадецил(мет)акриламида, цетил(мет)акрилата, цетил(мет)акриламида, олеил(мет)акрилата, олеил(мет)акриламида, эруцил(мет)акрилата, эруцил(мет)акриламида и комбинаций указанных соединений; и по меньшей мере один гидрофильный мономер, выбранный из акрилата, солей акриловой кислоты, акриламида, 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты, солей 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты и комбинаций указанных соединений. В одном из вариантов реализации гидрофильные мономеры включают акриламид и 2-акриламида-2-метилпропансульфоновую кислоту. В одном из вариантов реализации полимер содержит гидрофильные мономеры в общем количестве от примерно 50 мас.% до примерно 99,9 мас.% относительно полимера. В другом варианте реализации полимер содержит гидрофильные мономеры в общем количестве от примерно 80 мас.% до примерно 99,9 мас.% относительно полимера. В другом варианте реализации полимер содержит гидрофобные мономеры в общем количестве от примерно 0,01 мас.% до примерно 50 мас.% относительно полимера. В другом варианте реализации полимер содержит гидрофобные мономеры в общем количестве от примерно 0,01 мас.% до примерно 20 мас.% относительно полимера.

В одном из вариантов реализации концевое положение цепи полимера включает тиокарбонилтио функциональную группу.

В одном из вариантов реализации полимер представляет собой форму порошка с размером частиц от примерно 5 мкм до примерно 400 мкм. В другом варианте реализации размер частиц варьируется от примерно 50 мкм до примерно 200 мкм. В другом варианте реализации полимер находится в виде взвеси, содержащей растворитель или углеводородную фазу и суспендирующий агент, причем размер частиц порошка полимера во взвеси варьируется от примерно 5 мкм до примерно 400 мкм.

В другом варианте реализации порошок полимера содержит частицы полимера с размером частиц от примерно 5 мкм до примерно 400 мкм и молекулярной массой от примерно 10000 г/моль до примерно 20000000 г/моль, причем полимер содержит мономеры акриламида и 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты и по меньшей мере один гидрофобный мономер, выбранный из н-гексил(мет)акрилата, н-октил(мет)акрилата, октил(мет)акриламида, лаурил(мет)акрилата, лаурил(мет)акриламида, миристил(мет)акрилата, миристил(мет)акриламида, пентадецил(мет)акрилата, пентадецил(мет)акриламида, цетил(мет)акрилата, цетил(мет)акриламида, олеил(мет)акрилата, олеил(мет)акриламида, эруцил(мет)акрилата, эруцил(мет)акриламида и комбинаций указанных соединений. В одном из вариантов реализации гидрофобный мономер выбран из лаурил(мет)акрилата, лаурил(мет)акриламида и комбинаций указанных соединений.

В одном из вариантов реализации полимеры согласно настоящему изобретению получают путем полимеризации в мицеллах. Полимерная система включает последовательные сополимеры (P), содержащие по меньшей мере одну цепь (C) типа, получаемого путем полимеризации в мицеллах, для поддержания твердых частиц (p) во взвешенном состоянии в суспензии в текучей среде (F), в которой указанная

цепь (С) является растворимой.

В частности, согласно конкретному аспекту, объектом настоящего изобретения является применение вышеуказанных последовательных сополимеров в качестве суспендирующего агента в текучей среде (F), закачиваемой под давлением в подземный пласт, причем указанная текучая среда (F) содержит по меньшей мере часть твердых частиц (р) и/или вступает в контакт с по меньшей мере частью твердых частиц (р) в подземном пласте после закачивания. В рамках настоящего описания термин "цепь, растворимая в текучей среде (F)" понимают как обозначающий цепь (С), которая обычно имеет растворимость в текучей среде (F) при 20°C, равную 0,5% (5000 ppm) или более, предпочтительно, равную 1% или более.

Полимеризация в мицеллах схематически состоит в осуществлении полимеризации гидрофильных мономеров в гидрофильной среде, содержащей мицеллы, содержащие гидрофобные мономеры. Примеры полимеризации в мицеллах были описаны, в частности, в патенте США № 4432881 или также в Polymer, Vol. 36, No. 16, стр. 3197-3211 (1996), и для дополнительных подробностей можно обратиться к указанным документам.

Цепь (С) полимеров (Р), применяемых согласно настоящему изобретению, представляет собой цепь, которая полностью растворима в текучей среде (F) и которая преимущественно образована рядом гидрофильных звеньев, прерываемым в различных точках множеством гидрофобных последовательностей (В) по существу одинакового размера. Полимер согласно настоящему изобретению может состоять из цепи (С) или также может представлять собой блок-сополимер, в котором цепь (С) составляет один из блоков.

Гидрофобные последовательности (В) предпочтительно представляют собой полимерные последовательности, нерастворимые в текучей среде (F), обычно имеющие растворимость в текучей среде (F) при 20°C, равную 0,1% (1000 ppm) или менее.

Сополимеры (Р), содержащие вышеуказанную цепь (С), подходят для поддержания твердых частиц (р) во взвешенном состоянии в суспензии. Они могут представлять собой частицы, присутствующие в подземном пласте и/или частицы, закачанные в подземный пласт, обычно вместе с сополимерами (такие как, например, частицы проппанта).

Обычно, согласно настоящему изобретению, используют полимеризацию в мицеллах, при которой следующие мономеры сополимеризуются (обычно радикальным путем) в водной дисперсионной среде (обычно воде или смеси воды/спирта):

гидрофильные мономеры в растворенном или в диспергированном состоянии в указанной среде; и

гидрофобные мономеры внутри мицелл поверхностно-активного вещества, образованных в указанной среде путем введения в нее поверхностно-активного вещества в концентрации, превышающей критическую концентрацию мицеллообразования (ккм).

Предпочтительно, содержание гидрофобных мономеров, соответствующее отношению массы гидрофобных мономеров к общей массе гидрофобных и гидрофильных мономеров, больше или равно 0,01%, предпочтительно, больше 0,1%, на самом деле даже больше 0,2%, и меньше или равно 5%. В целом, процентное содержание гидрофобных звеньев в цепи (С) того же порядка, обычно больше или равно 0,05%, предпочтительно, больше 0,1%, на самом деле даже больше 0,2%, и меньше или равно 5%.

При полимеризации в мицеллах говорят, что гидрофобные мономеры, находящиеся в мицеллах, находятся в "мицеллярном растворе". Упомянутый мицеллярный раствор представляет собой микрогетерогенную систему, которая в общем изотропна, оптически прозрачна и термодинамически стабильна. Следует отметить, что мицеллярный раствор типа, применяемого для полимеризации в мицеллах, следует отличать от микроэмульсии. В частности, в отличие от микроэмульсии, мицеллярный раствор образуется при любой концентрации, превышающей критическую концентрацию мицеллообразования применяемого поверхностно-активного вещества, при единственном условии, что гидрофобный мономер по меньшей мере до некоторой степени растворим во внутреннем пространстве мицелл. Кроме того, мицеллярный раствор отличается от эмульсии отсутствием гомогенной внутренней фазы: мицеллы содержат очень малое число молекул (обычно менее 1000, в общем менее 500 и обычно от 1 до 100, наиболее часто от 1 до 50, молекул мономеров и по большей мере несколько сотен молекул поверхностно-активного вещества, при наличии), и мицеллярный раствор в общем имеет физические свойства, близкие к физическим свойствам мицелл поверхностно-активного вещества, не содержащих мономера. Кроме того, в общем, мицеллярный раствор является прозрачным для видимого света, поскольку малый размер мицелл не вызывает явления рефракции, в отличие от капель эмульсии, которые преломляют свет, что проявляется как мутный или белый внешний вид. Методика полимеризации в мицеллах приводит к характерным последовательным полимерам, каждый из которых содержит несколько гидрофобных блоков по существу одинакового размера, причем указанный размер можно контролировать. В частности, при заданном содержании гидрофобных мономеров в мицеллах, каждый гидрофобный блок содержит по существу одно и то же определенное число n_H гидрофобных мономеров, причем указанное число n_H можно рассчитать по следующей формуле (Macromolecular Chem. Physics, 202, 8, 1384-1397, 2001):

$$n_H = N_{agg} \times [M_H] / ([\text{поверхностно-активное вещество}]_{\text{ккм}}),$$

где N_{agg} представляет собой агрегационное число поверхностно-активного вещества, которое отражает число молекул поверхностно-активного вещества, содержащихся в каждой мицелле;

$[M_H]$ представляет собой молярную концентрацию гидрофобного мономера в среде;

[поверхностно-активное вещество] представляет собой молярную концентрацию поверхностно-активного вещества в среде; и

ккм представляет собой критическую (молярную) концентрацию мицеллообразования.

Таким образом, методика полимеризации в мицеллах обеспечивает возможность предпочтительно контролировать гидрофобные звенья, вводимые в синтезируемые полимеры, а именно:

общий контроль мольной доли гидрофобных звеньев в полимере (путем регулирования отношения концентраций двух мономеров); и

более конкретный контроль числа гидрофобных звеньев, содержащихся в каждом гидрофобном блоке (путем модификации параметров, влияющих на n_H , определенных выше).

Цепь (C), полностью растворимая в текучей среде (F), полученная путем полимеризации в мицеллах, содержит:

гидрофильный компонент, состоящий из гидрофильных мономеров, который соответствует гидрофильной полимерной цепи, которая имела бы растворимость, обычно большую или равную 1% (10000 ppm) при 20°C, будучи отдельно введенной в текучую среду (F),

гидрофобный компонент, состоящий из гидрофобных последовательностей, каждая из которых имеет растворимость, обычно меньшую или равную 0,1% (1000 ppm) при 20°C в текучей среде (F).

Во многих случаях цепь (C) может быть описана как гидрофильная цепь, имеющая вышеуказанную растворимость (по меньшей мере 1%), к которой привиты боковые гидрофобные группы. В частности, в этом случае, цепь (C) имеет общую растворимость при 20°C в текучей среде (F), которая предпочтительно остается большей или равной 0,1%, на самом деле даже 0,5%.

Согласно конкретному варианту реализации, цепь (C) относится к типу, получаемому посредством способа, включающего стадию (e) радикальной полимеризации в мицеллах, на которой в водной среде (M) приводят в контакт следующие соединения:

гидрофильные мономеры, растворенные или диспергированные в указанной водной среде (M) (обычно вода или смесь воды/спирта);

гидрофобные мономеры в форме мицеллярного раствора, а именно раствора, содержащего, в диспергированном состоянии в среде (M), мицеллы, содержащие указанные гидрофобные мономеры (возможно, в частности, достигать указанного диспергированного состояния с использованием по меньшей мере одного поверхностно-активного вещества); и

по меньшей мере один инициатор радикальной полимеризации, при этом обычно указанный инициатор является растворимым в воде или диспергируемым в воде.

Согласно предпочтительному варианту реализации, цепь (C) относится к типу, получаемому посредством способа, включающего стадию (E) радикальной полимеризации в мицеллах, на которой в водной среде (M) приводят в контакт следующие соединения:

гидрофильные мономеры, растворенные или диспергированные в указанной водной среде (M) (обычно вода или смесь воды/спирта);

гидрофобные мономеры в форме мицеллярного раствора, а именно раствора, содержащего, в диспергированном состоянии в среде (M), мицеллы, содержащие указанные гидрофобные мономеры (возможно, в частности, достигать указанного диспергированного состояния с использованием по меньшей мере одного поверхностно-активного вещества);

по меньшей мере один инициатор радикальной полимеризации, при этом обычно указанный инициатор является растворимым в воде или диспергируемым в воде; и

по меньшей мере один контролирующий агент радикальной полимеризации.

Стадия (E) аналогична вышеуказанной стадии (e), но дополнительно применяют контролирующий агент. Указанная стадия, известная под названием "радикальная полимеризация контролируемой природы в мицеллах", описана, в частности, в WO 2013/060741. Также можно применять все альтернативные формы, описанные в указанном документе.

В рамках настоящего описания термин "контролирующий агент радикальной полимеризации" понимают как обозначение соединения, которое способно увеличивать время жизни растущих полимерных цепей при реакции полимеризации и придавать полимеризации "живую" или контролируемую природу. Указанный контролирующий агент обычно представляет собой агент обратимой передачи цепи, применяемый в контролируемой радикальной полимеризации под обозначением RAFT или MADIX, в которой обычно применяют в способе обратимой передачи цепи по механизму присоединения-фрагментации, таком как описанные, например, в WO 96/30421, WO 98/01478, WO 99/35178, WO 98/58974, WO 00/75207, WO 01/42312, WO 99/35177, WO 99/31144, FR2 794 464 или WO 02/26836. В одном из вариантов реализации, контролирующий агент радикальной полимеризации, применяемый на стадии (E), представляет собой соединение, содержащее группу тиокарбонилтио $-S(C=S)$. Так, например, оно может представлять собой соединение, содержащее ксантановую группу (несущее функциональные группы $-SC=S-O-$), например, ксантан. Можно рассматривать другие типы контролирующих агентов (например, типов, применяемых в CRP или в ATRP).

Согласно конкретному варианту реализации, контролирующий агент, применяемый на стадии (E), может представлять собой полимерную цепь, полученную в контролируемой радикальной полимеризации.

ции и несущую группу, способную контролировать радикальную полимеризацию (полимерная цепь "живого" типа, сам по себе указанный тип хорошо известен). Так, например, контролирующий агент может представлять собой полимерную цепь (предпочтительно, гидрофильную или диспергируемую в воде), несущую на конце цепи функциональную ксантатную группу, или, в более общем виде, содержащую группу $-SC=S-$, например, полученную согласно технологии MADIX. Альтернативно, контролирующий агент, применяемый на стадии (E), представляет собой неполимерное соединение, несущее группу, обеспечивающую контроль радикальной полимеризации, в частности, группу тиокарбонилтио $-S(C=S)$.

Согласно конкретной альтернативной форме, контролирующий агент радикальной полимеризации, применяемый на стадии (E), представляет собой полимер, преимущественно олигомер, имеющий растворимую в воде или диспергируемую в воде природу и несущий группу тиокарбонилтио $-S(C=S)$, например, ксантатную $-SC=S-O-$ группу. Указанный полимер, способный действовать одновременно как контролирующий агент для полимеризации и как мономер на стадии (E), дальше в настоящем описании также обозначают как "форполимер". Обычно указанный форполимер получают путем радикальной полимеризации гидрофильных мономеров в присутствии контролирующего агента, несущего группу тиокарбонилтио $-S(C=S)$, например, ксантата. Так, например, согласно предпочтительному варианту реализации, проиллюстрированному в конце настоящего описания, контролирующий агент, применяемый на стадии (E), может преимущественно представлять собой форполимер, содержащий группу тиокарбонилтио $-S(C=S)$, например, ксантатную $-SC=S-O-$ группу, полученный по окончании стадии (E⁰) контролируемой радикальной полимеризации перед стадией (E). На этой стадии (E⁰) обычно можно приводить в контакт гидрофильные мономеры, преимущественно идентичные мономерам, применяемым на стадии (E); инициатор радикальной полимеризации и контролирующий агент, содержащий группу тиокарбонилтио $-S(C=S)$, например, ксантат.

Использование вышеуказанной стадии (E⁰) перед стадией (E) позволяет, схематически, придать гидрофильность большому числу контролирующих агентов, содержащих функциональные группы тиокарбонилтио (например, ксантаты, которые по природе скорее гидрофобные), путем превращения их в форполимеры, которые растворимы или диспергируемы в среде (M) на стадии (E). Предпочтительно, форполимер, синтезированный на стадии (E⁰), имеет короткую полимерную цепь, например, содержащую менее 50 мономерных звеньев, на самом деле даже менее 25 мономерных звеньев, например, от 2 до 15 мономерных звеньев. Когда осуществляют стадию (E), полимеры согласно настоящему изобретению содержат цепи (C) с "контролируемой" структурой, а именно, все цепи (C), содержащиеся в полимере, имеют по существу одинаковый размер и одинаковую структуру. Цепи (C) содержат, в частности, блоки (B) по существу в одинаковом количестве и соотношении.

Конкретные полимеры (P), применяемые в рамках настоящего изобретения, благодаря присутствию гидрофобных последовательностей в гидрофильной полимерной цепи, обеспечивают особенно эффективное контролирующее воздействие на текучую среду: не ограничиваясь никакой теорией, по видимому, гидрофобные звенья в гидрофильной цепи и/или различные гидрофильные цепи проявляют склонность к ассоциации друг с другом.

В одном из вариантов реализации закачиваемая текучая среда (F) содержит полимеры (P), но не содержит твердых частиц (p), и встречается с указанными частицами (p) в подземном пласте после ее закачки. Тогда ассоциация между частицами и полимерами происходит *in situ*. Такую текучую среду можно, например, закачивать в ходе бурения, и тогда куски горной породы, образующиеся в ходе бурения, играют роль частиц (p) *in situ*.

Согласно альтернативному варианту, закачиваемая текучая среда (F) содержит, перед закачкой, по меньшей мере часть, и в общем случае все, частицы (p), ассоциированные с полимером (P), и при этом понятно, что она может, необязательно, встречаться с другими частицами (p) в подземном пласте. В частности, в указанном контексте рассматривают две формы:

Форма 1: полимеры (P) и частицы (p) смешивают в ходе приготовления текучей среды (F), на участке работы или выше по технологической цепочке, обычно путем введения частиц (p), в сухом виде или, необязательно, в диспергированном виде, в композицию, содержащую полимеры (P) в растворе;

Форма 2: текучую среду (F) получают, преимущественно на участке работы, из композиции (заранее приготовленной смеси), полученной выше по технологической цепочке (здесь и далее обозначается термином "смесь"), содержащей полимеры (P) и по меньшей мере часть частиц (p), в общем случае, в диспергирующей жидкости. Для получения текучей среды (F) указанную смесь смешивают с другими составляющими текучей среды (F).

В некоторых вариантах реализации полимеры (P), ассоциированные с частицами (p), могут применяться в качестве диспергирующего и стабилизирующего агента для дисперсии частиц (p), одновременно обеспечивая действие в качестве агента для контроля потерь текучей среды. Указание на "контроль потерь текучей среды" относится к замедлению эффекта "потерь текучей среды", наблюдаемого, когда текучую среду закачивают под давлением в подземный пласт: жидкость, содержащаяся в текучей среде, обладает склонностью проникать в горную породу, составляющую подземный пласт, что может повредить скважину и даже нарушать ее целостность. Поскольку указанные применяемые под давлением текучие среды содержат нерастворимые соединения (в очень многих случаях, в частности, для нефтяных це-

ментных растворов или текучих сред для бурения или гидравлического разрыва), действие потерь текучей среды в то же время увеличивает риск потери контроля над увеличением концентрации нерастворимых соединений в закачиваемой текучей среде, что может приводить к увеличению вязкости, что влияет на подвижность текучей среды.

В частности, когда текучая среда (F) представляет собой текучую среду для гидравлического разрыва, цементирования или бурения, присутствие сополимеров (P) обеспечивает возможность контроля над потерей текучей среды благодаря ограничению, и даже полному ингибированию, выхода текучей среды (F), обычно воды или водной композиции, в подземный пласт, в котором проводится добыча.

Ниже будут подробнее описаны различные преимущества и варианты реализации настоящего изобретения.

Текучая среда (F).

Термин "текучая среда" в рамках настоящего описания следует понимать как любую однородную или неоднородную среду, содержащую жидкий или вязкий носитель, который, необязательно, транспортирует жидкую или гелеобразную диспергированную фазу и/или твердые частицы, причем указанная среда в целом поддается перекачиванию при помощи устройств для закачки под давлением, применяемых в настоящей заявке.

Термин "жидкий или вязкий носитель" текучей среды (F) следует понимать как саму текучую среду или растворитель, в случае если текучая среда содержит растворенные соединения и/или непрерывную фазу, в случае если текучая среда содержит диспергированные элементы (капли жидкости или гелеобразной диспергированной фазы, твердые частицы и тому подобное).

Согласно весьма подходящему варианту реализации, текучая среда (F) представляет собой водную текучую среду. Термин "водный" в настоящем описании следует понимать как текучую среду, содержащую воду в качестве жидкого или вязкого носителя, или в качестве единственной составляющей жидкого или вязкого носителя, или в сочетании с другими водорастворимыми растворителями.

В случае присутствия других растворителей, помимо воды, в жидком или вязком носителе текучей среды (F), вода преимущественно остается преобладающим растворителем в жидком или вязком носителе, преимущественно содержится в доле по меньшей мере 50% по массе, и даже по меньшей мере 75% по массе от общей массы растворителей в жидком или вязком носителе.

В одном из вариантов реализации текучая среда (F) выбрана из пресной воды, морской воды, растворов солей, соленой воды, попутной воды, рециркулированной воды, промышленной отработанной воды, отработанной воды, ассоциированной с нефтедобычей, и комбинаций указанных вариантов.

Частицы (p).

Указание на "частицы" в значении, применяемом в настоящем описании, не ограничивается указанием на отдельные частицы. В более общем смысле оно обозначает твердые тела, которые могут быть диспергированы в текучей среде, в форме объектов (отдельных частиц, агрегатов и подобных объектов), все размеры которых составляют менее 5 мм, предпочтительно, менее 2 мм, например, менее 1 мм.

Частицы (p) согласно настоящему изобретению могут быть выбраны из: карбоната кальция или цемента, диоксида кремния или песка, керамики, глины, барита, гематита, углеродной сажи и/или смесей указанных материалов.

Согласно конкретному варианту реализации настоящего изобретения, частицы (p) представляют собой частицы песка или цемента.

Полимеры (P).

Гидрофильные мономеры. Цепь (C) может обычно содержать мономеры, выбранные из:

карбоновых кислот с этиленовой ненасыщенной связью, сульфоновых кислот и фосфоновых кислот и/или их производных, таких как акриловая кислота (АК), метакриловая кислота, этакриловая кислота, α -хлоракриловая кислота, кротоновая кислота, малеиновая кислота, малеиновый ангидрид, итаконовая кислота, цитраконовая кислота, мезаконовая кислота, глутаконовая кислота, аконитовая кислота, фумаровая кислота, сложные моноэфиры дикарбоновых кислот с одной этиленовой ненасыщенной связью, содержащие от 1 до 3 и предпочтительно от 1 до 2 атомов углерода, например, монометилмалеат, винилсульфоновая кислота, (мет)аллилсульфоновая кислота, сульфозетилакрилат, сульфозетилметакрилат, сульфопропилакрилат, сульфопропилметакрилат, 1-аллилокси-2-гидроилпропилсульфонат, 2-гидрокси-3-акрилоилоксипропилсульфоновая кислота, 2-гидрокси-3-метакрилоилоксипропилсульфоновая кислота, стиролсульфоновые кислоты, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота, винилфосфоновая кислота, α -метилвинилфосфоновая кислота и аллилфосфоновая кислота;

сложных эфиров содержащих α,β -этиленовые ненасыщенные связи моно- и дикарбоновых кислот и C_2 - C_3 алкандиолов, например, 2-гидроксиэтилакрилат, 2-гидроксиэтилметакрилат, 2-гидроксиэтилэтакрилат, 2-гидроксипропилакрилат, 2-гидроксипропилметакрилат, 3-гидроксипропилакрилат, 3-гидроксипропилметакрилат и (мет)акрилаты полиалкиленгликолей;

амидов содержащих α,β -этиленовые ненасыщенные связи монокрбоновых кислот и их N-алкил и N,N-диалкил производных, таких как акриламид, метакриламид, N-метил(мет)акриламид, N-этил(мет)акриламид, N-изопропил(мет)акриламид, N,N-диметил(мет)акриламид, N,N-диэтил(мет)акриламид, мор-

фолинил(мет)акриламид и метилолакриламид (доказано, что особенно предпочтительными являются акриламид и N,N-диметил(мет)акриламид);

N-виниллактамов и их производных, например, N-винилпирролидон или N-винилпиперидон; соединений N-виниламидов с открытой цепью, например, N-винилформамид, N-винил-N-метилформамид, N-винилацетамид, N-винил-N-метилацетамид, N-винил-N-этилацетамид, N-винилпропионамид, N-винил-N-метилпропионамид и N-винилбутирамид;

сложных эфиров, содержащих α,β -этиленовые ненасыщенные связи моно- и дикарбоновых кислот и аминспиртов, например, N,N-диметиламинометил(мет)акрилат, N,N-диметиламиноэтил(мет)акрилат, N,N-диэтиламиноэтилакрилат и N,N-диметиламинопропил(мет)акрилат;

амидов, содержащих α,β -этиленовые ненасыщенные связи моно- и дикарбоновых кислот, и диаминов, содержащих по меньшей мере одну первичную или вторичную аминогруппу, таких как N-[2-(диметиламино)этил]акриламид, N-[2-(диметиламино)этил]метакриламид, N-[3-(диметиламино)пропил]акриламид, N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламид, N-[4-(диметиламино)бутил]акриламид и N-[4-(диметиламино)бутил]метакриламид;

N-диаллиламинов, N,N-диаллил-N-алкиламинов, их солей, образованных присоединением кислоты, и их продуктов кватернизации с участием алкилов, предпочтительно, C₁-C₃ алкилов;

N,N-диаллил-N-метиламина и соединений N,N-диаллил-N,N-диметиламмония, например, хлориды и бромиды;

азотсодержащих гетероциклов, замещенных винилом и аллилом, например, N-винилимидазол, N-винил-2-метилимидазол, гетероароматических соединений, замещенных винилом и аллилом, например, 2- и 4-винилпиридин, 2- и 4-аллилпиридин, и их соли;

сульфобетаинов; и

солей вышеуказанных мономеров;

смесей и комбинаций двух или более мономеров и/или их солей, указанных выше.

Согласно конкретному варианту реализации, указанные мономеры могут, в частности, содержать акриловую кислоту (АК).

Согласно другому варианту реализации, гидрофильные мономеры цепи (С) содержат (и обычно состоят из) мономеров (мет)акриламида, или в более общем случае, (мет)акриламидных мономеров, включая:

акриламидные мономеры, а именно акриламид (Am), диметиламкриламид (DMA), их сульфонатные производные, в частности, акриламидометилпропансульфоновые кислоты (АМПС);

четвертичный аммониевый АРТАС и сульфопропилдиметиламмонипропилакриламид;

метакриламидные мономеры, такие как сульфопропилдиметиламмонипропилметакриламид (SPP) или сульфогидроксипропилдиметиламмонипропилметакриламид.

Согласно конкретному варианту реализации, гидрофильные мономеры цепи (С) представляют собой акриламиды. Акриламид предпочтительно представляет собой акриламид, не стабилизированный медью.

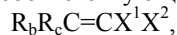
Согласно конкретному варианту реализации, гидрофильные мономеры цепи (С) выбраны из акриламидов, диметилакриламидов (DMA), акриламидометилпропансульфоновых кислот (АМПС), акриловых кислот (АК), их солей и смесей указанных соединений.

Согласно конкретному варианту реализации, гидрофильные мономеры цепи (С) могут обычно содержать полимеризуемые функциональные группы акриламидного типа и боковые цепи, состоящие из цепочек этиленоксида или пропиленоксида, или представлять собой соединения на основе N-изопропилакриламида или N-винилкапролактама.

Гидрофобные мономеры. Особо следует отметить, как неограничительные примеры гидрофобных мономеров, составляющих нерастворимые блоки, которые можно применять согласно настоящему изобретению, следующие:

винилароматические мономеры, такие как стирол, α -метилстирол, пара-хлорметилстирол, винилтолуол, 2-метилстирол, 4-метилстирол, 2-(н-бутил)стирол, 4-(н-децил)стирол или трет-бутилстирол;

галогенированные винильные соединения, такие как винил- или винилиденгалогениды, например, винил- или винилиден- хлориды или фториды, соответствующие формуле



где $X^1 = F$ или Cl ,

$X^2 = H$, F или Cl ,

каждый из R_b и R_c независимо представляет собой:

H , Cl , F ; или

алкильную группу, предпочтительно хлорированную и/или фторированную, более предпочтительно перхлорированную или перфторированную.

сложные эфиры содержащих α,β -этиленовые ненасыщенные связи моно- и дикарбоновых кислот и C₂-C₃₀ алканолов, например, метилэтакрилат, этил(мет)акрилат, этилэтакрилат, н-пропил(мет)акрилат, изопропил(мет)акрилат, н-бутил(мет)акрилат, втор-бутил(мет)акрилат, трет-бутил(мет)акрилат, трет-

бутилэтакрилат, н-гексил(мет)акрилат, н-гептил(мет)акрилат, н-октил(мет)акрилат, 1,1,3,3-тетраметилбутил(мет)акрилат, этилгексил(мет)акрилат, н-нонил(мет)акрилат, н-децил(мет)акрилат, н-ундецил(мет)акрилат, тридецил(мет)акрилат, миристил(мет)акрилат, пентадецил(мет)акрилат, пальмитил(мет)акрилат, гептадецил(мет)акрилат, нонадецил(мет)акрилат, арахидил(мет)акрилат, бегенил(мет)акрилат, лигноцерил(мет)акрилат, церотинил(мет)акрилат, мелиссинил(мет)акрилат, пальмитолеил(мет)акрилат, олеил(мет)акрилат, линолеил(мет)акрилат, линоленил(мет)акрилат, стеарил(мет)акрилат, лаурил(мет)акрилат, цетил(мет)акрилат, эруцил(мет)акрилат и смеси указанных соединений;

сложные эфиры винилового или аллилового спирта и C_1 - C_{30} монокарбоновых кислот, например, винилформиат, винилацетат, винилпропионат, винилбутират, виниллаурат, винилстеарат, винилпропионат, винилверсатат и смеси указанных соединений;

содержащие этиленовые ненасыщенные связи нитрилы, такие как акрилонитрил, метакрилонитрил и смеси указанных соединений; сложные эфиры, содержащие α,β -этиленовые ненасыщенные связи моно- и дикарбоновых кислот и C_3 - C_{30} алкандиолов, например, 3-гидроксибутилакрилат, 3-гидроксибутилметакрилат, 4-гидроксибутилакрилат, 4-гидроксibuтилметакрилат, 6-гидроксигексилакрилат, 6-гидроксигексилметакрилат, 3-гидрокси-2-этилгексилакрилат и 3-гидрокси-2-этилгексилметакрилат, и подобные соединения; первичные амиды содержащих α,β -этиленовые ненасыщенные связи моно- и дикарбоновых кислот и их N-алкил и N,N-диалкил производные, такие как N-пропил(мет)акриламид, N-(н-бутил)(мет)акриламид, N-(трет-бутил)(мет)акриламид, N-бутилфенилакриламид, N-метил-N-гексилакриламид, N,N-дигексилакриламид, гексил(мет)акриламид, N-(н-октил)(мет)акриламид, N-(1,1,3,3-тетраметилбутил)(мет)акриламид, N-этилгексил(мет)акриламид, N-(н-нонил)(мет)акриламид, N-(н-децил)(мет)акриламид, N-(н-ундецил)(мет)акриламид, N-тридецил(мет)акриламид, N-миристил(мет)акриламид, N-пентадецил(мет)акриламид, N-пальмитил(мет)акриламид, N-гептадецил(мет)акриламид, N-нонадецил(мет)акриламид, N-арахидил(мет)акриламид, N-бегенил(мет)акриламид, N-лигноцерил(мет)акриламид, N-церотинил(мет)акриламид, N-мелиссинил(мет)акриламид, N-пальмитолеил(мет)акриламид, N-олеил(мет)акриламид, N-линолеил(мет)акриламид, N-линоленил(мет)акриламид, N-стеарил(мет)акриламид и N-лаурил(мет)акриламид;

N-виниллактамы и их производные, такие как N-винил-5-этил-2-пирролидон, N-винил-6-метил-2-пиперидон, N-винил-6-этил-2-пиперидон, N-винил-7-метил-2-капролактамы и N-винил-7-этил-2-капролактамы, и подобные соединения;

сложные эфиры содержащих α,β -этиленовые ненасыщенные связи моно- и дикарбоновых кислот и аминокспиртов, например, N,N-диметиламиноциклогексил(мет)акрилат;

амиды содержащих α,β -этиленовые ненасыщенные связи моно- и дикарбоновых кислот и диаминов, содержащих по меньшей мере одну первичную или вторичную аминогруппу, например, N-[4-(диметиламино)бутил]акриламид, N-[4-(диметиламино)бутил]метакриламид, N-[2-(диметиламино)этил]акриламид, N-[4-(диметиламино)циклогексил]акриламид, N-[4-(диметиламино)циклогексил]метакриламид и подобные соединения; и

моноолефины (C_2 - C_8) и неароматические углеводороды, содержащие по меньшей мере две сопряженные двойные связи, например, этилен, пропилен, изобутилен, изопрен, бутadiен и подобные соединения.

Согласно предпочтительному варианту реализации, гидрофобные мономеры, применяемые согласно настоящему изобретению, могут быть выбраны из:

C_1 - C_{30} алкил и предпочтительно C_4 - C_{22} алкил α,β -ненасыщенных сложных эфиров, в частности, акрилатов и метакрилатов, таких как метил-, этил-, бутил-, 2-этилгексил-, изооктил-, лаурил-, изодецил-, стеарил-, октил-, миристил-, пентадецил-, цетил-, олеил- или эруцилакрилатов и метакрилатов (в частности, было доказано, что особенно предпочтительным является лаурилметакрилат);

C_1 - C_{30} алкил и предпочтительно C_4 - C_{22} алкил α,β -ненасыщенных амидов, в частности, алкилакриламидов и алкилметакриламидов, таких как метил-, этил-, бутил-, 2-этилгексил-, изооктил-, лаурил-, изодецил-, стеарил-, октил-, миристил-, пентадецил-, цетил-, олеил- или эруцилакриламид или метакриламид (в частности, было доказано, что особенно предпочтительным является лаурилметакриламид);

сложных эфиров винилового или аллилового спиртов и насыщенных карбоновых кислот, такие как винил- или аллилацетат, -пропионат, -версатат или -стеарат;

α,β -ненасыщенных нитрилов, содержащих от 3 до 12 атомов углерода, таких как акрилонитрил или метакрилонитрил; α -олефинов и сопряженных диенов; винилароматических мономеров, таких как стирол, α -метилстирол, пара-хлорметилстирол, винилтолуол, 2-метилстирол, 4-метилстирол, 2-(н-бутил)стирол, 4-(н-децил)стирол или трет-бутилстирол; смесей и комбинаций двух или более из вышеуказанных мономеров.

Согласно предпочтительному варианту реализации, в частности, когда текучая среда (F) представляет собой текучую среду для гидравлического разрыва, можно применять гидрофобные мономеры, слабо связанные с цепью (C). Это обеспечивает возможность, при необходимости, удалять полимеры, введенные в подземный пласт (благодаря своей амфифильной природе, полимеры согласно настоящему изобретению в общем случае обладают самоассоциирующей природой и склонностью образовывать

трудноудаляемые гели; под действием, в частности температуры и/или pH можно отщепить гидрофобные мономеры, если они не связаны с полимером слишком сильно, что обеспечивает возможность удаления из текучей среды). Гидрофобные мономеры, подходящие для указанного варианта реализации, представляют собой, в частности, вышеуказанные сложные эфиры.

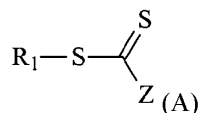
Следует отметить, что при применении других мономеров удаление из текучих сред все еще возможно при помощи известной методики введения "разжижителей" (деэмульгаторов), таких как окисляющие агенты. Предшествующий вариант реализации обеспечивал возможность обойтись без применения таких "разжижителей", что сказывается, в частности, на снижении расходов. В одном из вариантов реализации разжижитель выбран из пероксидов, персульфатов, надкислот, броматов, хлоратов, хлоритов и комбинаций указанных соединений.

Согласно конкретному варианту реализации полимер может иметь молекулярную массу от примерно 10000 г/моль до примерно 20000000 г/моль. В другом варианте реализации молекулярная масса полимера варьируется от примерно 100000 г/моль до примерно 10000000 г/моль. В другом варианте реализации молекулярная масса полимера варьируется от примерно 500000 г/моль до примерно 5000000 г/моль.

Агент радикальной полимеризации.

Контролирующий агент, применяемый на стадии (E) или, при необходимости, на стадии (E⁰) способа согласно настоящему изобретению предпочтительно представляет собой соединение, содержащее группу тиокарбонилтио -S(C=S). Согласно конкретному варианту реализации, контролирующий агент может содержать несколько групп тиокарбонилтио. Он может, необязательно, представлять собой полимерную цепь, содержащую указанную группу.

Так, указанный контролирующий агент может, например, соответствовать формуле (A) ниже:



где Z представляет: атом водорода, атом хлора, необязательно замещенный алкил или, необязательно замещенный арильный радикал, необязательно замещенный гетероцикл, необязательно замещенный радикал алкилтио, необязательно замещенный радикал арилтио, необязательно замещенный алкоксильный радикал, необязательно замещенный арилоксильный радикал, необязательно замещенный аминный радикал, необязательно замещенный гидразиновый радикал, необязательно замещенный алкоксикарбонильный радикал, необязательно замещенный арилоксикарбонильный радикал, необязательно замещенный радикал ацилокси или карбоксил, необязательно замещенный радикал ароилокси, необязательно замещенный карбамоильный радикал, радикал циано, радикал диалкил- или диарилфосфонато, радикал диалкилфосфинато или диарилфосфинато, или полимерную цепь, и R₁ представляет собой необязательно замещенную алкильную, ацильную, арильную, аралкильную, алкенильную или алкинильную группу, насыщенный или ненасыщенный, ароматический, необязательно замещенный карбоцикл или гетероцикл или полимерную цепь, которая, предпочтительно, является гидрофильной или диспергируемой в воде, если агент применяют на стадии (E).

Группы R₁ или Z, когда они являются замещенными, могут быть замещены необязательно замещенными фенильными группами, необязательно замещенными ароматическими группами, насыщенными или ненасыщенными карбоциклами, насыщенными или ненасыщенными гетероциклами, или группами, выбранными из следующих: алкоксикарбонил или арилоксикарбонил (-COOR), карбоксил (-COOH), ацилокси (-O₂CR), карбамоил (-CONR₂), циано (-CN), алкилкарбонил, алкиларилкарбонил, арилкарбонил, арилалкилкарбонил, фталимидо, малеимидо, сукцинимидо, амидино, гуанидино, гидроксил (-OH), amino (-NR₂), галоген, перфторалкил C_nF_{2n+1}, аллил, эпокси, алкокси (-OR), S-алкил, S-арил, группы, обладающие гидрофильной или ионной природой, такие как соли, образованные щелочными металлами и карбоновыми кислотами, соли, образованные щелочными металлами и сульфоновыми кислотами, цепи полиалкиленоксидов (ПЭО, ППО), катионные заместители (четвертичные соли аммония), при этом R представляет собой алкильную или арильную группу, или полимерную цепь.

Для контролирующих агентов формулы (A), применяемых на стадии (E), в целом предпочтительно, чтобы группа R₁ имела гидрофильную природу. Предпочтительно, если она представляет собой растворимую в воде или диспергируемую в воде полимерную цепь.

Группа R₁ может, альтернативно, являться амфифильной, то есть обладать одновременно гидрофильной и липофильной природой. Предпочтительно, чтобы группа R₁ не являлась гидрофобной.

Что касается контролирующих агентов формулы (A), применяемых на стадии (E⁰), R₁ может обычно представлять собой замещенную или незамещенную, предпочтительно замещенную, алкильную группу. Контролирующий агент формулы (A), применяемый на стадии (E⁰), может, тем не менее, содержать другие типы групп R₁, в частности, кольцо или полимерную цепь.

Необязательно замещенные алкильные, ацильные, арильные, аралкильные или алкинильные группы в общем содержат от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 12 и более предпочтительно от 1 до 9 атомов углерода. Они могут быть линейными или разветвленными. Также они могут быть замещены

атомами кислорода, в частности, в форме сложных эфиров, атомами серы или атомами азота.

В частности, следует отметить среди алкильных радикалов радикалы метил, этил, пропил, бутил, пентил, изопропил, трет-бутил, пентил, гексил, октил, децил или додецил.

Алкиновые группы представляет собой в целом радикалы, содержащие от 2 до 10 атомов углерода; они содержат по меньшей мере одну ацетиленовую ненасыщенную связь, как например, ацетиленильный радикал.

Ацильная группа представляет собой радикал, в целом содержащий от 1 до 20 атомов углерода с карбонильной группой.

В частности, следует отметить среди арильных радикалов фенильный радикал, необязательно замещенный, в частности, нитро- или гидроксильной функциональной группой.

В частности, следует отметить среди аралкильных радикалов бензильный или фенетильный радикал, необязательно замещенный, в частности, нитро- или гидроксильной функциональной группой.

Если R_1 или Z представляет собой полимерную цепь, указанная полимерная цепь может быть получена в результате радикальной или ионной полимеризации, или в результате поликонденсации.

Предпочтительно можно применять в качестве контролирующего агента на стадии (E), а также на стадии (E^0), при необходимости, соединения, содержащие функциональную группу ксантат $-S(C=S)O-$, тритиокарбонат, дитиокарбамат или дитиокарбазат, например, содержащие функциональную группу О-этилксантат формулы $-S(C=S)OCH_2CH_3$.

При осуществлении стадии (E^0) особенно предпочтительно применять в качестве контролирующего агента на указанной стадии соединения, выбранное из ксантатов, тритиокарбонатов, дитиокарбаматов и дитиокарбазатов. Было доказано, что ксантаты являются особенно предпочтительными, в частности, соединения, содержащие функциональную группу О-этилксантат $-S(C=S)OCH_2CH_3$, такие как О-этил-S-(1-(метоксикарбонил)этил)ксантат $(CH_3CH(CO_2CH_3))S(C=S)OEt$. Другим возможным контролирующим агентом на стадии (E^0) является дибензилтрितिокарбонат формулы $PhCH_2S(C=S)SCH_2Ph$ (где Ph=фенил).

Было доказано, что "живые" форполимеры, полученные на стадии (E^0) благодаря применению вышеуказанных контролирующих агентов, особенно предпочтительны для осуществления стадии (E).

Инициация и осуществление радикальной полимеризации на стадиях (E) и (E^0). При применении на стадии (E), инициатор радикальной полимеризации предпочтительно является растворимым в воде или диспергируемым в воде. При этом предпочтительном условии, любой известный инициатор радикальной полимеризации (источник свободных радикалов), подходящий для условий, выбранных для указанных стадий, можно применять на стадии (E) и стадии (E^0) способа согласно настоящему изобретению.

Так, инициатор радикальной полимеризации, применяемый согласно настоящему изобретению, может быть выбран, например, из инициаторов, традиционно применяемых в радикальной полимеризации. Это может быть, например, один из следующих инициаторов:

гидропероксиды, такие как: трет-бутилгидропероксид, гидропероксид кумола, т-бутилпероксиацетат, т-бутилпероксибензоат, т-бутилпероксиоктоат, т-бутилпероксинодеканоат, т-бутилпероксиизобутират, лаурилпероксид, т-амилпероксиивалат, т-бутилпероксиивалат, дикумилпероксид, бензоилпероксид, персульфат калия или персульфат аммония, азосоединения, такие как: 2,2'-азобис-(изобутиронитрил), 2,2'-азобис-(2-бутаннитрил), 4,4'-азобис-(4-пентановая кислота), 1,1'-азобис-(циклогексанкарбонитрил), 2-(т-бутилазо)2-цианопропан, 2,2'-азобис-[2-метил-N-(1,1)бис-(гидроксиметил)2-гидроксиэтил]пропионамид, 2,2'-азобис-(2-метил-N-гидроксиэтил)пропионамид, 2,2'-азобис-(N,N'-диметиленизобутирамида)дихлорид, 2,2'-азобис-(2-амидинопропана) дихлорид, 2,2'-азобис-(N,N'-диметиленизобутирамид), 2,2'-азобис-(2-метил-N-[1,1-бис-(гидроксиметил)2-гидроксиэтил]пропионамид), 2,2'-азобис-(2-метил-N-[1,1-бис-(гидроксиметил)этил]пропионамид), 2,2'-азобис-[2-метил-N-(2-гидроксиэтил)пропионамид] или 2,2'-азобис-(изобутирамида)дигидрат;

окислительно-восстановительные системы, содержащие комбинации, такие как: смеси пероксида водорода, алкилпероксидов, пероксисложных эфиров, перкарбонатов и подобных соединений, и соли железа, соли двухвалентного титана, формальдегидсульфоксилата цинка или формальдегидсульфоксилата натрия, и восстанавливающих сахаров, персульфаты, пербораты или перхлораты щелочных металлов или аммония, в комбинации с бисульфитом щелочного металла, таким как метабисульфит натрия, и восстанавливающими сахарами, и персульфаты щелочных металлов в комбинации с арилфосфиновой кислотой, такой как бензолфосфиновая кислота и подобные соединения, и восстанавливающими сахарами.

Обычно количество применяемого инициатора предпочтительно определяют так, чтобы количество генерируемых радикалов составляло по большей мере 50 мол.% и предпочтительно по большей мере 20 мол.% относительно контролирующего агента или агента передачи цепи.

В частности, в целом доказано, что на стадии (E) особенно предпочтительно применять радикальный инициатор окислительно-восстановительного типа, преимущество которого заключается, в числе прочего, в том, что он не требует нагревания реакционной среды (без термической инициации), и, кроме того, авторы настоящего изобретения обнаружили доказательства того, что он подходит для полимеризации в мицеллах на стадии (E).

Так, инициатор радикальной полимеризации, применяемый на стадии (E), может обычно представлять собой окислительно-восстановительный инициатор, обычно не требующий нагревания для термиче-

ской инициации. Обычно он представляет собой смесь по меньшей мере одного окисляющего агента и по меньшей мере одного восстанавливающего агента.

Окислительный агент, присутствующий в указанной окислительно-восстановительной системе, предпочтительно представляет собой растворимый в воде агент. Указанный окислительный агент может быть выбран, например, из пероксидов, таких как: пероксид водорода, трет-бутилгидропероксид, гидропероксид кумола, т-бутилпероксиацетат, т-бутилпероксибензоат, т-бутилпероксиоктоат, т-бутилперокси неodecanoат, т-бутилпероксиизобутират, лауроилпероксид, т-амилпероксиивалат, т-бутилпероксиивалат, дикумилпероксид, бензоилпероксид, персульфат натрия, персульфат калия, персульфат аммония, или также бромат калия.

Восстановительный агент, присутствующий в указанной окислительно-восстановительной системе, также предпочтительно представляет собой растворимый в воде агент. Восстановительный агент может обычно быть выбран из формальдегидсульфоксилата натрия (в частности, в форме дигидрата, известного под названием Ронгалит, или в форме ангидрида), аскорбиновой кислоты, эриторбиновой кислоты, сульфитов, бисульфитов или метасульфитов (в частности, сульфитов, бисульфитов или метасульфитов щелочных металлов), нитритотриспропионамидов и третичных аминов и этаноламинов (которые предпочтительно являются растворимыми в воде).

Возможные окислительно-восстановительные системы содержат комбинации, такие как: смеси водорастворимых персульфатов с водорастворимыми третичными аминами, смеси водорастворимых броматов (например, броматов щелочных металлов) с водорастворимыми сульфитами (например, сульфитами щелочных металлов), смеси пероксида водорода, алкилпероксида, пероксисложных эфиров, перкарбонатов и подобных соединений и любой соли железа, соли двухвалентного титана, формальдегидсульфоксилата цинка или формальдегидсульфоксилата натрия, и восстанавливающих сахаров, персульфаты, пербораты или перхлораты щелочных металлов или аммония в сочетании с бисульфитом щелочного металла, таким как метабисульфит натрия, и восстанавливающими сахарами, и персульфаты щелочных металлов в сочетании с арилфосфиновой кислотой, такой как бензолфосфоновая кислота и подобные соединения, и восстанавливающими сахарами.

Предпочтительная окислительно-восстановительная система содержит (и предпочтительно состоит из) комбинацию персульфата аммония и формальдегидсульфоксилата натрия.

В целом, и в частности в случае применения окислительно-восстановительной системы типа персульфат аммония/формальдегидсульфоксилат натрия, доказано, что предпочтительно, чтобы реакционная среда на стадии (E) не содержала меди. В случае присутствия меди, в целом желательно вводить агент, образующий комплексы с медью, такой как ЭДТА, в количестве, способном замаскировать ее присутствие.

Какая бы ни была природа применяемого инициатора, радикальную полимеризацию на стадии (E⁰) можно осуществлять в любой подходящей физической форме, например, в растворе в воде или в растворителе, например, спирте или ТГФ, в эмульсии в воде (способ "латекс") или в массе, если это удобно, при этом контролируя температуру и/или pH для поддержания веществ жидкими и/или растворимыми или нерастворимыми.

После осуществления стадии (E), при определенном применении контролирующего агента, получают полимеры, несущие функциональные группы передачи цепи ("живые") полимеры. Этот "живой" характер делает возможным, при желании, применять указанные полимеры в последующей реакции полимеризации, согласно хорошо известной методике. Альтернативно, при необходимости, можно деактивировать или разрушить группы передачи цепи, например, путем гидролиза, озонолиза или взаимодействия с аминами, согласно известным средствам. Так, согласно конкретному варианту реализации, способ согласно настоящему изобретению может включать, после стадии (E), стадию (E1) гидролиза, озонолиза, или взаимодействия с аминами, которые способны деактивировать и/или разрушить все или часть групп передачи цепи, содержащихся в полимере, полученном на стадии (E).

Поверхностно-активные вещества. Может быть полезно, для получения мицеллярного раствора гидрофобных мономеров, применяемых на стадии (E), применение любого подходящего поверхностно-активного вещества неограничительным образом; можно применять, например, поверхностно-активные вещества, выбранные из следующего списка:

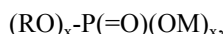
Анионные поверхностно-активные вещества могут быть выбраны из:

алкиловых сложноэфирных сульфонатов, например, формулы $R-CH(SO_3M)CH_2COOR'$, или алкиловых сложноэфирных сульфатов, например, формулы $R-CH(OSO_3M)CH_2COOR'$, где R представляет собой C₈-C₂₀ и предпочтительно C₁₀-C₁₆ алкильный радикал, R представляет собой C₁-C₆ и предпочтительно C₁-C₃ алкильный радикал, и M представляет собой катион щелочного металла, например, катион натрия, или катион аммония. Следует особо отметить, в частности, метиловые сложноэфирные сульфонаты, в которых радикал R представляет собой радикал C₁₄-C₁₆;

алкилбензолсульфонаты, конкретнее, C₉-C₂₀ алкилбензолсульфонаты, первичные или вторичные алкилсульфонаты, в частности, C₈-C₂₂ алкилсульфонаты, или алкилглицеринсульфонаты, алкилсульфаты, например, формулы $ROSO_3M$, где R представляет собой C₁₀-C₂₄ и предпочтительно C₁₂-C₂₀ алкильный или гидроксиполарный радикал, и M представляет собой катион, такой же, как определено выше;

алкил(простой эфир)сульфаты, например, формулы $RO(OA)_nSO_3M$, где R представляет собой C_{10} - C_{24} и предпочтительно C_{12} - C_{20} алкильный или гидроксильный радикал, OA представляет собой этоксилированную и/или пропоксилированную группу, M представляет собой катион, такой же, как определено выше, и n в общем варьируется от 1 до 4, как например, сульфат лаурилового простого эфира с $n=2$;

алкиламидсульфаты, например, формулы $RCONHR'OSO_3M$, где R представляет собой C_2 - C_{22} и предпочтительно C_6 - C_{20} алкильный радикал, R' представляет собой C_2 - C_3 алкильный радикал, и M представляет собой катион, такой же, как определено выше, а также их полиалкоксилированные (этоксилированные и/или пропоксилированные) производные (алкиламид(простой эфир)сульфаты); соли насыщенных или ненасыщенных жирных кислот, например, таких как кислоты C_8 - C_{24} и предпочтительно C_{14} - C_{20} , и катиона щелочноземельного металла, N-ацил-N-алкилтаураты, алкилизетионаты, алкилсукцинаматы и алкилсульфосукцинаты, алкилглутаматы, сложные моноэфиры или сложные диэфиры сульфосукцината, N-ацилсаркозинаты или полиэтоксикарбоксилаты; сложные моноэфир и диэфир фосфаты, например, следующей формулы:



где R представляет собой необязательно полиалкоксилированный алкильный, алкиларильный, арилалкильный или арильный радикал, x и x' равны 1 или 2, при условии, что сумма x и x' равна 3, и M представляет собой катион щелочноземельного металла;

Неионные поверхностно-активные вещества могут быть выбраны из:

алкоксилированных жирных спиртов, например, лаурет-2, лаурет-4, лаурет-7 или олет-20, алкоксилированных триглицеридов, алкоксилированных жирных кислот, алкоксилированных сорбитановых сложных эфиров, алкоксилированных жирных аминов, алкоксилированных ди-(1-фенилэтил)фенолов, алкоксилированных три-(1-фенилэтил)фенолов, алкоксилированных алкилфенолов, продуктов конденсации этиленоксида с гидрофобным соединением, полученным в результате конденсации пропиленоксида с пропиленгликолем, таких как продукты Pluronic, выпускаемые BASF, продуктов конденсации этиленоксида с соединением, полученным в результате конденсации пропиленоксида с этилендиамином, таких как продукты Tetronic, выпускаемые BASF, алкилполиглюкозидов, таких как описанные в патенте США № 4565647, или алкилглюкозидов, или амидов жирных кислот, например, амидов C_8 - C_{20} жирных кислот, в частности, моноалканоламидов жирных кислот, например, кокамид MEA или кокамид MEPA;

Амфотерные поверхностно-активные вещества (истинно амфотерные соединения, содержащие ионную группу и потенциально ионную группу противоположного заряда, или цвиттерионные соединения, одновременно содержащие два противоположных заряда) могут представлять собой: бетаины в целом, в частности, карбоксибетаины, например, лаурильбетаин (Mirataine BB от Rhodia) или октилбетаин или кокобетаин (Mirataine BB-FLA от Rhodia);

амидоалкилбетаины, такие как кокамидопропилбетаин (CAPB) (Mirataine BDJ от Rhodia или Mirataine BET C-30 от Rhodia);

сульфобетаины или сультаины, такие как кокамидопропилгидроксисультаин (Mirataine CBS от Rhodia);

алкиламфоацетаты и алкиламфодиацетаты, такие как, например, содержащие цепь кокоил или лаурил (Miranol C2M Cone. NP, C32, L32 в частности, от Rhodia);

алкиламфопропионаты или алкиламфодипропионаты (Miranol C2M SF);

алкиламфогидроксипропилсульфаты (Miranol CS);

алкиламинооксиды, например, лаураминоксид (INCI);

Катионные поверхностно-активные вещества могут представлять собой необязательно полиэтоксильрованные соли первичных, вторичных или третичных жирных аминов, четвертичные аммониевые соли, такие как хлориды или бромиды тетраалкиламмония, алкиламидоалкиламмония, триалкилбензиламмония, триалкилгидроксильалкиламмония или алкилпиридиния, производные имидазолина или аминоксиды катионной природы. Примером катионного поверхностно-активного вещества является хлорид или бромид цетримония (INCI);

поверхностно-активные вещества, применяемые согласно настоящему изобретению, могут представлять собой блок-сополимеры, содержащие по меньшей мере один гидрофильный блок и по меньшей мере один гидрофобный блок, отличный от гидрофильного блока, которые предпочтительно получают согласно способу полимеризации, в котором:

(a₀) по меньшей мере один гидрофильный (соответственно, гидрофобный) мономер, по меньшей мере один источник свободных радикалов и по меньшей мере один контролирующий агент радикальной полимеризации типа $-S(C=S)$ объединяют в водной фазе;

(a₁) полимер, полученный по завершении стадии (a₀), приводят в контакт с по меньшей мере одним гидрофобным (соответственно, гидрофильным) мономером, отличным от мономера, применяемого на стадии (a₀), и по меньшей мере одним источником свободных радикалов; таким образом получают двух-блочный сополимер.

Полимеры трехблочного типа, или содержащие больше блоков, можно необязательно получить путем осуществления, после стадии (a₁), стадии (a₂), на которой полимер, полученный по завершении ста-

дии (a_1), приводят в контакт с по меньшей мере одним мономером, отличным от мономера, применяемого на стадии (a_1), и по меньшей мере одним источником свободных радикалов; и в более общем виде, путем осуществления ($n+1$) стадий типа вышеописанных стадий (a_1) и (a_2), где n представляет собой целое число, обычно варьирующееся от 1 до 3, где, на каждой стадии (a_n), при $n \geq 1$, полимер, полученный по завершении стадии (a_{n-1}), приводят в контакт с по меньшей мере одним мономером, отличным от мономера, применяемого на стадии (a_{n-1}), и по меньшей мере одним источником свободных радикалов. Можно применять, например, согласно настоящему изобретению, сополимеры типа, описанного в WO03068827, WO03068848 и WO2005/021612. В одном из вариантов реализации один или более полимеров согласно настоящему изобретению присутствуют в водной композиции. В другом варианте реализации один или более полимеров согласно настоящему изобретению присутствуют в водной композиции в количестве в диапазоне от примерно 0,001 мас.%, до примерно 10 мас.%, относительно общей массы водной композиции.

В одном из вариантов реализации скорость гидратации порошка полимера согласно настоящему изобретению возрастает при перемешивании с низким значением сдвига (например, менее 10000 об./мин). В одном из вариантов реализации сухой полимер комбинируют с минеральным маслом перед добавлением в воду. В другом варианте реализации сухой полимер подвергают предварительной обработке или последующей обработке растворителем (например, взаимным растворителем) перед добавлением в воду. В другом варианте реализации гидратирующее поверхностно-активное вещество включают в ходе синтеза полимера. В другом варианте реализации примеры гидратирующих поверхностно-активных веществ включают, без ограничения, сополимеры ЭО/ПО, например, ANTAROX 31R1, ANTAROX LA EP 16 и ANTAROX BL 225. В другом варианте реализации примеры растворителей включают, без ограничения, этиленгликоль, пропиленгликоль, простой монобутиловый эфир этиленгликоля (EGMBE), и "зеленые" растворители, например, RHODISOLV DIB.

Согласно настоящему изобретению также предложены способы применения полимеров согласно настоящему изобретению и связанных с ними композиций.

В одном из вариантов реализации способ гидравлического разрыва подземного пласта включает стадию закачки водной текучей среды для гидравлического разрыва в по меньшей мере часть подземного пласта под давлением, достаточным для разрыва пласта, причем указанная текучая среда для гидравлического разрыва содержит полимер согласно настоящему изобретению. В одном из вариантов реализации указанный полимер содержит: по меньшей мере один гидрофобный мономер, выбранный из н-гексил(мет)акрилата, н-октил(мет)акрилата, октил(мет)акриламида, лаурил(мет)акрилата, лаурил(мет)акриламида, миристил(мет)акрилата, миристил(мет)акриламида, пентадецил(мет)акрилата, пентадецил(мет)акриламида, цетил(мет)акрилата, цетил(мет)акриламида, олеил(мет)акрилата, олеил(мет)акриламида, эруцил(мет)акрилата, эруцил(мет)акриламида и комбинаций указанных соединений; и по меньшей мере один гидрофильный мономер, выбранный из акрилата, солей акриловой кислоты, акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и комбинаций указанных соединений.

В одном из вариантов реализации перед закачкой водной текучей среды для гидравлического разрыва полимер находится в форме порошка с размером частиц от примерно 5 мкм до примерно 400 мкм. В одном из вариантов реализации полимер присутствует в количестве в диапазоне от примерно 0,001 мас.%, до примерно 10 мас.%, относительно общей массы текучей среды для гидравлического разрыва.

В одном из вариантов реализации текучая среда для гидравлического разрыва суспендирует частицы при температуре от примерно 68°F (20°C) до примерно 350°F (177°C). В другом варианте реализации текучая среда для гидравлического разрыва суспендирует частицы при температуре от примерно 250°F (121°C) до примерно 350°F. В другом варианте реализации текучая среда для гидравлического разрыва суспендирует частицы при температуре от примерно 300°F (149°C) до примерно 350°F.

В одном из вариантов реализации текучая среда для гидравлического разрыва дополнительно содержит поверхностно-активное вещество. В одном из вариантов реализации поверхностно-активное вещество выбрано, без ограничения, из этоксилата тридецилового спирта и блок-сополимеров ЭО/ПО (например, ANTAROX 31R1, ANTAROX LA EP 16, ANTAROX BL 225). В одном из вариантов реализации поверхностно-активное вещество присутствует в количестве от примерно 0,01 мас.%, до примерно 10 мас.%, относительно массы полимера. В одном из вариантов реализации текучая среда для гидравлического разрыва дополнительно содержит проппант. В одном из вариантов реализации проппант применяют в количестве от примерно 20 мас.%, до примерно 60 мас.%, относительно общей массы текучей среды для гидравлического разрыва.

В одном из вариантов реализации текучая среда для гидравлического разрыва дополнительно содержит стабилизатор глины. В одном из вариантов реализации указанный стабилизатор глины выбран из хлорида холина, хлорида калия, хлорида аммония, хлорида натрия, хлорида кальция и комбинаций указанных соединений. В одном из вариантов реализации стабилизатор глины присутствует в количестве от примерно 0,01 мас.%, до примерно 30 мас.%, от общей массы текучей среды.

В одном из вариантов реализации способ дополнительно включает стадию закачки разжижителя в по меньшей мере часть подземного пласта. В одном из вариантов реализации текучая среда для гидрав-

лического разрыва выбрана из пресной воды, морской воды, растворов солей, соленой воды, попутной воды, рециркулированной воды, промышленной отработанной воды, отработанной воды, ассоциированной с нефтедобычей, и комбинаций указанных вариантов.

В другом варианте реализации предложена текучая среда для гидравлического разрыва, содержащая полимер в массовой концентрации от примерно 0,1 частей на триллион (ч/тр, ppt) до примерно 200 ч/тр, относительно общего объема композиции, множество частиц проппанта в массовой концентрации от примерно 0,1 ф/галл. (11,98 кг/м³) до примерно 12 ф/галл. (1438 кг/м³), относительно общего объема композиции, и разжижитель присутствует в массовой концентрации от 0 ч/тр до примерно 20 ч/тр относительно общего объема композиции.

Также предложен способ кислотной обработки пласта, через который проходит ствол скважины, включающий стадии закачки в ствол скважины под давлением, ниже давления гидравлического разрыва пласта, текучей среды для обработки, содержащей полимер согласно настоящему изобретению и водный раствор кислоты, и обеспечения возможности текучей среде для обработки осуществить кислотную обработку пласта и/или самоотклониться внутрь пласта. В настоящем описании термин "самоотклониться" относится к композиции, которая загущается по мере стимуляции пласта и, таким образом, отклоняет любую оставшуюся кислоту в зоны меньшей проницаемости пласта.

В одном из вариантов реализации способ кислотной обработки подземного пласта, через который проходит ствол скважины, включает стадии:

(a) закачки в ствол скважины под давлением, ниже давления гидравлического разрыва подземного пласта, текучей среды для обработки, имеющей первую вязкость и содержащей водный раствор кислоты и полимер, содержащий: по меньшей мере один гидрофобный мономер, выбранный из н-гексил(мет)акрилата, н-октил(мет)акрилата, октил(мет)акриламида, лаурил(мет)акрилата, лаурил(мет)акриламида, миристил(мет)акрилата, миристил(мет)акриламида, пентадецил(мет)акрилата, пентадецил(мет)акриламида, цетил(мет)акрилата, цетил(мет)акриламида, олеил(мет)акрилата, олеил(мет)акриламида, эруцил(мет)акрилата, эруцил(мет)акриламида и комбинаций указанных соединений; и по меньшей мере один гидрофильный мономер, выбранный из акрилата, солей акриловой кислоты, акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и комбинаций указанных соединений;

(b) создание по меньшей мере одной полости в подземном пласте под действием текучей среды для обработки; и

(c) обеспечение возможности достижения текучей средой второй вязкости, превышающей первую вязкость. В одном из вариантов реализации способ дополнительно включает создание по меньшей мере одной полости в подземном пласте под действием текучей среды для обработки после достижения указанной текучей средой второй вязкости.

В другом варианте реализации способ дополнительно включает уменьшение вязкости текучей среды для обработки до вязкости, которая меньше, чем вторая вязкость.

Необязательно текучая среда для обработки дополнительно содержит одну или более добавок. В одном из вариантов реализации текучая среда содержит одну или более добавок, выбранных из ингибиторов коррозии, агентов контроля железа, стабилизаторов глины, ингибиторов сульфата кальция, ингибиторов образования отложений, взаимных растворителей, неэмульгаторов, антишламовых агентов и комбинаций указанных добавок. В одном из вариантов реализации ингибитор коррозии выбран из спиртов (например, ацетиленовых); катионных соединений (например, четвертичных аммониевых солей, имидазолинов и алкилпиридинов); и неионных соединений (например, этоксилатов спиртов). Подходящие водные растворы кислот включают кислоты, совместимые с полимерами согласно настоящему изобретению для применения в способе кислотной обработки. В одном из вариантов реализации водная кислота выбрана из соляной кислоты, плавиковой кислоты, муравьиной кислоты, уксусной кислоты, сульфамовой кислоты и комбинаций указанных кислот. В одном из вариантов реализации текучая среда для обработки содержит кислоту в количестве до 30 мас.%, от общей массы текучей среды.

Композиции согласно настоящему изобретению также можно применять для ограничения или предотвращения повреждения насоса при поверхностной транспортировке проппанта. При поверхностной транспортировке проппант (например, песок) может оседать, вызывая повреждение насоса. Поддержание поступления песка необходимо для добычи нефти с экономически эффективными скоростями. Если наблюдается механическое повреждение ствола скважины или насоса под действием песка, требуется реконструкция. Трубы извлекают, и перед повторной установкой тщательно промывают скважину от песка с использованием механической желонки, машины от насоса к поверхности, струйного насоса, обработки пеной или других методик. Добыча нефти возобновляется после повторной установки насоса.

В одном из вариантов реализации способ суспендирования и транспортировки проппанта на поверхности (например, выше уровня почвы) включает стадию смешивания водной текучей среды и проппанта и транспортировки полученной комбинации с помощью по меньшей мере одного насоса, причем указанная текучая среда содержит полимер, содержащий по меньшей мере один гидрофобный мономер, выбранный из н-гексил(мет)акрилата, н-октил(мет)акрилата, октил(мет)акриламида, лаурил(мет)акрилата, лаурил(мет)акриламида, миристил(мет)акрилата, миристил(мет)акриламида, пентадецил(мет)акри-

лата, пентадецил(мет)акриламида, цетил(мет)акрилата, цетил(мет)акриламида, олеил(мет)акрилата, олеил(мет)акриламида, эруцил(мет)акрилата, эруцил(мет)акриламида и комбинаций указанных соединений; и по меньшей мере один гидрофильный мономер, выбранный из акрилата, солей акриловой кислоты, акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и комбинаций указанных соединений.

Композиции согласно настоящему изобретению можно также применять в способах засыпки гравием. Некоторые нефтяные и газовые скважины заканчиваются в рыхлых пластах, содержащих сыпучие частицы и песок. Когда из таких скважин добывают текучие среды, сыпучие частицы и песок могут мигрировать в добываемые текучие среды и могут повреждать оборудование, такое как электрические погружные насосы (ЭПН) и другие системы. По этой причине заканчивание таких скважин может требовать песчаных фильтров для контроля песка. Для углеводородных скважин, особенно горизонтальных скважин, заканчивание включает секцию фильтров с перфорированной внутренней трубой и покрывающей частью фильтра. Назначением фильтра является преграждение потока дисперсных частиц во внутреннюю часть эксплуатационной насосно-компрессорной колонны.

Операция засыпки гравием представляет собой один из путей уменьшения поступления дисперсного материала до того, как он достигнет песчаного фильтра. В операции засыпки гравием гравий (например, песок) засыпают в затрубное пространство вокруг песчаного фильтра. Гравий представляет собой материал в виде частиц определенного размера, такой как фракционированный песок или проппант. Будучи засыпан вокруг песчаного фильтра в затрубное пространство, гравий действует как фильтр, удерживая любые частицы и песок из пласта от проникновения с добываемыми текучими средами в песчаный фильтр. Засыпанный гравий также обеспечивает продуктивный пласт стабилизирующей силой, которая может предотвратить сжатие затрубного пространства. В целом, засыпку гравием применяют для стабилизации пласта и сохранения продуктивности скважины. Засыпку гравием применяют в сочетании с гидравлическим разрывом, но при гораздо меньших давлениях.

В одном из вариантов реализации способ засыпки гравием включает стадию транспортировки текучей среды с помощью по меньшей мере одного насоса и подземной засыпки гравием, причем указанная текучая среда содержит полимер, содержащий по меньшей мере один гидрофобный мономер, выбранный из н-гексил(мет)акрилата, н-октил(мет)акрилата, октил(мет)акриламида, лаурил(мет)акрилата, лаурил(мет)акриламида, миристил(мет)акрилата, миристил(мет)акриламида, пентадецил(мет)акрилата, пентадецил(мет)акриламида, цетил(мет)акрилата, цетил(мет)акриламида, олеил(мет)акрилата, олеил(мет)акриламида, эруцил(мет)акрилата, эруцил(мет)акриламида и комбинаций указанных соединений; и по меньшей мере один гидрофильный мономер, выбранный из акрилата, солей акриловой кислоты, акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и комбинаций указанных соединений.

При обсуждении конкретных вариантов реализации настоящее описание является только иллюстративным и не является ограничивающим.

Множество вариантов настоящего описания будут понятны специалисту в данной области техники после ознакомления с настоящим описанием.

Если не указано иное, все технические и научные термины, применяемые в настоящем описании, имеют те же значения, которые обычно понимают под ними специалисты в той области техники, к которой относится описание.

В описании и в формуле изобретения термины в единственном числе включают указание на множественное число, если контекст явно не предписывает обратное.

В настоящем описании, если не указано иное, термин "примерно" или "приблизительно" обозначает приемлемую погрешность конкретного значения, определенного средним специалистом в данной области техники, которая зависит, в частности, от того, как измеряли или определяли указанное значение. В некоторых вариантах реализации термин "примерно" или "приблизительно" означает в пределах 1, 2, 3 или 4 стандартных отклонений. В некоторых вариантах реализации термин "примерно" или "приблизительно" означает в пределах 50%, 20%, 15%, 10%, 9%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 3%, 2%, 1%, 0,5% или 0,05% от данного значения или диапазона.

Также следует понимать, что любой указанный числовой диапазон должен включать все входящие в него поддиапазоны. Например, диапазон "от 1 до 10" должен включать все поддиапазоны между, и включительно, указанным минимальным значением 1 и указанным максимальным значением 10; то есть, имеющие минимальное значение, равное или большее 1, и максимальное значение, равное или меньшее 10. Поскольку описанные числовые диапазоны являются непрерывными, они включают каждое значение между минимальным и максимальным значениями. Если не указано иное, различные числовые диапазоны, указанные в настоящем описании, являются приблизительными. Далее настоящее изобретение будет описано со ссылками на следующие примеры. Следующие примеры являются только иллюстрациями и не должны являться ограничениями.

Пример 1 - Синтез ассоциативного полимера (PPS) (полиакриламид/АМПС/ЛМAM 2000000 г/моль).

29,3 г 30% раствора SDS, 89,03 г дистиллированной воды и 1,66 г мономера лаурилметакриламида

(ЛММ) помещали в круглодонную колбу объемом 500 мл при комнатной температуре (20°C). Смесь перемешивали при помощи якоря магнитной мешалки в течение 6 ч до получения прозрачного мицеллярного раствора. 32,9 г полученного таким образом мицеллярного раствора, 7,53 г воды, 40,7 г акриламида (водный раствор 50% по массе), 32 г АМПС (водный раствор 51% по массе), 0,454 г Rhodixan A 1 (раствор в этаноле 1,0% по массе) и 6,00 г персульфата аммония (водный раствор 0,67% по массе) помещали в круглодонную колбу объемом 250 мл при комнатной температуре (20°C). Полученную смесь дегазировали, продувая азотом в течение 20 мин. Добавляли в полученную среду за один прием 1,5 г формальдегидсульфоксилата натрия в форме водного раствора 0,13% по массе. Полученную смесь дегазировали, продувая азотом в течение 15 мин. Оставляли для протекания реакции полимеризации при перемешивании в течение 16 ч при комнатной температуре (20°C).

Пример 2 - Вязкость гидратации.

Порошок полимера PPS, полученного в примере 1, добавляли в 0,3% раствор хлорида холина, перемешивали в смесителе Waring с высокой скоростью сдвига (10000 об/мин) в течение 3 мин, затем центрифугировали для удаления захваченных пузырьков. Вязкость измеряли при помощи прибора Ofite 1100. Обычно вязкость 0,3% полимера составляла 200-1000 сП при комнатной температуре (25°C) и 100 с⁻¹.

Пример 3 - Испытания на вязкость для суспензии проппанта.

Порошок полимера PPS, полученного в примере 1, добавляли в 0,3% раствор хлорида холина, перемешивали в смесителе Waring с высокой скоростью сдвига (10000 об./мин) в течение 3 мин, затем центрифугировали для удаления захваченных пузырьков. Реологическое испытание проводили сразу после центрифугирования с использованием вискозиметра OFITE 1100 при давлении 400 psi (2758 кПа). Осуществляли линейное изменение скорости сдвига 100, 75, 50 и 25 с⁻¹ после достижения заданной температуры. Температуру повышали ступенчато от 80°F (27°C) до 425°F (218°C). В целом, растворы полимеров с вязкостью более 50 сП способны суспендировать песок.

Пример 4 - Испытания на суспендирование песка.

Испытание на оседание песка проводили в растворе 0,3% порошка полимера, полученного в примере 1 (PPS), в пресной воде. 400 г текучей среды и 250 г песка хорошо перемешивали и помещали в печь при 180°F (82°C). Песок оставался хорошо суспендированным через 3 ч и через 24 ч.

Для сравнения, 0,42% порошка гуара диспергировали в пресной воде.

400 г текучей среды с гуаром и 250 г песка смешивали и нагревали до 65°C.

Отделение песка измеряли через 1 ч, 3 ч и 24 ч. Через 3 ч при 65°C из раствора гуара оседало примерно 50% песка по сравнению с отсутствием наблюдаемого отделения в растворе полимера PPS в концентрации 0,3%. Через 24 ч при 65°C из гуара оседал почти весь песок по сравнению с отсутствием оседания песка для раствора полимера PPS.

Пример 5 - Уменьшение вязкости с использованием разжижителя.

0,1% персульфата аммония (ПСА) добавляли к полученному в примере 3 0,3% раствору полимера PPS, который затем перемешивали и центрифугировали. Реологическое испытание проводили сразу после центрифугирования с использованием вискозиметра OFITE 1100 при давлении 400 psi при 250°F (121°C) и скорости сдвига 100 с⁻¹. Вязкость значительно уменьшалась до близкой к 0 сП.

Сущность настоящего изобретения была описана со ссылкой на определенные детали конкретных вариантов реализации настоящего изобретения. Не предполагается рассматривать подобные детали как ограничивающие объект изобретения, за исключением того, и до той степени, в которой они включены в прилагаемую формулу изобретения.

Следовательно, описанные примеры вариантов реализации хорошо адаптированы для достижения целей и преимуществ, как указанных, так и являющихся их неотъемлемыми свойствами. Вышеописанные конкретные варианты реализации являются только иллюстративными, поскольку описанные примеры вариантов реализации могут быть модифицированы и практически реализованы отличным, но эквивалентным образом, понятным специалисту в данной области техники, ознакомившемуся с настоящим описанием. Кроме того, подробности конструкции или дизайна, показанные в настоящем описании, не предполагают никаких ограничений, кроме тех, которые описаны в формуле изобретения ниже. Следовательно, очевидно, что вышеописанные конкретные иллюстративные варианты реализации можно изменять, комбинировать или модифицировать, и все указанные варианты считаются входящими в объем и сущность описанных примеров вариантов реализации. Описанные иллюстративные примеры вариантов реализации можно практически осуществлять в отсутствии любого элемента, не описанного конкретно в настоящей заявке и/или необязательного элемента, описанного в настоящей заявке. Хотя композиции и способы описаны в терминах "закрывающий", "содержащий" или "включающий" различные компоненты или стадии, композиции и способы могут также "состоять по существу из" или "состоять из" различных компонентов, веществ и стадий. В настоящем описании термин "состоящий по существу из" следует рассматривать как означающий включающий перечисленные компоненты, вещества или стадии, и такие дополнительные компоненты, вещества или стадии, которые не оказывают существенного воздействия на базовые или новые свойства композиции или способа. В некоторых вариантах реализации композиция согласно вариантам реализации настоящего изобретения, которая "состоит по существу из" указанных

компонентов или веществ, не включает никаких дополнительных компонентов или веществ, которые изменяют базовые и новые свойства композиции. При возникновении любого противоречия в применении слова или термина в настоящем описании и в одном или более патентов или других документов, которые могут быть включены в настоящее описание посредством ссылок, следует принимать определения, согласующиеся с настоящим описанием.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ гидравлического разрыва подземного пласта, включающий стадию закачки водной текучей среды для гидравлического разрыва в по меньшей мере часть подземного пласта под давлением, достаточным для разрыва пласта, причем указанная текучая среда для гидравлического разрыва содержит водную композицию для суспендирования проппанта, содержащую воду и полимер, содержащий:

по меньшей мере один гидрофобный мономер, выбранный из группы, состоящей из н-гексил(мет)акрилата, н-октил(мет)акрилата, октил(мет)акриламида, лаурил(мет)акрилата, лаурил(мет)акриламида, миристил(мет)акрилата, миристил(мет)акриламида, пентадецил(мет)акрилата, пентадецил(мет)акриламида, цетил(мет)акрилата, цетил(мет)акриламида, олеил(мет)акрилата, олеил(мет)акриламида, эруцил(мет)акрилата, эруцил(мет)акриламида и их комбинаций; и

по меньшей мере один гидрофильный мономер, выбранный из группы, состоящей из акрилата, солей акриловой кислоты, акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и их комбинаций,

при этом указанный полимер представляет собой последовательный сополимер, содержащий блоки гидрофобных мономеров по существу одинакового размера, и

при этом до добавления в указанную водную композицию указанный полимер находится в форме порошка, содержащего частицы размером от 5 мкм до 400 мкм,

при этом указанная текучая среда содержит по меньшей мере часть твердых частиц до закачки и/или ее приводят в контакт с по меньшей мере частью твердых частиц в подземном пласте после закачивания, и

при этом указанный сополимер ассоциирован с по меньшей мере частью твердых частиц, обеспечивая действие одновременно в качестве диспергирующего и стабилизирующего агента для дисперсии указанных частиц и в качестве агента для контроля потерь текучей среды.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный полимер содержит гидрофильные мономеры в общем количестве от 50 мас.% до 99,9 мас.% относительно массы полимера.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный полимер содержит гидрофобные мономеры в общем количестве от 0,01 мас.% до 50 мас.% относительно массы полимера.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что концевое положение цепи полимера содержит функциональную группу тиокарбонилтио.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что полимер имеет молекулярную массу от 10 000 г/моль до 20 000 000 г/моль.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что водная текучая среда для гидравлического разрыва содержит полимер в количестве в диапазоне от 0,001 мас.% до 10 мас.% относительно общей массы водной текучей среды для гидравлического разрыва.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что водная текучая среда для гидравлического разрыва дополнительно содержит поверхностно-активное вещество.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что указанное поверхностно-активное вещество присутствует в количестве в диапазоне от 0,001 мас.% до 50 мас.% относительно массы полимера.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что по меньшей мере часть твердых частиц содержит проппант.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что проппант содержится в количестве в диапазоне от 20 мас.% до 60 мас.% относительно общей массы водной текучей среды для гидравлического разрыва.

11. Способ по п.9, отличающийся тем, что указанная водная текучая среда для гидравлического разрыва суспендирует проппант при температуре от 68°F (примерно 20°C) до 350°F (примерно 177°C).

12. Способ по п.1, дополнительно включающий закачку разжижителя в по меньшей мере часть подземного пласта.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что указанный разжижитель выбран из группы, состоящей из пероксидов, персульфатов, надкислот, броматов, хлоратов, хлоритов и комбинаций указанных соединений.

14. Способ по п.1, отличающийся тем, что водная текучая среда для гидравлического разрыва выбрана из группы, состоящей из пресной воды, морской воды, растворов солей, рассола, попутной воды, рециркулированной воды, промышленной отработанной воды, отработанной воды, ассоциированной с нефтедобычей, и комбинаций указанных вариантов.

15. Способ суспендирования и транспортировки проппанта, включающий смешивание водной текучей среды и проппанта и транспортировку полученной комбинации с помощью по меньшей мере одного

насоса, причем указанная текучая среда содержит полимер в количестве в диапазоне от 0,001 мас.% до 10 мас.% относительно общей массы комбинации, и указанный полимер содержит по меньшей мере один гидрофобный мономер, выбранный из группы, состоящей из н-гексил(мет)акрилата, н-октил(мет)акрилата, октил(мет)акриламида, лаурил(мет)акрилата, лаурил(мет)акриламида, миристил(мет)акрилата, миристил(мет)акриламида, пентадецил(мет)акрилата, пентадецил(мет)акриламида, цетил(мет)акрилата, цетил(мет)акриламида, олеил(мет)акрилата, олеил(мет)акриламида, эруцил(мет)акрилата, эруцил(мет)акриламида и их комбинаций; и

по меньшей мере один гидрофильный мономер, выбранный из группы, состоящей из акрилата, солей акриловой кислоты, акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и их комбинаций, при этом указанный полимер представляет собой последовательный сополимер, содержащий блоки гидрофобных мономеров по существу одинакового размера.

