

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016年7月7日 (07.07.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/107054 A1

- (51) 国际专利分类号:
C09K 8/512 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/079338
- (22) 国际申请日: 2015年5月20日 (20.05.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410837502.X 2014年12月29日 (29.12.2014) CN
- (71) 申请人: 中国石油天然气集团公司 (CHINA NATIONAL PETROLEUM CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街9号, Beijing 100011 (CN)。 中国石油集团海洋工程有限公司 (CNPC OFFSHORE ENGINEERING COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国北京市经济技术开发区宏达北路16号三号厂房C区3层, Beijing (CN)。 中国石油集团工程研究院 (CNPC RESEARCH INSTITUTE OF ENGINEERING TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国天津市塘沽区津塘公路40号, Tianjin 300451 (CN)。
- (72) 发明人: 宋有胜 (SONG, Yousheng); 中国天津市塘沽区津塘公路40号, Tianjin 300451 (CN)。 张贵清

(ZHANG, Guiqing); 中国天津市塘沽区津塘公路40号, Tianjin 300451 (CN)。 王宇宾 (WANG, Yubin); 中国天津市塘沽区津塘公路40号, Tianjin 300451 (CN)。 徐鸿志 (XU, Hongzhi); 中国天津市塘沽区津塘公路40号, Tianjin 300451 (CN)。 吕光明 (LV, Guangming); 中国天津市塘沽区津塘公路40号, Tianjin 300451 (CN)。 夏烨 (XIA, Ye); 中国天津市塘沽区津塘公路40号, Tianjin 300451 (CN)。 郝志伟 (HAO, Zhiwei); 中国天津市塘沽区津塘公路40号, Tianjin 300451 (CN)。 刘婧丹 (LIU, Jingdan); 中国天津市塘沽区津塘公路40号, Tianjin 300451 (CN)。 王雪莹 (WANG, Xueying); 中国天津市塘沽区津塘公路40号, Tianjin 300451 (CN)。 赵文娜 (ZHAO, Wenna); 中国天津市塘沽区津塘公路40号, Tianjin 300451 (CN)。 叶松滨 (YE, Songbin); 中国天津市塘沽区津塘公路40号, Tianjin 300451 (CN)。

(74) 代理人: 北京华沛德权律师事务所 (BEIJING BRIGHT & RIGHT LAW FIRM); 中国北京市朝阳区朝外大街乙12号昆泰国际大厦1008室, Beijing 100020 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,

[见续页]

(54) Title: CROSSLINKING AGENT PREPARATION METHOD, AND CROSSLINKING AGENT AND PROFILE CONTROL AGENT PREPARATION METHOD

(54) 发明名称: 一种交联剂的制造方法、交联剂及调剖剂的制造方法

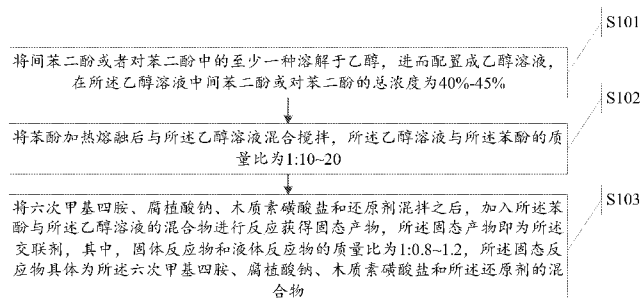


图 1/ FIG. 1

S101 DISSOLVE AT LEAST ONE OF RESORCINOL AND HYDROQUINONE IN ETHANOL TO FORM AN ETHANOL SOLUTION HAVING A TOTAL CONCENTRATION OF THE RESORCINOL OR THE HYDROQUINONE AT 40-45% THEREIN

S102 HEAT AND MELT PHENOL, AND THEN MIX AND AGITATE THE SAME WITH THE ETHANOL SOLUTION WITH THE MASS RATIO OF THE ETHANOL SOLUTION TO THE PHENOL BEING 1:10-20

S103 MIX AND AGITATE HEXAMETHYLENE TETRAMINE, SODIUM HUMATE, LIGNOSULFONATE AND A REDUCING AGENT, AND THEN ADD THE MIXTURE OF THE PHENOL AND THE ETHANOL SOLUTION TO REACT AND OBTAIN A SOLID STATE PRODUCT, NAMELY, THE SOLID STATE PRODUCT IS THE CROSSLINKING AGENT. THE MASS RATIO OF SOLID REACTANTS TO LIQUID REACTANTS IS 1:0.8-1.2, AND THE SOLID STATE PRODUCT IS SPECIFICALLY THE MIXTURE OF THE HEXAMETHYLENE TETRAMINE, THE SODIUM HUMATE, THE LIGNOSULFONATE AND THE REDUCING AGENT

(57) Abstract: The present invention relates to the technical field of gels. Disclosed are a crosslinking agent preparation method, and crosslinking agent and profile control agent preparation method, for addressing the technical problem in the prior art of a shorter shelf life of the crosslinking agent, the method comprising: dissolving at least one of resorcinol and hydroquinone in ethanol to form an ethanol solution having a total concentration of the resorcinol or the hydroquinone at 40-45% therein; heating and melting phenol, and then mixing and agitating the same with the ethanol solution with the mass ratio of the ethanol solution to the phenol being 1:10-1:20; mixing and agitating hexamethylene tetramine, sodium humate, lignosulfonate and a reducing agent, and then adding the mixture of the phenol and the ethanol solution to react and obtain a solid state product, namely, the solid state product is the crosslinking agent, and the mass ratio of solid reactants to liquid reactants is 1:0.8-1.2. The present invention lengthens the shelf life of the crosslinking agent.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2016/107054 A1



GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,

HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则 4.17(ii))
- 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明涉及凝胶技术领域, 公开了一种交联剂的制造方法、交联剂及调剖剂的制造方法, 以解决现有技术中的交联剂保质期较短的技术问题, 该方法包括: 将间苯二酚或者对苯二酚中的至少一种溶解于乙醇, 进而配置成乙醇溶液, 在乙醇溶液中间苯二酚或对苯二酚的总浓度为 40%-45%; 将苯酚加热熔融后与乙醇溶液混合搅拌, 乙醇溶液与苯酚的质量比为 1:10~1:20; 将六次甲基四胺、腐植酸钠、木质素磺酸盐和还原剂混拌之后, 加入苯酚与乙醇溶液的混合物进行反应获得固态产物, 固态产物即为交联剂, 其中, 固体反应物和液体反应物的质量比为 1:0.8~1.2。达到了延长交联剂的保质期的技术效果。

一种交联剂的制造方法、交联剂及调剖剂的制造方法

技术领域

5 本发明涉及凝胶技术领域，公开了一种交联剂的制造方法、交联剂及调剖剂的制造方法。

背景技术

10 油田开发到中后期，通过注水补充地层能量是我国大部分油田所采用的主要措施。由于油层存在着非均质性，会出现水在油层中的“突进”和“窜流”现象，严重地影响着油田的开发效果。为了提高注水效果和油田的最终采收率，需要及时的采取堵水调剖技术措施。聚合物类凝胶是目前油田应用较多的化学调剖剂，其原理是聚合物与交联剂通过化学键交联所形成的三维网络结构进而封堵高渗透层（段），以达到增油控水的目的。

15 我国大部分油田所用化学调剖剂常见的有铬凝胶，柠檬酸铝凝胶，酚醛树脂凝胶等。其中，酚醛树脂凝胶成胶强度较好，反应时间可控，但是由于液态酚醛树脂类交联剂极易受热发生不可逆固化，保质期较短，故而导致酚醛树脂凝胶应用受到了限制。

发明内容

20 本发明实施例提供一种交联剂制造方法、交联剂及交联聚合物凝胶调剖剂的制造方法，以解决现有技术中的交联剂保质期较短的技术问题。

第一方面，本发明实施提供一种交联剂的制造方法，包括：

将间苯二酚或者对苯二酚中的至少一种溶解于乙醇，进而配置成乙醇溶液，在所述乙醇溶液中间苯二酚或对苯二酚的总浓度为40%-45%；

25 将苯酚加热熔融后与所述乙醇溶液混合搅拌，所述乙醇溶液与所述苯酚的质量比为1:10~20；

30 将六次甲基四胺、腐植酸钠、木质素磺酸盐和还原剂混拌之后，加入所述苯酚与所述乙醇溶液的混合物进行反应获得固态产物，所述固态产物即为所述交联剂，其中，固体反应物和液体反应物的质量比为1:0.81.2，所述固态反应物具体为所述六次甲基四胺、腐植酸钠、木质素磺酸盐和所述还原剂的混合物，所述液体反应物具体为：所述苯酚与所述乙醇溶液的混合物。

可选的，所述还原剂具体为：无水亚硫酸钠、硫代硫酸钠、硫脲中的一种或多种。

第二方面，本发明实施例提供一种交联剂，由本发明任一实施例介绍的交

联剂制造方法制造而成。

第三方面，本发明实施例提供一种交联聚合物凝胶调剖剂的制造方法，包括：

将重量比为0.2%-0.5%聚合物、0.1%-0.3%交联剂、0.05%-0.3%助剂与水混合配置成基液，其中，所述聚合物为：丙烯酰胺均聚物或含丙烯酰胺共聚物，所述交联剂为本发明实施例所介绍的交联剂，所述基液中各组分重量百分比之和为100%；

所述基液通过反应得到具有三维网络结构的凝胶，所述凝胶即为所述交联聚合物凝胶调剖剂。

可选的，所述基液的反应温度为：60℃~80℃。

可选的，所述交联助剂为：氯化铵、柠檬酸、甲酸、乙酸中的一种或多种。

可选的，所述聚合物的分子量1700万~2200万，水解度小于25%。

本发明有益效果如下：

由于在本发明实施例中，提供了一种交联剂的制造方法，包括：将间苯二酚或者对苯二酚中的至少一种溶解于乙醇，进而配置成乙醇溶液，在所述乙醇溶液中间苯二酚或对苯二酚的总浓度为40%-45%；

将苯酚加热熔融后与所述乙醇溶液混合搅拌，所述乙醇溶液与所述苯酚的质量比为1:10~20；

将六次甲基四胺、腐植酸钠、木质素磺酸盐和还原剂混拌之后，加入所述苯酚与所述乙醇溶液的混合物进行反应获得固态产物，所述固态产物即为所述交联剂，其中，固体反应物和液体反应物的质量比为1:0.8~1.2，所述固态反应物具体为所述六次甲基四胺、腐植酸钠、木质素磺酸盐和所述还原剂的混合物，所述液体反应物具体为：所述苯酚与所述乙醇溶液的混合物。由于所制造出的交联剂为固态，相比液态酚醛树脂类交联剂，固态交联剂分子空间活动受限，相互之间不易发生反应，且其中加入了还原剂，不易被氧化，进而延长了交联剂的保存时间；

并且通过该交联剂制造而成的调剖剂基液粘度低，易于泵入，成胶时间几小时至几天连续可调，各组分成本低廉、原料易得，可用于水井调剖，改善储层非均质性，从而提高注水开采效率，由此可见，从而提高了交联聚合物凝胶调剖剂的应用范围以及应用效果。

附图说明

通过阅读下文优选实施方式的详细描述，各种其他的优点和益处对于本领域普通技术人员将变得清楚明了。附图仅用于示出优选实施方式的目的，而并

不认为是对本发明的限制。而且在整个附图中，用相同的参考符号表示相同的部件。在附图中：

图1为本发明实施例中交联剂的制造方法的流程图；

图2为本发明实施例中交联聚合物凝胶调剖剂的制造方法的流程图。

5

具体实施方式

下面将参照附图更详细地描述本公开的示例性实施例。虽然附图中显示了本公开的示例性实施例，然而应当理解，可以以各种形式实现本公开而不应被这里阐述的实施例所限制。相反，提供这些实施例是为了能够更透彻地理解本公开，并且能够将本公开的范围完整的传达给本领域的技术人员。

10

本发明实施例提供一种交联剂制造方法、交联剂及交联聚合物凝胶调剖剂的制造方法，以解决现有技术中的交联剂保质期较短的技术问题。

本发明实施例总体思路如下：

15

提供了一种交联剂的制造方法，包括：将间苯二酚或者对苯二酚中的至少一种溶解于乙醇，进而配置成乙醇溶液，在所述乙醇溶液中间苯二酚或对苯二酚的总浓度为40%-45%；将苯酚加热熔融后与所述乙醇溶液混合搅拌，所述乙醇溶液与所述苯酚的质量比为1:10~20；将六次甲基四胺、腐植酸钠、木质素磺酸盐和还原剂混拌之后，加入所述苯酚与所述乙醇溶液的混合物进行反应获得固态产物，所述固态产物即为所述交联剂，其中，固体反应物和液体反应物的质量比为1:0.8~1.2，所述固态反应物具体为所述六次甲基四胺、腐植酸钠、木质素磺酸盐和所述还原剂的混合物，所述液体反应物具体为：所述苯酚与所述乙醇溶液的混合物。

20

液体反应物具体为：苯酚与乙醇溶液的混合物。由于所制造出的交联剂为固态，相比液态酚醛树脂类交联剂，固态交联剂分子空间活动受限，相互之间不易发生反应，且其中加入了还原剂，不易被氧化，进而延长了交联剂的保存时间；

25

并且通过该交联剂制造而成的调剖剂基液粘度低，易于泵入，成胶时间几小时至几天连续可调，各组分成本低廉、原料易得，可用于水井调剖，改善储层非均质性，从而提高注水开采效率，由此可见，从而提高了交联聚合物凝胶调剖剂的应用范围以及应用效果。

30

为了更好的理解上述技术方案，下面通过附图以及具体实施例对本发明技术方案做详细的说明，应当理解本发明实施例以及实施例中的具体特征是对本发明技术方案的详细的说明，而不是对本发明技术方案的限定，在不冲突的情况下，本发明实施例以及实施例中的技术特征可以相互组合。

第一方面，本发明实施例提供一种交联剂的制造方法，请参考图1，包括：

步骤S101：将间苯二酚或者对苯二酚中的至少一种溶解于乙醇，进而配置成乙醇溶液，在所述乙醇溶液中间苯二酚或对苯二酚的总浓度为40%-45%；

5 步骤S102：将苯酚加热熔融后与所述乙醇溶液混合搅拌，所述乙醇溶液与
所述苯酚的质量比为1:10~20，其中由于苯酚的熔点为40℃，故而对苯酚进行
加热熔融温度高于40℃即可，但是因为生成交联剂的反应为放热反应，所以苯
酚加热温度过高的话，不利于放热反应的进行，故而为了保证熔融苯酚同时又
利于生成交联剂，熔融温度可以控制在40℃~60℃之间。

10 步骤S103：将六次甲基四胺、腐植酸钠、木质素磺酸盐和还原剂混拌之后，
加入所述苯酚与所述乙醇溶液的混合物进行反应获得固态产物，所述固态产物
即为所述交联剂，其中，固体反应物和液体反应物的质量比为1:0.8~1.2，所述
固态反应物具体为所述六次甲基四胺、腐植酸钠、木质素磺酸盐和所述还原剂
的混合物。

15 步骤S103中，在将六次甲基四胺、腐植酸钠、木质素磺酸盐和还原剂混拌
之后，加入到固液反应釜，缓慢加入苯酚与乙醇溶液的混合物，采用循环水冷
却反应釜，及时中和反应热，进而将上述化合物复合成固态，然后将其粉碎，
就可以得到交联剂。

还原剂例如为：无水亚硫酸钠、硫代硫酸钠、硫脲中的一种或多种。

20 第二方面，基于同一发明构思，本发明实施例提供一种交联剂，通过本发
明实施例第一方面介绍的交联剂制造方法制造而成，其为固体粉末，且不易被
氧化，进而保存时间较长。

第三方面，基于同一发明构思，本发明实施例提供一种交联聚合物凝胶调
剖剂的制造方法，请参考图2，包括：

25 步骤S201：将重量比为0.2%-0.5%聚合物、0.1%-0.3%交联剂、0.05%-0.3%
助剂与水混合配置成基液，其中，聚合物为：丙烯酰胺均聚物或含丙烯酰胺共
聚物，交联剂为本发明实施例第一方面介绍的交联剂，基液中各组分重量百分
比之和为100%；

步骤S202：基液通过反应得到具有三维网络结构的凝胶，凝胶即为交联聚
合物凝胶调剖剂。

30 可选的，基液的反应温度为：60℃~80℃。

可选的，交联助剂为：氯化铵、柠檬酸、甲酸、乙酸中的一种或多种。

可选的，聚合物的分子量1700万~2200万，水解度小于25%。

通过上述方案制造而成的调剖剂基液粘度低，易于泵入，成胶时间几小时
至几天连续可调，各组分成本低廉、原料易得，可用于水井调剖，改善储层非

均质性，从而提高注水开采效率，由此可见，从而提高了交联聚合物凝胶调剖剂的应用范围以及应用效果。

为了使本领域所属技术人员能够进一步的了解本发明实施例的方案，下面将基于本发明实施例所介绍的方案的实际应用来对其进行介绍。

5 实施例1:

配制0.4%的聚合物溶液，加入0.3%交联剂，交联剂由六次甲基四胺、腐植酸钠、木质素磺酸盐、无水亚硫酸钠、硫代硫酸钠、间苯二酚、对苯二酚及苯酚的复合而成；加入0.1%交联助剂，交联助剂为氯化铵、柠檬酸、甲酸、乙酸中的一种或多种，在pH值为5~6之间，60℃温度条件下反应生成交联聚合物凝胶调剖剂，成胶后凝胶强度为25065mPa·s，实施后吸水剖面得到明显改善。

实施例1提供的交联聚合物凝胶调剖剂适用于60℃储层调剖堵水。

实施例2:

配制0.4%的聚合物溶液，加入0.25%交联剂，交联剂由六次甲基四胺、腐植酸钠、木质素磺酸盐、无水亚硫酸钠、硫代硫酸钠、间苯二酚、对苯二酚及苯酚的复合而成；加入0.1%交联助剂，交联助剂为氯化铵、柠檬酸、甲酸、乙酸中的一种或多种，在pH为5~6之间，70℃温度条件下反应生成交联聚合物凝胶调剖剂，成胶后凝胶强度为28144mPa·s，实施后吸水剖面得到明显改善。

实施例2提供的交联聚合物凝胶调剖剂适用于70℃储层调剖堵水。

实施例3:

配制0.4%的聚合物溶液，加入0.2%交联剂，交联剂为复合酚醛树脂，由六次甲基四胺、腐植酸钠、木质素磺酸盐、无水亚硫酸钠、硫代硫酸钠、间苯二酚、对苯二酚及苯酚的复合而成；加入0.1%交联助剂，交联助剂为氯化铵、柠檬酸、甲酸、乙酸中的一种或多种，在pH为5~6之间，80℃温度条件下反应生成交联聚合物凝胶调剖剂，成胶后凝胶强度为31562mPa·s，实施后吸水剖面得到明显改善。

实施例3提供的交联聚合物凝胶调剖剂适用于80℃储层调剖堵水。

本发明的一个或多个实施例，至少具有以下有益效果：

由于在本发明实施例中，提供了一种交联剂的制造方法，包括：将间苯二酚或者对苯二酚中的至少一种溶解于乙醇，进而配置成乙醇溶液，在所述乙醇溶液中间苯二酚或对苯二酚的总浓度为40-45%；将苯酚加热熔融后与所述乙醇溶液混合搅拌，所述乙醇溶液与所述苯酚的质量比为1:10~20；将六次甲基四胺、腐植酸钠、木质素磺酸盐和还原剂混拌之后，加入所述苯酚与所述乙醇溶液的混合物进行反应获得固态产物，所述固态产物即为所述交联剂，其中，固体反应物和液体反应物的质量比为1:0.8~1.2，所述固态反应物具体为所述六

次甲基四胺、腐植酸钠、木质素磺酸盐和所述还原剂的混合物，所述液体反应物具体为：所述苯酚与所述乙醇溶液的混合物。由于所制造出的交联剂为固态，相比液态酚醛树脂类交联剂，固态交联剂分子空间活动受限，相互之间不易发生反应，且其中加入了还原剂，不易被氧化，进而延长了交联剂的保存时间；

5 并且通过该交联剂制造而成的调剖剂基液粘度低，易于泵入，成胶时间几小时至几天连续可调，各组分成本低廉、原料易得，可用于水井调剖，改善储层非均质性，从而提高注水开采效率，由此可见，从而提高了交联聚合物凝胶调剖剂的应用范围以及应用效果。

10 尽管已描述了本发明的优选实施例，但本领域内的技术人员一旦得知了基本创造性概念，则可对这些实施例作出另外的变更和修改。所以，所附权利要求意欲解释为包括优选实施例以及落入本发明范围的所有变更和修改。

显然，本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样，倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内，则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

权 利 要 求

1、一种交联剂的制造方法，其特征在于，包括：

将间苯二酚或者对苯二酚中的至少一种溶解于乙醇，进而配置成乙醇溶液，在所述乙醇溶液中间苯二酚或对苯二酚的总浓度为40%-45%；

5 将苯酚加热熔融后与所述乙醇溶液混合搅拌，所述乙醇溶液与所述苯酚的质量比为1:10~20；

10 将六次甲基四胺、腐植酸钠、木质素磺酸盐和还原剂混拌之后，加入所述苯酚与所述乙醇溶液的混合物进行反应获得固态产物，所述固态产物即为所述交联剂，其中，固体反应物和液体反应物的质量比为1:0.8~1.2，所述固态反应物具体为所述六次甲基四胺、腐植酸钠、木质素磺酸盐和所述还原剂的混合物，所述液体反应物具体为：所述苯酚与所述乙醇溶液的混合物。

2、如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述还原剂具体为：无水亚硫酸钠、硫代硫酸钠、硫脲中的一种或多种。

3、一种交联剂，其特征在于，通过权利要求1或2所述的方法制造而成。

15 4、一种交联聚合物凝胶调剖剂的制造方法，其特征在于，包括：

将重量比为0.2%-0.5%聚合物、0.1%-0.3%交联剂、0.05%-0.3%助剂与水混合配置成基液，其中，所述聚合物为：丙烯酰胺均聚物或含丙烯酰胺共聚物，所述交联剂为权利要求3所述的交联剂，所述基液中各组分重量百分比之和为100%；

20 所述基液通过反应得到具有三维网络结构的凝胶，所述凝胶即为所述交联聚合物凝胶调剖剂。

5、如权利要求4所述的方法，其特征在于，所述基液的反应温度为：60℃~80℃。

25 6、如权利要求4所述的方法，其特征在于，所述交联助剂为：氯化铵、柠檬酸、甲酸、乙酸中的一种或多种。

7、如权利要求4所述的方法，其特征在于，所述聚合物的分子量1700万~2200万，水解度小于25%。

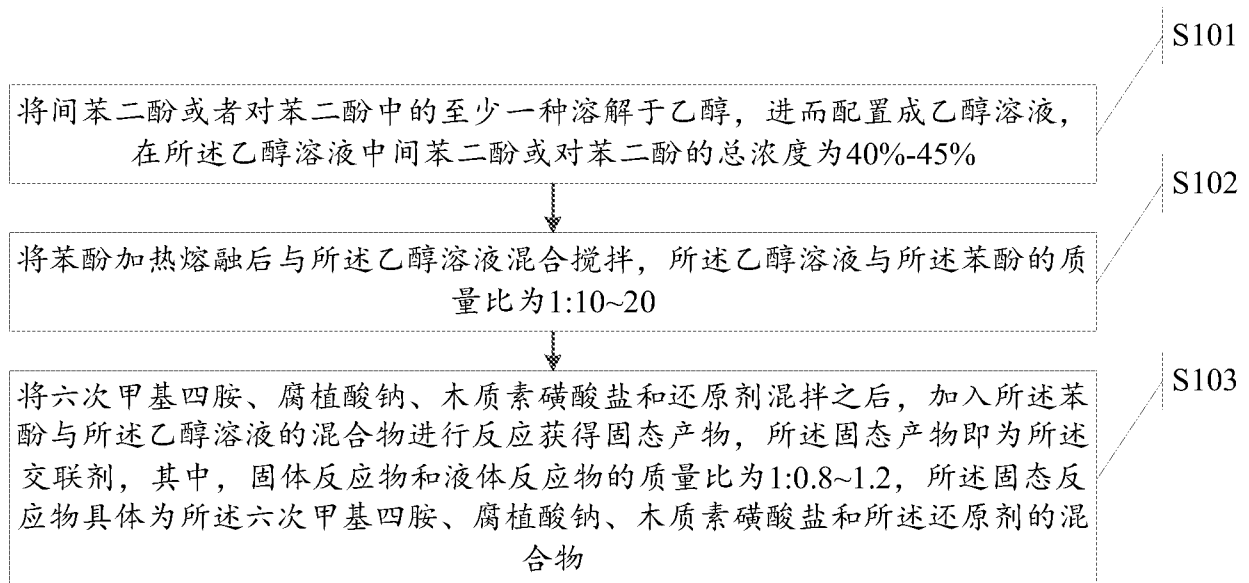


图 1

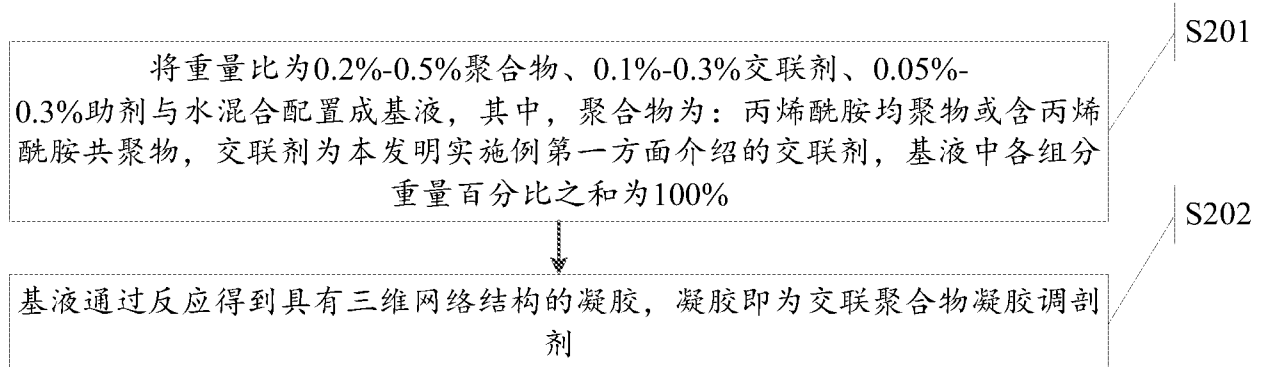


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/079338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 8/152 (2006.01) i; C09J 3/24 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C09K; C08J; C09F; C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPRSABS; CJFD; CNTXT; CNABS; VEN: inventor, applicant, crosslinker, cross-linking agent, resorcinol or hydroquinol, phenol, alcohol, hexamethylenetetramine, sodium and (humate or humic or humus), lignosulfonate, hydroquinone, benzenediol, paradioxybenzene

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PAN, Lijuan et al., "Influencing Factors of the Gel Strength of Special Gel ZND", Journal of Xi'an Shiyong University (Natural Science Edition), vol. 05, no.03, see page 69, line 1 to page 70, right column, the last paragraph, especially section 1.2, 31 May 2010 (31.05.2010)	1-7
A	CN 103232839 A (UNIV CHINA PETROLEUM) 7 August 2013 (07.08.2013) see the abstract	1-7
A	MA, Baoqi et al., "Crosslinking of Modified Sodium Lignosulfonate with Polyacrylamide" no. 01, see page 29, line 1 to page 33, the last line, 31 July 1990 (31.07.1990)	1-7
A	CN 102533233 A (CHINA NAT PETROLEUM CORP.) 4 July 2012 (04.07.2014) see the whole document	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 11 September 2015	Date of mailing of the international search report 10 October 2015
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer LIU, Xiaojing Telephone No. (86-10) 62084525

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/CN2015/079338

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1116229 A (DRILLING & RECOVERY TECH INST JILIN PROV) 7 February 1996 (04.07.1996) see the whole document	1-7
A	US 2011315382 A1 (PRAD RES&DEV LTD.) 29 December 2011 (29.12.2011) see claims 1-26	1-7
A	JP 2012062393 A (BRIDGESTONE CORP.) 29 March 2012 (29.03.2012) see the abstract	1-7
A	WO 2011107735 A1 (HALLIBURTON ENERGY SERVICES INC.) 9 September 2011	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/079338

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103232839 A	7 August 2013	CN 103232839 B	21 January 2015
CN 102533233 A	4 July 2012	CN 102533233 B	5 November 2014
CN 1116229 A	7 February 1996	None	
US 2011315382 A1	29 December 2011	WO 2011161581 A1	29 December 2011
		MX 2012015288 A	7 February 2013
		CA 2802598 A1	December 2011
		EP 2569391 A1	20 March 2013
JP 2012062393 A	29 March 2012	None	
WO 2011107735 A1	9 September 2011	MX 2012010145 A	3 October 2012
		US 2011214865 A1	8 September 2010
		US 8522874 B2	3 September 2013
		CA 2790254 A1	9 September 2011

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/079338

A. 主题的分类

C09K 8/512(2006.01)i; C08J 3/24(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C09K, C08J, C08F, C07C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CPRSABS;CJFD;CNTXT;CNABS;VEN: 申请人、发明人, 六次甲基四胺、腐植酸、腐殖酸、木质素磺酸, 苯酚, 苯二酚, 交联剂、耐热、耐固化、保质、稳定, Crosslinker, cross-linking agent, resorcinol or hydroquinol, phenol, alcohol, hexamethylenetetramine, sodium and (humate or humic or humus), lignosulfonate, hydroquinone, benzenediol, paradioxybenzene

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	潘丽娟等. "特种凝胶ZND成胶强度影响因素研究" 西安石油大学学报(自然科学版), 第05卷, 第03期, ISSN: 参见第69页第1行至第70页右栏最后1段特别是第1.2节, 31.05.2010 (31.05.2010)	1-7
A	CN 103232839 A (中国石油大学华东) 2013年 8月 7日 (2013 - 08 - 07) 参见说明书摘要	1-7
A	马宝岐等. "改性木质素磺酸钠-聚丙烯酰胺堵剂及其性能的研究" 油田化学, 第01期, ISSN: 参见第29页第1行-第33页最后1行, , 31.07.1990(31.07.1990)	1-7
A	CN 102533233 A (中国石油天然气股份有限公司) 2012年 7月 4日 (2012 - 07 - 04) 参见说明书全文	1-7
A	CN 1116229 A (吉林省油田管理局钻采工艺研究院) 1996年 2月 7日 (1996 - 02 - 07) 参见说明书全文	1-7

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2015年 9月 11日

国际检索报告邮寄日期

2015年 10月 10日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

授权官员

刘晓静

电话号码 (86-10)62084525

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	US 2011315382 A1 (普拉德研究及开发股份有限公司) 2011年 12月 29日 (2011 - 12 - 29) 参见权利要求1-26	1-7
A	JP 2012062393 A (株式会社普利司通) 2012年 3月 29日 (2012 - 03 - 29) 参见说明书摘要	1-7
A	WO 2011107735 A1 (哈利伯顿能源服务公司) 2011年 9月 9日 (2011 - 09 - 09) 参见说明书全文	1-7

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/079338

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	103232839	A	2013年 8月 7日	CN	103232839	B	2015年 1月 21日
CN	102533233	A	2012年 7月 4日	CN	102533233	B	2014年 11月 5日
CN	1116229	A	1996年 2月 7日	无			
US	2011315382	A1	2011年 12月 29日	WO	2011161581	A1	2011年 12月 29日
				MX	2012015288	A	2013年 2月 7日
				CA	2802598	A1	2011年 12月 29日
				EP	2569391	A1	2013年 3月 20日
JP	2012062393	A	2012年 3月 29日	无			
WO	2011107735	A1	2011年 9月 9日	MX	2012010145	A	2012年 10月 3日
				US	2011214865	A1	2011年 9月 8日
				US	8522874	B2	2013年 9月 3日
				CA	2790254	A1	2011年 9月 9日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)