

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043421**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.05.24

(21) Номер заявки
202190392

(22) Дата подачи заявки
2019.08.19

(51) Int. Cl. **C08G 81/02** (2006.01)
C08L 33/02 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
C09K 17/22 (2006.01)
C09K 8/588 (2006.01)

(54) **ФЛЮИД ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОДЗЕМНОЙ ФОРМАЦИИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ**

(31) **102018000008113**

(32) **2018.08.17**

(33) **IT**

(43) **2021.08.24**

(86) **PCT/IB2019/056974**

(87) **WO 2020/035838 2020.02.20**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЭНИ С.П.А. (IT)

(72) Изобретатель:
**Карминати Стефано, Маддинелли
Джузеппе, Москателли Давиде,
Спонкьони Маттиа (IT)**

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

(56) **US-A-3994852**

DESPANDE M.C. ET AL. "Influence of polymer architecture on the structure of complexes formed by PEG-tertiary amine methacrylate copolymers and phosphorothioate oligonucleotide", JOURNAL OF CONTROLLED RELEASE, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 81, no. 1-2, 17 May 2002 (2002-05-17), pages 185-199, XP004351116, ISSN: 0168-3659, DOI: 10.1016/50168-3659(02)00052-4, figure 1; table 1

(57) Изобретение относится к флюиду для регулирования проницаемости подземной формации, содержащему водный раствор по меньшей мере одного термочувствительного полимера с блочной структурой А-В-А', где А и А', одинаковые или отличающиеся друг от друга, означают каждый термочувствительную олигомерную группу; В представляет собой олигомерную группу, содержащую n повторяющихся звеньев, одинаковых или отличающихся друг от друга, где (i) по меньшей мере одно из повторяющихся звеньев имеет растворимость соответствующего мономера в воде при 20°C, равную или больше чем 120 г/л, (ii) n означает целое число в пределах интервала 30-1000, причем указанный блок В содержит поли(этиленгликоль) (ПЭГ) в главной цепочке, имеющий среднюю молекулярную массу M_n в пределах интервала 500-10000 Дальтон, или указанный блок В представляет собой олигомерную группу, содержащую в качестве соответствующего мономера [2-(метакрилоилокси)этил]-триметиламмонийхлорид (MADQUAT), а указанный блок А и/или указанный блок А' выбирают из олигомерных групп, образованных одним или несколькими соответствующими мономерными звеньями, выбираемыми из: метакрилата метилового эфира олиго(этиленгликоля) (OEGMA) и ГЭМА-полилактида. Изобретение также относится к способу регулирования проницаемости подземной формации, в котором используют вышеназванный флюид, и к применению указанного флюида при добыче углеводородов нефти или газа из подземной формации.

B1**043421****043421****B1**

Изобретение относится к флюиду для регулирования проницаемости подземной формации и к его применению.

В частности, настоящее изобретение относится к водному флюиду, содержащему термочувствительный полимер. После закачки в подземную формацию флюид, содержащий термочувствительный полимер, под действием геотермального тепла подземной формации претерпевает *in situ* фазовый переход, превращаясь в гель с такой вязкостью, что локально меняет проницаемость формации для флюидов. Настоящее изобретение может быть успешно использовано в нефтяной промышленности, особенно в операциях улучшенного нефтеизвлечения (IOR) или увеличения нефтеотдачи (EOR), чтобы изменить проницаемость подземной формации для вытесняющих рабочих сред, например воды или газа, которые используют при добыче нефти и углеводородных газов.

Как известно, в способах улучшенного извлечения углеводородных флюидов (нефти и газа) из подземных формаций углеводородный флюид, изначально находящийся в порах пластовой породы, поднимают на поверхность за счет замещения несмешивающимся флюидом (также называемым вытесняющим флюидом), который занимает его место. Для этой цели на нефтяном месторождении бурят скважину для закачки вытесняющего флюида, обычно воды, который размещают таким образом, чтобы создать в подстилающем слое грунта по возможности наиболее равномерно продвигающийся фронт замещения углеводородного флюида в направлении добывающей скважины.

Технология вытеснения путем закачек воды (заводнение) долгое время была самым простым и наиболее экономичным способом, используемым для поддержания добычи на нефтяном месторождении и для увеличения общего коэффициента извлечения углеводородного флюида.

Количество углеводородного флюида, которое может быть вытеснено в направлении эксплуатируемых скважин путем нагнетания воды, зависит, наряду с другими факторами, от степени гетерогенности пластовой породы и свойств углеводородного флюида (прежде всего вязкости). В частности, разломы, каналы или уровни с высокой проницаемостью (последние также называют зонами поглощения) образуют предпочтительные пути потока. Естественная склонность текучих сред течь через наиболее проницаемые части пластовой породы означает, что по прошествии времени вода, закачанная в подстилающий слой грунта, продолжает вытекать вдоль этих разломов, каналов или уровней с высокой проницаемостью, достигая добывающих скважин напрямую без проникновения или только минимально проникая в зоны пластовой породы, в которых углеводородный флюид все еще присутствует, не производя эффекта вытеснения.

В таких ситуациях поступление воды может расти до тех пор, пока добыча воды не будет преобладать над добычей углеводородного флюида, делая в результате добычу последнего едва ли выгодной или совсем не выгодной с экономической точки зрения.

Более того, сопутствующая добыча воды подразумевает внедрение специальных очистных сооружений, чтобы иметь возможность безопасно сбрасывать добытую воду, или систем для ее повторной закачки в грунтовый слой. Эти мероприятия приводят к высокому потреблению энергии и повышению общей стоимости добычи углеводородов.

На современном уровне техники проблему нежелательного поступления воды и недостаточной эффективности извлечения углеводородов при вытеснении водой решают путем закачки в подстилающий слой грунта жидких композиций, содержащих химические соединения, которые способны менять характеристики проницаемости подземной формации. Соединения, наиболее часто используемые для этой цели, обычно находятся в форме полимеров, гелей или пен. Эти соединения далее называют "закупоривающими агентами". Закупоривающие агенты блокируют поры пластовых зон с наиболее высокой проницаемостью, отклоняя поток вытесняющего флюида в направлении зон, которые обогащены углеводородным флюидом, тем самым повышая производительность скважины.

Документ US 2009/0264321 описывает способ изменения проницаемости подземной формации, основанный на закачке в подстилающий слой грунта композиции, содержащей капсулированные вспенивающиеся полимерные микросферы. После закачки в грунт вследствие события активации (например, изменения температуры или pH) полимерные микросферы выходят из капсул, в которых они заключены, и распределяются по формации, где они набухают, поглощая вытесняющую жидкость, с которой входят в контакт. Набухание микросфер внутри пор формации препятствует потоку вытесняющего флюида, который в результате отклоняется в направлении других зон формации. Однако свойства указанных выше капсулированных полимерных микрокапсул нельзя легко изменить и, следовательно, оптимизировать в зависимости от конкретных условий формации. Более того, рассмотренные выше микрокапсулы меняют проницаемость формации необратимо, так что любые ошибки при закачке закупоривающего агента не подлежат исправлению.

Из современного уровня техники также известны закупоривающие агенты, состоящие из термочувствительных полимеров. Термочувствительные полимеры представляют собой полимеры, которые проявляют резкое и прерывное изменение химико-физических свойств при изменении температуры. Термин "термочувствительные" обычно используют в отношении растворимости полимера в данном растворителе. Полимер, имеющий растворимость с термочувствительными характеристиками, дает область нерастворимости на диаграмме температура-состав, характеризующуюся, по меньшей мере, одним фазовым

переходом в ответ на изменение температуры. В общем случае в растворе термочувствительного полимера наблюдаются два разных типа фазового перехода, каждый из которых характеризуется конкретной критической температурой:

при первом типе перехода полимеры, которые растворимы в данном растворителе, становятся нерастворимыми в том же самом растворителе по мере повышения его температуры; температуру, при которой происходит этот фазовый переход, называют нижней критической температурой растворения (НКТР (LCST));

при втором типе перехода полимеры, которые нерастворимы в данном растворителе, становятся растворимыми по мере повышения температуры; температуру, при которой происходит этот фазовый переход, называют верхней критической температурой растворения (ВКТР (UCST)).

Дополнительные сведения о термочувствительных полимерах и их растворимости даны, например, в публикациях *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 7214, и *Polymers* 2011, 3, 1215-1242.

В документе US 2012/0264655 описано использование закупоривающих агентов на основе термочувствительных полимеров и гидрогелей в комбинации с разнообразными рабочими жидкостями для обработки приствольной зоны при нефтедобыче. Рабочие жидкости для обработки приствольной зоны (например, буровые растворы, жидкости для гидроразрыва и др.) содержат гелеобразующий агент, образованный термочувствительным привитым полимером, содержащим водорастворимую главную цепочку (например, полиакриловую кислоту), на которую привито множество боковых цепочек, имеющих термочувствительные функциональные группы. Полимерные боковые цепочки придают полимеру характерное значение НКТР, определяя параметры его растворимости как функции температуры.

Документ WO 1995/026455 описывает способ контроля проницаемости в подземной формации, который включает закачку водного раствора, по меньшей мере, одного термочувствительного полимера в скважину вплоть до зоны формации, имеющей температуру выше, чем температура раствора в скважине. Термочувствительный полимер имеет НКТР, промежуточную между температурой раствора в скважине и температурой зоны. Вследствие эффекта повышения температуры за счет тепла, передаваемого от зоны раствору, термочувствительный полимер становится нерастворимым, тем самым меняя проницаемость пласта. В соответствии с документом WO 1995/026455, НКТР термочувствительного полимера можно регулировать путем предпочтительного выбора типа мономеров и/или сомономеров, их массовых соотношений или путем присоединения дополнительных соединений, способных изменить НКТР. Термочувствительные полимеры получают полимеризацией в объеме или суспензионной полимеризацией. Эффекты изменения проницаемости могут быть сделаны обратимыми, например, путем закачки в пласт жидких хладагентов, которые за счет понижения температуры пласта до значений, ниже значения НКТР, вызывают обратный фазовый переход солубилизации полимера.

Способы, известные из предшествующего уровня техники, для регулирования проницаемости подземной формации, которые основаны на использовании термочувствительных полимеров, имеют недостатки, состоящий в том, что они не обеспечивают адекватное регулирование проницаемости и модифицирующих эффектов, вызванных фазовым переходом при температурах выше НКТР. В частности, изменения часто необратимы или требуют дополнительных вмешательств, таких как закачка жидких хладагентов, как описано в документе WO 1995/026455.

Таким образом, с учетом вышеупомянутого уровня техники поставлена задача создания флюида для регулирования проницаемости подземной формации, который, по меньшей мере частично, позволяет преодолеть недостатки предшествующего уровня техники.

В рамках этой основной задачи одна цель настоящего изобретения состоит в разработке водного флюида для регулирования проницаемости подземной формации, содержащего термочувствительный полимер, где температура НКТР, при которой происходит фазовый переход от растворимого полимера к вязкому гелю, легко регулируема, и, следовательно, может быть адаптирована к конкретным условиям подземной формации, проницаемость которой подлежит изменению.

Вторая цель настоящего изобретения состоит в разработке флюида для регулирования проницаемости подземной формации, который может быть легко закачан в пласт и чей эффект закупоривания пор вследствие образования гелевой фазы, по меньшей мере частично, обратим, предпочтительно без индуцирования этой обратимости внешними воздействиями, такими как, например, закачка жидких хладагентов.

Третья цель настоящего изобретения состоит в разработке флюида для регулирования проницаемости подземной формации, который может быть получен простым способом при умеренных затратах.

В настоящее время установлено, что эти и другие цели, которые будут лучше проиллюстрированы в последующем описании, могут быть достигнуты с помощью водного флюида, содержащего термочувствительный полимер, имеющий блочную структуру А-В-А', где внешние блоки А и А', одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой олигомерные группы с термочувствительными характеристиками и, следовательно, имеющий характерную и определенную НКТР, тогда как центральный блок В представляет собой гидрофильную олигомерную группу относительно большой длины.

Фактически установлено, что путем синтеза полимера с вышеупомянутой блочной структурой А-В-А', в которой термочувствительные блоки А и А' отделены друг от друга гидрофильным олигомерным

сегментом достаточной длины, можно получить водные растворы указанных полимеров, которые меняют состояние, становясь вязкими гелями, при четко определенной температуре (НКТР). Значение НКТР полимера А-В-А' и, следовательно, температуру, при которой происходит фазовый переход, можно легко регулировать за счет модификации композиции термочувствительных блоков А и/или А', например, путем введения гидрофильных и гидрофобных мономеров и/или путем изменения длины олигомеров А и/или А'.

Вышеупомянутые термочувствительные А-В-А' полимеры растворимы при низких температурах, то есть при температуре ниже НКТР, тогда как они образуют гелевую фазу с относительно высокой вязкостью при высоких температурах, то есть при температуре выше НКТР. В результате они могут быть легко закачены в подземный пласт в форме водных растворов низкой вязкости при температурах ниже НКТР, при этом они действуют как закупоривающие агенты после фазового перехода в вязкий гель в зонах, в которых температура формации превышает НКТР.

Без ссылки на какую-либо конкретную теорию считают, что при температурах выше НКТР блоки А полимера А-В-А' распадаются, образуя мицеллярные структуры, которые, будучи связаны друг с другом через "мостик", состоящий из олигомерного блока В, образуют сетчатую структуру с относительно высокой вязкостью (физический гель).

Предпочтительно блоки А и А' полимеров А-В-А' также могут включать части, которые могут разлагаться со временем при температурных условиях подземной формации, например, под действием реакции гидролиза. Разложение вышеуказанных способных разлагаться частей приводит к структурной модификации исходных блоков А и А' с последующим изменением термочувствительного поведения полимера. В частности, после разложения происходит повышение НКТР полимера; когда НКТР разложившегося полимера превышает температуру подземной формации, имеет место фазовый переход вязкого геля в текучий полимерный раствор.

Благодаря блочной структуре А-В-А' полимеры в соответствии с настоящим изобретением могут быть получены так, что они имеют НКТР более приемлемую для конкретного геотермального профиля подземной формации, тем самым увеличивая эффективность вытесняющих флюидов (низкая добыча воды) и, следовательно, выработку углеводородных флюидов (нефти или газа).

В соответствии с первым аспектом настоящее изобретение относится флюиду для регулирования проницаемости подземной формации, содержащему водный раствор, по меньшей мере, одного термочувствительного полимера с А-В-А' блочной структурой, где:

А и А', одинаковые или отличающиеся друг от друга, каждый означают термочувствительную олигомерную группу;

В представляет собой олигомерную группу, содержащую n повторяющихся звеньев, одинаковых или отличающихся друг от друга, где:

(i) по меньшей мере, одно из повторяющихся звеньев имеет растворимость соответствующего мономера в воде при 20°C, равную или больше чем 120 г/л,

(ii) n означает целое число в пределах интервала 30-1000.

В соответствии со вторым аспектом настоящее изобретение относится к способу контроля проницаемости подземной формации, включающему:

а. подготовку флюида, содержащего водный раствор, по меньшей мере, одного термочувствительного полимера с блочной структурой А-В-А', где:

А и А', одинаковые или отличающиеся друг от друга, каждый означают термочувствительную олигомерную группу;

В представляет собой олигомерную группу, содержащую n повторяющихся звеньев, одинаковых или отличающихся друг от друга, где:

(i) по меньшей мере, одно из повторяющихся звеньев имеет растворимость соответствующего мономера в воде при 20°C, равную или больше чем 120 г/л,

(ii) n означает целое число в пределах интервала 30-1000;

b. размещение указанного флюида для обработки приствольной зоны в подземной формации.

В соответствии с третьим аспектом настоящее изобретение относится к применению вышеуказанного флюида для изменения проницаемости подземной формации.

В соответствии с дополнительным аспектом настоящее изобретение относится к применению вышеуказанного флюида для ограничения просачивания воды в скважину для извлечения нефти или углеводородного газа из подземной формации.

Применительно к настоящему описанию и прилагаемой формуле изобретения нижнюю критическую температуру растворимости (НКТР) полимера следует понимать как температуру, определяемую турбидиметрическим методом, описанным в примерах.

Применительно к настоящему описанию и прилагаемой формуле изобретения "степень полимеризации" полимера, также обозначаемая как СП (DP, степень полимеризации), означает число повторяющихся звеньев, присутствующих в полимере, определенное методами спектроскопии ¹H ЯМР, которые известны специалисту в данной области техники, в растворе полимера в CDCl₃ в качестве растворителя

(99,8% D-атомов) при концентрации полимера 15 мг/мл.

Применительно к настоящему описанию и прилагаемой формуле изобретения термины "олигомер" и "полимер" включают понятия "гомополимер" и "сополимер", если явно не указано иное или в любом случае, если иное не следует из текста. Олигомеры и полимеры, следовательно могут быть образованы из одного и того же повторяющегося звена или из двух или нескольких повторяющихся звеньев, отличных друг от друга. Как используется в данном случае, термин "полимер" включает олигомеры и полимеры.

Применительно к настоящему изобретению среднюю молекулярную массу в виде числа M_n олигомера или полимера, как подразумевается, определяют с помощью гелипроникающей хроматографии (ГПХ (GPC)), используя полистирол в качестве стандарта.

Применительно к настоящему изобретению "повторяющееся звено", как подразумевается, означает составляющее звено полимера или олигомера, причем указанное составляющее звено может соответствовать одному мономеру или двум или нескольким мономерам, из которых оно образовано после полимеризации; указанный мономер или мономеры, из которых повторяющееся звено образовано, в данном описании также обозначается как "соответствующий мономер" повторяющегося звена.

Дополнительную информацию по структуре олигомеров и полимеров можно найти, например, в публикации Alfred Rudin, Phillip Choi, "The Elements of Polymer Science and Engineering", 3rd edition, Elsevier, 2013.

Применительно к настоящему описанию и прилагаемой формуле изобретения глагол "содержит" и термины, производные от него, также включают глаголы "состоит" и "состоит по существу из" и термины, производные от них.

Граничные значения и числовые интервалы, выраженные в настоящем описании и в прилагаемой формуле изобретения, также включают упомянутые числовое значение или числовые значения. Более того, все значения и частичные интервалы граничного значения или числового интервала необходимо считать конкретно включенными, как если бы они были явно упомянуты.

В целях лучшего понимания существенных признаков настоящего изобретения в описании дается ссылка на следующие чертежи.

Фиг. 1 (испытание на разложение): график процента потери массы полимера 1 (относительно исходной массы образца) в виде функции времени наблюдения.

Фиг. 2 (испытание на разложение): график значения pH жидкой фазы в виде функции времени наблюдения.

Блок А или А' полимера А-В-А' может быть образован олигомером, содержащим единственный тип повторяющихся звеньев или два или несколько повторяющихся звеньев, отличающихся друг от друга. Блоки А и А' могут быть одинаковыми или могут отличаться друг от друга.

Олигомерная группа А и/или А' предпочтительно имеет нижнюю критическую температуру растворимости (НКТР) в пределах интервала 30-100°C, более предпочтительно в пределах интервала 40-80°C.

Для существования характеристики термочувствительности олигомер, который образует блок А и/или А', предпочтительно содержит, по меньшей мере, одну гидрофильную часть и, по меньшей мере, одну гидрофобную часть.

Гидрофильная часть предпочтительно образована из полиокси-этиленовых цепочек, полилактидных цепочек, C₂-C₁₀-алкильных цепочек, линейных или разветвленных, содержащих амидные группы.

Гидрофобную часть предпочтительно получают из мономеров, содержащих, по меньшей мере, одну сложноэфирную или амидную группу, таких как, например, соединения на основе (мет)акрилата и (мет)акриламида.

В предпочтительном варианте осуществления термочувствительный блок А и/или А' представляет собой привитый полимер, содержащий поли(мет)акриловую или поли(мет)акриламидную линейную главную цепочку и множество боковых цепочек, присоединенных к указанной главной цепочке, выбираемых из: поли(этиленгликоля) $[-CH_2-CH_2-O]_m-H$, простого метилового эфира поли(этиленгликоля) $[-CH_2-CH_2-O]_m-CH_3$, ГЭМА(НЭМА)-полилактида $-CO-O-CH_2-CH_2-O-[-CO-(CH_3)CH-O]_m-H$, алкиламида, линейного или разветвленного, и их комбинаций, где m означает целое число в пределах интервала 2-10.

В варианте осуществления блок А и/или блок А' представляет собой олигомер, содержащий множество боковых полимерных цепочек.

В варианте осуществления блок В представляет собой линейный олигомер, который не содержит боковые полимерные цепочки.

В предпочтительном варианте осуществления термочувствительные блоки А и/или А' предпочтительно представляют собой олигомерные группы, образованные из одного или нескольких повторяющихся звеньев, полученных из мономеров, выбираемых из: (мет)акриловой кислоты, метакрилата метилового эфира олиго(этиленгликоля) (OEGMA), [2-(метакрилоилокси)этил]-триметиламмонийхлорида (MADQUAT), ГЭМА-полилактида, 3-сульфо-пропилметакрилата калия, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, полимеризуемых сложных эфиров, содержащих полиокси-этиленовые цепочки $[-CH_2-CH_2-O]_x-H$, где x означает целое число в пределах интервала 10-1000, N-изопропилакриламида, N, N-диметиламиноэтилметакрилата, диметилакриламида.

Предпочтительно соединение OEGMA, используемое для образования блока А и/или А', имеет

среднюю молекулярную массу M_n в пределах интервала 100-10000 Дальтон, более предпочтительно в пределах интервала 100-5000 Дальтон.

В предпочтительном варианте осуществления термочувствительный блок А и/или А' предпочтительно представляет собой сополимер двух или нескольких соединений ОЕГМА, имеющих отличную друг от друга молекулярную массу, например, ОЕГМА, которые отличаются друг от друга по длине боковых цепочек.

В предпочтительном варианте осуществления термочувствительный блок А и/или А' предпочтительно представляет собой сополимер, содержащий ОЕГМА в качестве первого сомономера, и по меньшей мере один второй гидрофобный сомономер, выбираемый из: C_1 - C_4 -алкил(мет)акрилата (например, ММА или ВА), (диметиламино)этилметакрилата (DMAEMA) и их комбинаций.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения выбираемый гидрофобный сомономер представляет собой виниловый олигоэфир, который является биоразлагаемым по реакциям гидролиза, такой как, например, ГЭМА-полилактид.

За счет правильного выбора типа гидрофильных и гидрофобных звеньев, их молекулярной массы и отношения массового соотношения можно регулировать значение НКТР звена А или А' и, следовательно, и поведение конечного полимера А-В-А' в ответ на изменения температуры.

Предпочтительно степень полимеризации СП (DP) полимера, который образует блоки А и А', то есть общее число повторяющихся звеньев, присутствующих в блоках А и А', находится в пределах интервала 2-1000, предпочтительно 3-500, более предпочтительно 5-450, даже более предпочтительно 6-400.

Блок В полимера А-В-А' представляет собой олигомер, образованный единственным типом повторяющихся звеньев (гомополимер) или двумя или несколькими разными типами повторяющихся звеньев (сополимер).

Предпочтительно олигомерная группа, которая образует блок В, содержит одно или несколько повторяющихся звеньев, соответствующих мономерам, выбираемым из: (мет)акриловой кислоты, полимеризуемых сложных эфиров, содержащих полиокси-этиленовые цепочки $[-CH_2-CH_2-O]_n-H$, где n означает целое число в пределах интервала 10-500, более предпочтительно 20-300, метакрилата метилового эфира олиго(этиленгликоля) (ОЕГМА), [2-(метакрилоилокси)этил]триметиламмонийхлорида (MADQUAT), 3-сульфопропилметакрилата калия, 2-акриламидо-2-метилпропан-сульфоновой кислоты, (мет)акриламида 2-гидроксипропил-метакриламида, моно-метакрилата глицерина, 2-гидроксиэтил-метакрилата, метакрилоилоксиэтилфосфорилхолина, карбоксибетаина, сульфобетаина и их комбинаций.

В альтернативном варианте осуществления олигомерная группа, которая образует блок В, представляет собой цепочку поли(этиленгликоля) (ПЭГ (PEG), $HO-[CH_2CH_2-O]_n-H$), где n означает целое число, находящееся в интервале между 30 и 300, предпочтительно функционализированную по обоим концам с помощью АПЦ (агент передачи цепи (СТА)) полимеризацией с обратимой передачей цепи (ОПЦ (RAFT-полимеризация)) с получением макромолекулы типа АПЦ-ПЭГ-АПЦ (СТА-PEG-СТА), что позволяет получать симметричную структуру А-В-А на одной стадии полимеризации.

Предпочтительно общая степень полимеризации СП блока В, то есть общее число повторяющихся звеньев, одинаковых или отличающихся друг от друга, присутствующих в блоке В, находится в пределах интервала 10-1000, предпочтительно 20-500, более предпочтительно 50-500.

В одном варианте осуществления блок В фактически не обладает характеристикой термического отклика.

В другом варианте осуществления блок В действительно обладает характеристикой термического отклика, но это не меняет существенно свойств термического отклика полимера А-В-А'. Например, блок В может представлять собой термочувствительный полимер, имеющий НКТР выше, чем НКТР блоков А и А'. Поэтому этот полимер не оказывает влияния на поведение полимера А-В-А' под действием тепла, поскольку фазовый переход в вязкий гель происходит при НКТР блоков А и А', которая ниже, чем НКТР блока В.

В варианте осуществления в блочном сополимере А-В-А':

В блок содержит поли(этиленгликоль) (ПЭГ (PEG)) в главной цепочке, имеющий среднюю молекулярную массу M_n в пределах интервала 500-10000 Дальтон, более предпочтительно в пределах интервала 1000-5000 Дальтон;

А блок и/или А' блок представляют собой олигомерные группы, содержащие в качестве соответствующего мономера метакрилат метилового эфира олиго(этиленгликоля) (ОЕГМА), предпочтительно имеющий среднюю молекулярную массу M_n в пределах интервала 100-1000.

В другом варианте осуществления в блок-сополимере А-В-А':

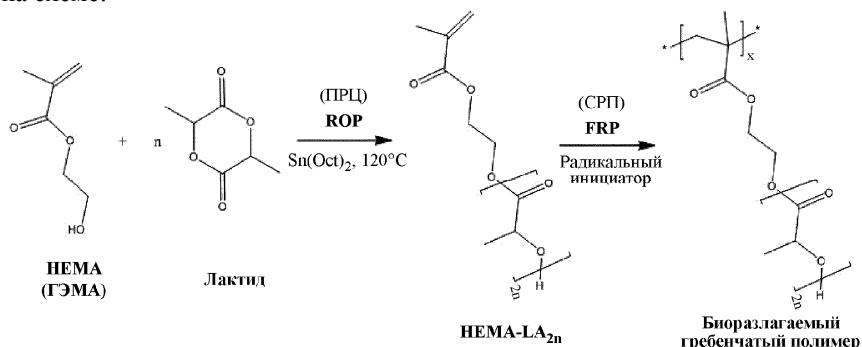
В блок представляет собой олигомерную группу, содержащую в качестве соответствующего мономера [2-(метакрилоилокси)этил]-триметиламмонийхлорид (MADQUAT),

А блок и/или А' блок представляют собой олигомерные группы, содержащие в качестве соответствующего мономера соединение ОЕГМА, имеющее среднюю молекулярную массу M_n в пределах интервала 100-1000.

В другом предпочтительном варианте осуществления олигомер, который образует блок А и/или А',

содержит одно или несколько разлагающихся повторяющихся звеньев, то есть содержащих слабые связи, способные по нарастающей разрушаться со временем в условиях области подземной формации, в которой полимер А-В-А' присутствует в форме геля. Примерами разлагающихся звеньев являются мономеры, используемые в данной области техники для синтеза биоразлагаемых полимеров.

Например, в предпочтительном варианте осуществления одним биоразлагаемым звеном, подходящим для использования в целях настоящего изобретения, является макромономер ГЭМА-поли(лактид), получаемый, например, полимеризацией с раскрытием цикла (ПРЦ ROP) циклического сложного эфира лактида с гидроксиэтил-метакрилатом (ГЭМА (НЭМА)). Эта реакция полимеризации схематично представлена ниже на схеме:



где n предпочтительно находится в интервале между 1 и 10, и x предпочтительно находится в интервале между 10 и 500.

Полимеризация макромономера ГЭМА-лактида в блок А и/или А' приводит к введению в эти блоки боковых цепочек, состоящих из сложных олигоэфиров, которые способны разлагаться при гидролизе сложноэфирных связей. Время, необходимое для разложения, определяется в основном длиной цепочки олигоэфиров и его можно регулировать за счет соответствующего выбора отношения ГЭМА/лактид при синтезе макромономера.

Предпочтительно мольное отношение ГЭМА/лактид находится в пределах интервала 1-10.

Когда полимер А-В-А' находится в подземной формации в форме геля, после разложения цепочек сложного олигоэфира наблюдается нарастающее увеличение гидрофильных свойств полимера А-В-А' и, следовательно, его НКТР. Когда НКТР полимера превышает температуру пласта, в котором обнаружен гель, последний претерпевает изменение состояния, переходя от геля в растворимый полимер и образуя текучую водную фазу, которая затем может снова перемещаться через пласт.

Более того, следует отметить, что в случае ГЭМА-лактида продукт разложения цепочек сложного олигоэфира состоит преимущественно из молекул молочной кислоты, являющейся биоразлагаемым веществом.

В предпочтительном варианте осуществления блок В содержит по меньшей мере одну катионную функциональную группу. Эта катионная функциональная группа может быть введена за счет получения полимера В из мономеров, содержащих катионные функциональные группы. Перечисленные ниже соединения являются примерами таких мономеров: [2-(метакрилоилокси)этил]триметил-аммонийхлорид (MADQUAT), 2-(диметиламино)этилметакрилат (DMAEMA), гидрохлорид 2-аминоэтилметакрилата.

Когда блок В содержит катионные функциональные группы, гель, который образуется из растворимого полимера А-В-А', способен более эффективно взаимодействовать с поверхностью пор подземной формации, устанавливая электростатические взаимодействия с карбонатными породами формации, которые делают закупоривающее действие геля более эффективным.

Триблок-полимеры А-В-А' в соответствии с настоящим изобретением могут быть получены методами полимеризации, известными в данной области техники, такими как свободно-радикальная полимеризация (СРП (FRP)) и контролируемая радикальная полимеризация (КРП (CRP)). Способы СРП включают, например, радикальную полимеризацию с переносом атома (РППА (ATRP)), нитроксид-опосредованную полимеризацию (НОП (NMP)) и обратимую полимеризацию с переносом цепи присоединением-фрагментацией (ОПЦ (RAFT)).

В частности, для получения термочувствительных блок-полимеров в соответствии с настоящим изобретением предпочтительны способы СРП с контролируемой полимеризацией, которые дают полимерные цепочки равномерной длины и поэтому имеющие похожее поведение при термическом отклике. Равномерность длины полимерных цепочек гарантирует получение А-В-А' полимеров, имеющих четко определенную и заранее заданную НКТР. Среди методов СРП особенно предпочтительным методом является RAFT-полимеризация. Как известно, RAFT-полимеризация представляет собой процесс полимеризации с дегенеративным переносом, в котором агент передачи цепи присоединяют к исходным мономерам с целью чрезвычайно быстрого переноса во время полимеризации радикальной функции от одной полимерной цепочки к другой, что обеспечивает равномерный рост полимерных цепочек. Перенос радикальной функции происходит за счет взаимодействия между концевой частью агента передачи цепи

(АПЦ (СТА)) и активной радикальной цепочкой, которое переводит последнюю в пассивное состояние, при этом делая цепочку, ранее связанную с АПЦ, снова активной.

Благодаря рассмотренному выше механизму RAFT-полимеризация особенно подходит для получения блок-сополимеров и представляет собой идеальное решение при производстве термочувствительных материалов, имеющих четко определенные и заранее заданные НКТР.

С помощью RAFT-полимеризации можно получать полимеры, имеющие полимерные цепочки четко определенной длины, а также являющиеся взаимно гомогенными. Длину полимерной цепочки в данном случае выражают маркером "СП", определенным ранее.

При RAFT-полимеризации СП полимера можно легко регулировать, выбирая соотношение концентрации исходного мономера к концентрации АПЦ в полимеризационной смеси.

В целом полимеры А-В-А' в соответствии с настоящим изобретением могут быть получены RAFT-полимеризацией на последовательных стадиях, как описано в качестве примера ниже.

На первой стадии проводят синтез блока А путем полимеризации, например, OEGMA300 (то есть метакрилата метилового эфира олиго(этиленгликоля), $M_n=300$), с получением поли[OEGMA300₅₀₀], где маркер СП=500 указывает на степень полимеризации, то есть среднее число OEGMA300-повторяющихся звеньев, присутствующих в блоке А олигомера. Для этого мономер OEGMA300 вводят в реакцию с АПЦ (СТА), например, с 4-циано-4-(фенилкарбонотиоилтио)пентановой кислотой, и с инициатором полимеризации, например, с 4,4'-азобис(циановалериановой) кислотой (АЦВК (ACVA)), в полярном растворителе (например, в этаноле) при температуре приблизительно 50-80°C при атмосферном давлении в течение 24-48 час. Относительные количества реагентов могут быть рассчитаны так, чтобы получить желаемую СП.

После упаривания растворителя и выделения непрореагировавшего мономера (например, экстракцией диэтиловым эфиром), олигомер, который образует блок А, может быть выделен в форме вязкой жидкости.

Олигомер, который образует блок А, имеет полимерные цепочки, оканчивающиеся по обеим сторонам конкретными функциональными группами АПЦ, используемого на первой стадии. Таким образом, он представляет собой макро-АПЦ, который может быть введен в реакцию с мономером сегмента В на второй стадии RAFT-полимеризации. На этой второй стадии мономер блока В действует по существу как удлинитель цепи блока А. Блок В, например, может быть образован путем использования OEGMA2000 (то есть метакрилата метилового эфира олиго(этиленгликоля), $M_n=2000$) в качестве мономера с получением поли[OEGMA2000₅₀₀] со СП 500. RAFT-полимеризация на второй стадии может быть проведена в условиях, аналогичных условиям первой стадии. В конце второй стадии, следовательно, получают диблок-полимер А-В типа поли[OEGMA300₅₀₀-OEGMA2000₅₀₀]. Этот полимер, поскольку он содержит цепочки, оконченные на обеих сторонах функциональными группами АПЦ также может быть использован в качестве макро-АПЦ на третьей стадии RAFT-полимеризации, чтобы присоединить блок А' к диблок-полимеру А-В и получить триблок-полимер А-В-А'. С этой целью полимер поли[OEGMA300₅₀₀-OEGMA2000₅₀₀] вводят в реакцию, например, с тем же самым мономером, используемым для образования сегмента А на первой стадии, в присутствии инициатора АЦВК (ACVA) в условиях, аналогичных условиям первой стадии, получая в результате А-В-А симметричный полимер поли[OEGMA300₅₀₀-OEGMA2000₅₀₀-OEGMA300₅₀₀]. Однако, если используют мономер А', отличный от А, получают несимметричный полимер А-В-А'.

Симметричные полимеры А-В-А, то есть, где А эквивалентен А', могут быть получены RAFT-полимеризацией также посредством двухстадийного процесса. На первой стадии повторяющееся звено (или повторяющиеся звенья), которые образуют олигомер В (который был синтезирован с помощью метода RAFT или другого метода полимеризации) вводят в реакцию с соединением АПЦ, причем последнее присутствует в реакционной смеси в таком количестве, чтобы получать олигомер В, оканчивающийся на обеих сторонах конкретными функциональными группами используемого АПЦ (макро-АПЦ), например, в молярном отношении к олигомеру В, больше чем или равном 2, предпочтительно находящемся в интервале между 2,1 и 4. На второй стадии повторяющееся звено (или повторяющиеся звенья), которое должно образовать олигомер А, полимеризуют в присутствии макро-АПЦ, полученного на первой стадии, с получением конечного симметричного полимера А-В-А.

В соответствии с альтернативным способом синтеза симметричные полимеры А-В-А могут быть получены путем синтеза на первой стадии олигомерных блоков А RAFT-полимеризацией в присутствии бифункционального АПЦ (с получением А-АПЦ-А). На второй стадии олигомер А-АПЦ-А вводят в реакцию с повторяющимся звеном, которое образует блок В, так, чтобы удлинить цепочку олигомера А-АПЦ-А, начиная от центрального звена, до получения полимера А-В-А.

Применительно к настоящему изобретению термочувствительные А-В-А полимеры закачивают в подземную формацию, проницаемость которой к флюидам в форме водной текучей среды должна быть изменена. Предпочтительно флюид для обработки приствольной зоны содержит А-В-А' полимеры в форме водного раствора. Концентрация полимера в водном растворе находится предпочтительно в пределах интервала 0,5-40 мас.%, более предпочтительно в пределах интервала от 1 до 20 мас.%, относительно массы водного раствора.

Водный флюид, содержащий А-В-А' полимер может быть применен для регулирования проницаемости подземной формации при добыче нефти.

Применительно к настоящему изобретению "подземная формация" означает зону ниже поверхности земли, включая поверхности морского дна. Например, подземная формация может представлять собой породу, хранящую углеводородный флюид (нефть или газ), и любую зону скважины, находящуюся в сообщении по текучей среде с указанной формацией.

Способ контроля проницаемости к флюидам подземной формации в соответствии с настоящим изобретением может быть применен как до начала добычи углеводородного флюида из подземной формации, так и когда добывающая скважина уже находится в эксплуатации.

Способ в соответствии с настоящим изобретением может быть преимущественно применен к добывающим скважинам, называемым "зрелыми", то есть, к скважинам, которые на данный момент достигли предела их производственной мощности и характеризуются извлечением значительных количеств воды в сочетании с нефтью или углеводородным газом.

Размещение флюида для регулирования проницаемости в подземной формации может быть выполнено с помощью оборудования и в соответствии с методами, которые известны в нефтедобывающей отрасли.

Размещение, например, может быть выполнено путем закачки контролирующего флюида как через скважину для извлечения углеводородного флюида, так и через другие скважины, обычно присутствующие на нефтяном месторождении, такие как скважины для нагнетания пара, воды или других вытесняющих флюидов в подстилающий слой грунта (известные как нагнетательные скважины).

На основании критериев и с использованием способов получения, рассмотренных выше, специалист в данной области техники может выбрать контролирующий флюид, содержащий полимер А-В-А' таким образом, чтобы указанный полимер имел НКТР выше, чем температура нагнетания флюида и ниже чем температура отложений в зоне, в которой должен быть выполнен контроль проницаемости.

Способ в соответствии с настоящим изобретением может быть использован в рамках вторичных и третичных мероприятий по извлечению углеводородной нефти, как при закупоривающих воду вмешательствах (водоизоляционная обработка), так и при обработках в целях соответствия подземной формации (оптимизирующая обработка).

Количества водного флюида, содержащего термочувствительные полимеры, которые должны быть закачаны в подземный пласт, могут меняться широко в зависимости от конкретной геологической конфигурации. Эти количества могут быть легко определены специалистом в данной области техники на основании геологических характеристик формации и простых рутинных экспериментов.

Приведенные ниже типичные варианты осуществления представлены только для иллюстрации настоящего изобретения и не должны восприниматься с точки зрения ограничения объема защиты, определяемого прилагаемой формулой изобретения.

Примеры

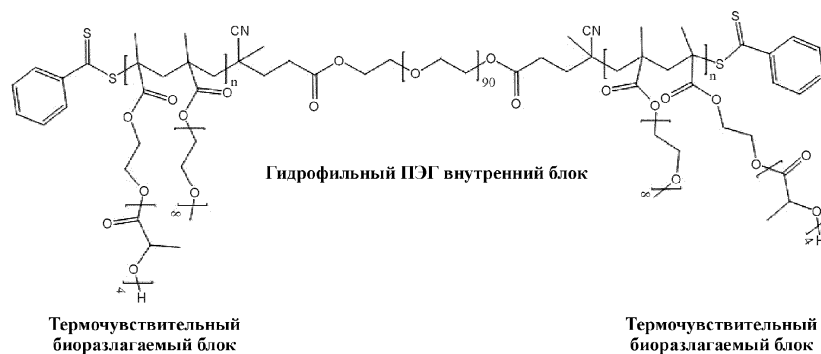
1. Определение НКТР

В целях настоящего изобретения нижнюю критическую температуру растворимости (НКТР) полимера определяют турбидиметрическим методом путем измерения оптического пропускания водного раствора 0,2 мас.%, изучаемого полимера при давлении окружающей среды. Измерения пропускания проводят на образце, выдерживаемом при разных температурах. Путем построения графика процента пропускания в зависимости от соответствующей температуры образца получают сигмоидальную кривую. Температуру в точке перегиба кривой принимают за НКТР полимера.

2. Получение термочувствительных полимеров

2.1 Полимер 1

Термочувствительный полимер, имеющий приведенную ниже блочную структуру А-В-А, получают следующим образом.



Стадия 1 - Получение макро-АПЦ "АПЦ-В-АПЦ"

Гидрофильный и бифункциональный макро-АПЦ синтезируют по этерификации Стеглиха между эквивалентом поли(этиленгликоля) (ПЭГ) $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ ($M_n=4000$ г/моль) и двумя эквивалентами

4-фенил(карбонотиоилтио)пентановой кислоты (КПА (CPA)). Для этой цели 50 г ПЭГ и 7,7 г КПА солибилизируют в 300 мл дихлорметана (ДХМ (DCM)). Полученный раствор загружают в круглодонную колбу, погруженную в водяную баню со льдом. Отдельно 5,7 г дицикло-гексилкарбодиимида (ДЦК (DCC)) и 0,27 г 4-диметиламинопиридина (ДМАП (DMAP)) солибилизируют в 25 мл ДХМ. Полученный раствор добавляют по каплям к раствору, содержащему ПЭГ и КПА, при перемешивании магнитной мешалкой в течение часа. Полученную в результате смесь оставляют для уравнивания при температуре окружающей среды и затем вводят в реакцию в течение 18 час. После концентрирования в вакууме для уменьшения объема наполовину продукт выделяют осаждением реакционной смеси в диэтиловом эфире и сушат в вакууме при 35°C.

Полученный макро-АПЦ представляет собой гидрофильный полимер, который не показывает термочувствительное поведение.

Стадия 2 - Получение А-В-А полимера

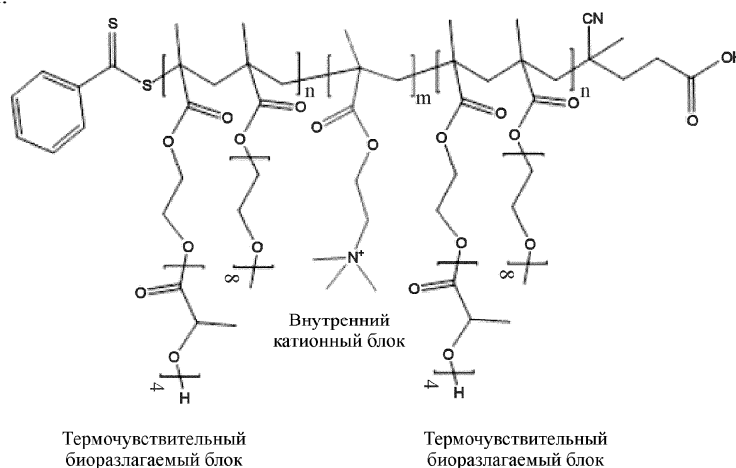
Макро-АПЦ, полученный на стадии 1, используют при RAFT-полимеризации ОЕГМА300 и ГЭМА-лактида для получения блочной структуры А-В-А (полимер 1). Для этой цели 2,59 г ОЕГМА300, 2,41 г ГЭМА-лактида, 0,065 г макро-АПЦ со стадии 1 и 1 мг азобис-циановалериановой кислоты (АЦВК (ACVA)) растворяют в 25 мл этанола. Через раствор барботируют азот в течение 30 мин, держа его на водяной бане со льдом. Затем проводят RAFT-полимеризацию при 65°C в течение 24 час. После этого полимер выделяют осаждением из реакционной смеси в диэтиловом эфире, затем сушат в печи в вакууме при 35°C.

СП внешних А блоков, как установлено, равна 500.

Температура НКТР полимера, как установлено, равна 45°C.

2.2 Полимер 2

Термочувствительный полимер, имеющий приведенную ниже блочную структуру А-В-А, получают следующим образом.



Стадия 1 - Получение "АПЦ-А" макро-АПЦ

Первый термочувствительный А блок синтезируют путем растворения 13 г ОЕГМА300, 12 г ГЭМА-лактида, 40 мг КПА и 10 мг АЦВК в 130 мл этанола. Через раствор барботируют азот в течение 30 мин и затем вводят в реакцию при 65°C в течение 24 час. Полимер осаждают в диэтиловом эфире, и его СП оценивается как 500. Анализ с помощью ГПХ показывает, что средняя молекулярная масса продукта составляет приблизительно 188000 г/моль при полидисперсности 1,19.

Стадия 2 - Получение "АПЦ-В-А" макро-АПЦ

Макро-АПЦ 1, полученный на стадии 1, используют на второй стадии RAFT-полимеризации, чтобы привязать гидрофильный В блок. То есть, 10 г макро-АПЦ, 2,4 г MADQUAT и 5 мг АЦВК солибилизируют в 50 мл смеси воды и этанола (50:50 об./об.). Через раствор барботируют азот в течение 30 мин, держа раствор на водяной бане со льдом, и затем оставляют для взаимодействия при 65°C в течение 24 час. Блок-полимер А-В (макро-АПЦ 2) затем осаждают в диэтиловом эфире и выделяют фильтрованием в вакууме. Расчетная СП для блока В, как установлено, равна 200.

Стадия 3 - Получение А-В-А полимера

И, наконец, на третьей стадии RAFT-полимеризации, получают триблок-полимер А-В-А путем удлинения макро-АПЦ 2, полученного на предыдущей стадии 2, с помощью ОЕГМА300 и ГЭМА-лактида. Для этой цели 10 г макро-АПЦ 2, 4,2 г ОЕГМА300, 3,88 г ГЭМА-лактида и 3 мг АЦВК растворяют в 80 мл смеси воды и этанола (50:50 об./об.). Через реакционную смесь барботируют азот в течение 30 мин, держа смесь на водяной бане со льдом, и затем вводят в реакцию при 65°C в течение 24 час. Затем блок-полимер А-В-А осаждают в диэтиловом эфире и выделяют фильтрованием в вакууме. СП третьего блока (А), как установлено, равна 500.

Температура НКТР полимера 2 равна 45°C.

3. Термочувствительная растворимость

Фазовый переход термочувствительных полимеров 1 и 2 из водного полимерного раствора в вязкий гель проверяют экспериментально, выдерживая пробирку, содержащую образец водного раствора полимера (30 мас.%, полимера относительно массы раствора) при температуре 55°C в течение 30 мин.

В обоих случаях в конце выдерживания на дне пробирки наблюдают образование вязкого геля. При выдерживании пробирки, содержащей гель, снова при температуре окружающей среды (25°C), наблюдают обратный переход от геля в водный полимерный раствор.

4.1 Испытания по изменению проницаемости на уплотненном песке

Эффективность водного флюида, содержащего полимер 1 в соответствии с настоящим изобретением, при контроле проницаемости образца уплотненного песка экспериментально проверяют следующим образом.

Раствор полимера 1 (1 мас.%) в минерализованной воде готовят с использованием искусственной минерализованной воды, имеющей состав, указанный ниже в таблице (плотность при 70°C 0,9465 кг/л; вязкость при 70°C 0,4058 сП).

Таблица 1
Состав минерализованной воды

Соединение	Концентрация (г/л)
NaCl	22
MgCl ₂ (6H ₂ O)	9,7
Na ₂ SO ₄ (безводный)	37
CaCl ₂ (безводный)	1
KCl	0,65
NaHCO ₃	0,2
H ₃ BO ₄	0,023
Всего	37,273

На образце (цилиндрический стержень) уплотненного песка (проходит через сито 20 меш и 40 меш) длиной 14,50 см и диаметром 5,10 см проводят измерения проницаемости с использованием раствора полимера 1 и минерализованной воды из таблицы 1 (без термочувствительного полимера) в качестве контрольного флюида.

Цилиндрический стержень, размещенный в держателе образцов, помещают внутрь печи с регулируемой температурой. Система измерения помимо упомянутой печи включает систему насосов для нагнетания флюидов в стержень при предустановленных значениях расхода и устройства для измерения расходов флюидов. Удерживающее сверхдавление (азот) 50 бар прикладывают к стержню (сверх внутреннего давления), чтобы исключить эффекты, связанные со сжимаемостью песка во время закачки флюидов. В процессе протекания флюидов в образце с помощью электронных датчиков измеряют потери нагрузки между поступлением и вытеканием флюида из образца.

Первоначально проницаемость образца измеряют путем промывки контрольным флюидом, состоящим из минерализованной воды. Затем обрабатываемый флюид, состоящий из раствора, содержащего полимер 1, закачивают до насыщения стержня. Стержень затем выдерживают при температуре 70°C в течение времени, необходимого для того, чтобы произошел фазовый переход от полимерного раствора в гель, способный противостоять сопротивлению потока закачанного флюида. На конечной стадии минерализованную воду снова нагнетают в стержень, чтобы определить изменение его проницаемости после обработки раствором полимера 1.

Проницаемость образца определяют путем измерения потерь нагрузки в ответ на изменение скорости потока закачанного флюида.

Фактор сопротивления F_r дает представление об относительной подвижности водного раствора полимера 1 внутри образца относительно подвижности минерализованной воды в том же образце.

Остаточный фактор сопротивления F_{rr} , напротив, предоставляет показатель снижения относительной подвижности контрольного флюида в образце после обработки образца обрабатываемым флюидом, относительно подвижности того же контрольного флюида до обработки образца обрабатываемым флюидом. Более высокие значения параметров F_r и F_{rr} указывают на более высокое сопротивление образца прохождению флюида.

В процессе протекания раствора полимера 1 в стержне при комнатной температуре значение F_r , как установлено, составляет приблизительно 1,15. Это значение, будучи низким, показывает, что раствор полимера 1 может быть легко закачан в образец.

Насыщенный образец с раствором полимера 1 выдерживают при температуре 70°C в течение 48 час и затем промывают минерализованной водой, чтобы оценить степень изменения проницаемости. Значение F_{rr} , определенное в случае промывки минерализованной водой, равно 22,7. Обработка полимером 1, таким образом, обеспечивает снижение проницаемости для минерализованной воды с коэффициентом примерно 23.

4.2 Испытания по изменению проницаемости на песчанике Chashach

Испытание, описанное в предыдущем разделе 4.1, повторяют на цилиндрическом стержне из песча-

ника типа Clashach длиной 14,50 см и диаметром 5,10 см, используя раствор полимера 1 и контрольную минерализованную воду, описанную выше.

В процессе течения раствора полимера 1 в стержне при температуре окружающей среды значение $F_{г}$, как установлено, равно приблизительно 10,6. Это значение указывает на сопротивление закачиванию приемлемой величины.

Значение $F_{г}$, определенное в случае течения минерализованной воды, равно 142,8. Такое значение $F_{г}$ подтверждает эффективность обработки для регулирования проницаемости образца с помощью полимеров в соответствии с настоящим изобретением.

5. Испытание на разложение

Для проверки обратимости перехода золь-гель после гидролиза сложноэфирных связей полимер 2 внутри контейнера выдерживают при температуре 55°C в течение 30 мин, чтобы позволить образоваться гелю. Затем на верхнюю часть слоя геля добавляют столб минерализованной воды. За изменением двухфазной системы, поддерживаемой при 55°C, наблюдают путем измерения потери массы термогравиметрическим методом и pH столба воды.

Фиг. 1 и 2 показывают экспериментальные значения для потери массы и pH двухфазной системы, наблюдаемые в виде функции времени.

Фиг. 1 показывает, что после индукционного периода продолжительностью 7 дней, в течение которого зафиксировано только незначительное снижение (меньше 10%) массы геля, масса геля начинает падать линейно со временем до тех пор, пока через 20 дней это не приводит к солиubilизации геля в столбе воды и, следовательно, к его полному исчезновению. Параллельно, как показано на фиг. 2, значение pH жидкой фазы со временем снижается. Уменьшение pH может быть приписано высвобождению кислотных фрагментов, в частности, молочной кислоты, которым сопровождается разложение полимера.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Флюид для регулирования проницаемости подземной формации, содержащий водный раствор по меньшей мере одного термочувствительного триблок-полимера блочной структуры А-В-А', где

А и А', одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой внешние блоки и означают каждый термочувствительную олигомерную группу, причем указанные А, А' имеют определенную нижнюю критическую температуру растворимости (НКТР);

В представляет собой олигомерную группу, содержащую n повторяющихся звеньев, одинаковых или отличающихся друг от друга, где

(i) по меньшей мере одно из повторяющихся звеньев имеет растворимость соответствующего мономера в воде при 20°C, равную или больше чем 120 г/л,

(ii) n означает целое число в пределах интервала 30-1000, где блок В представляет собой нетермочувствительный или термочувствительный блок, при условии, что если В является термочувствительным, то блок В имеет НКТР выше, чем НКТР блоков А и А', и поэтому он не оказывает влияние на поведение термического отклика полимера А-В-А', так как фазовый переход в вязкий гель полимера происходит при НКТР блоков А и А', где указанный блок В содержит поли(этиленгликоль) (ПЭГ (PEG)) в главной цепочке, имеющий среднюю молекулярную массу M_n в пределах интервала 500-10000 Дальтон, или указанный блок В представляет собой олигомерную группу, содержащую в качестве соответствующего мономера [2-(метакрилоилокси)этил]-триметиламмонийхлорид (MADQUAT), где указанный блок А и/или указанный блок А' выбирают из олигомерных групп, образованных одним или несколькими соответствующими мономерными звеньями, выбираемыми из: метакрилата метилового эфира олиго(этиленгликоля) (OEGMA) и ГЭМА-полилактида.

2. Флюид по п.1, в котором указанный блок А и/или указанный блок А' имеют нижнюю критическую температуру растворимости (НКТР) в пределах интервала 30-100°C.

3. Флюид по п.1, в котором указанный А и/или указанный блок А' представляют собой олигомерные группы, образованные двумя или несколькими соединениями OEGMA, имеющими молекулярную массу, отличающуюся друг от друга.

4. Флюид по п.1, в котором указанный блок А и/или указанный блок А' имеют степень полимеризации СП (DP) в пределах интервала 2-1000, предпочтительно 3-500, более предпочтительно 5-450, еще более предпочтительно 6-400.

5. Флюид по п.1, в котором указанное соединение OEGMA имеет среднюю молекулярную массу M_n в пределах интервала 100-10000 Дальтон, более предпочтительно в пределах интервала 100-5000 Дальтон.

6. Флюид по п.1, в котором указанный В блок содержит поли(этиленгликоль) (ПЭГ (PEG)) в главной цепочке, имеющий среднюю молекулярную массу M_n в пределах интервала 500-10000 Дальтон, более предпочтительно в пределах интервала 1000-5000 Дальтон;

указанный блок А и/или блок А' представляют собой олигомерные группы, содержащие в качестве соответствующего мономера метакрилат метилового эфира олиго(этиленгликоля) (OEGMA), имеющий

среднюю молекулярную массу M_n в пределах интервала 100-1000.

7. Флюид по п.1, в котором указанный блок В представляет собой олигомерную группу, содержащую, в качестве соответствующего мономера [2-(метакрилоилокси)этил]триметиламмонийхлорид (MADQUAT), указанный блок А и/или блок А' представляют собой олигомерные группы, содержащие в качестве соответствующего мономера ОЕGMA, имеющий среднюю молекулярную массу M_n в пределах интервала 100-1000.

8. Флюид по п.1, в котором указанный блок В содержит по меньшей мере одну катионную пendentную группу.

9. Флюид по п.8, в котором указанный блок В, содержащий по меньшей мере одну катионную пendentную группу, содержит один или несколько мономеров, выбираемых из: [2-(метакрилоилокси)этил]триметиламмонийхлорида (MADQUAT), [2-(акрилоилокси)этил]триметиламмонийхлорида, (диметиламино)этил-метакрилата (DMAEMA) и гидрохлорида 2-аминоэтилметакрилата.

10. Флюид по п.1, в котором указанная олигомерная группа блока А и/или указанного блока А' содержит одно или несколько разлагаемых повторяющихся звеньев.

11. Флюид по п.10, в котором указанным разлагаемым повторяющимся звеном является ГЭМА-поли(лактид).

12. Способ регулирования проницаемости подземной формации, включающий:

а. подготовку флюида, содержащего водный раствор по меньшей мере одного термочувствительного триблок-полимера с блочной структурой А-В-А' по любому из пп. 1-11;

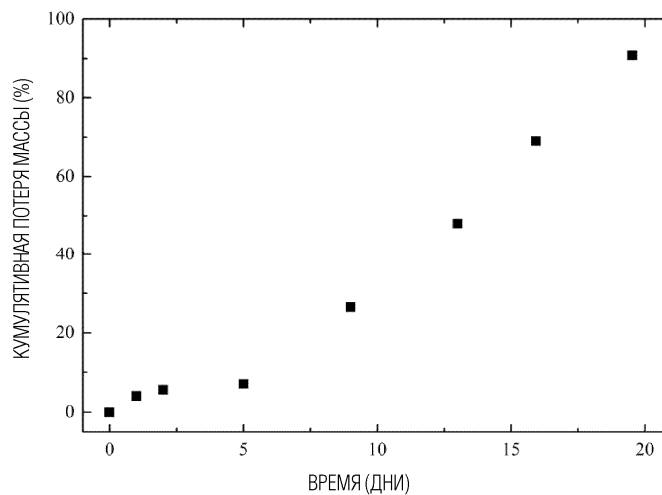
б. размещение указанного флюида для обработки приствольной зоны в подземной формации.

13. Способ по п.12, в котором указанный полимер А-В-А' присутствует в указанном водном растворе в концентрации в пределах интервала 0,5-40 мас.%, более предпочтительно в пределах интервала 1-20 мас.%, относительно массы водного раствора.

14. Способ по п.12 или 13, в котором указанная стадия б включает закачку указанного флюида по меньшей мере через одну добывающую скважину и/или по меньшей мере одну нагнетательную скважину.

15. Применение флюида по любому из пп. 1-11 для изменения проницаемости подземной формации.

16. Применение флюида по любому из пп. 1-11 для ограничения просачивания воды в скважину для добычи углеводородов нефти или газа из подземной формации.



Фиг. 1

