



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101903166 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 24

(21) 申请号 200880121062. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 12. 11

B32B 5/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/013, 819 2007. 12. 14 US

(56) 对比文件

US 6444600 B1, 2002. 09. 03,

US 5017268 A1, 1991. 05. 21,

CN 5641584 A, 1997. 06. 24,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 06. 17

审查员 孙淑美

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/086323 2008. 12. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02009/079315 EN 2009. 06. 25

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 詹姆斯·G·卡尔森

迈克尔·R·贝里甘

迈克尔·D·克兰德尔

伊格内修斯·A·卡多马 吴永康

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 樊卫民

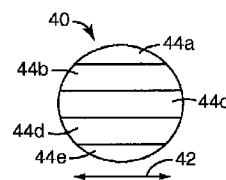
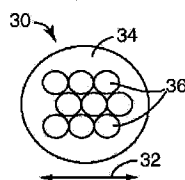
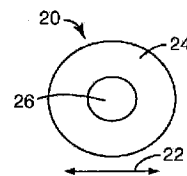
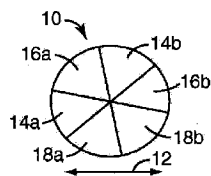
权利要求书2页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

纤维聚集体

(57) 摘要

本发明描述了包含有机聚合物纤维的纤维聚集体,其中所述有机聚合物纤维具有范围为2到20毫米的平均长度、最高至100微米的平均直径、并且占所述纤维聚集体固体体积的至少75%,其中所述纤维聚集体具有至少0.05g/cm³的不受限的堆积密度,并且其中所述纤维聚集体的体积的至少85%进行解离以形成分散的纤维。所述纤维聚集体可用于(例如)井眼和贮存层的回流控制中。



1. 一种纤维聚集体,其包含有机聚合物纤维,其中在所述纤维聚集体中存在的纤维的至少 50 体积%为所述有机聚合物纤维,其中所述有机聚合物纤维具有范围为 2 到 20 毫米的平均长度、最高至 100 微米的平均直径,并且占所述纤维聚集体固体体积的至少 75%,其中所述有机聚合物纤维数量的最高至 80%具有不大于 20° 的锐夹角,其中所述纤维聚集体具有至少 0.05g/cm³ 的不受限的堆积密度并且其中根据聚集体解离测试,所述纤维聚集体固体体积的至少 85%进行解离以提供分散的纤维。

2. 根据权利要求 1 所述的纤维聚集体,其中在所述纤维聚集体中的有机聚合物纤维的存在量选自至少 75 体积%、至少 90 体积%或至少 95 体积%。

3. 根据权利要求 1 所述的纤维聚集体,其中所述有机聚合物纤维具有范围为 2 到 10 毫米的平均长度。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的纤维聚集体,其中所述有机聚合物纤维占所述纤维聚集体固体体积的至少 85%、所述纤维聚集体固体体积的至少 90%或所述纤维聚集体固体体积的至少 95%。

5. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的纤维聚集体,其中根据聚集体解离测试,所述纤维聚集体固体体积的至少 85%在水中解离以提供分散的纤维。

6. 根据权利要求 5 所述的纤维聚集体,其中根据所述聚集体解离测试,所述纤维聚集体固体体积的至少 85%在煤油或柴油中进行解离以提供分散的纤维。

7. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的纤维聚集体,其中所述纤维聚集体具有大于 0.2g/cm³ 到小于 1.2g/cm³ 之间的不受限的堆积密度。

8. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的纤维聚集体,其中所述有机聚合物纤维包含多组分有机聚合物纤维。

9. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的纤维聚集体,其还包含粘结剂。

10. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的纤维聚集体,其中所述有机聚合物纤维包含多组分纤维,每个所述多组分纤维包含至少第一和第二聚合物,其中所述第一聚合物具有最高至 150°C 的软化温度,其中所述第二聚合物具有至少 130°C 的熔点,其中所述有机聚合物纤维分别表现出如通过烃和水解稳定性测试测定的耐烃性和耐水解性二者,其中所述第一聚合物在 1Hz 以及至少 -60°C 下具有小于 3×10⁵N/m² 的弹性模量,并且其中所述有机聚合物纤维在最高至 110°C 的温度下是不熔的。

11. 根据权利要求 10 所述的纤维聚集体,其中所述第二聚合物的弹性模量高于所述第一聚合物的弹性模量。

12. 根据权利要求 10 所述的纤维聚集体,其中所述第一或第二聚合物中的至少一种是交联的。

13. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的纤维聚集体,其中所述纤维包含多组分纤维,每个所述多组分纤维包含至少第一和第二聚合物,其中所述第一聚合物具有最高至 150°C 的软化温度,其中所述第二聚合物具有至少 130°C 的熔点,其中所述第一聚合物为乙烯(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯(甲基)丙烯酸共聚物、聚酰胺、聚偏二氟乙烯、四氟乙烯/六氟丙烯/偏二氟乙烯共聚物、交联聚乙烯、交联聚丙烯、湿固化聚氨酯、环氧树脂、交联丙烯酸酯、交联硅氧烷或热塑性聚氨酯中的至少一种,其中所述第二聚合物为尼龙、聚(对苯二甲酸环己二甲酯)、聚(萘二甲酸乙二酯)、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚(苯硫醚)、聚甲醛或聚

碱中的至少一种,其中所述第一或第二聚合物中的至少一种在 1Hz 以及至少 -60°C 下具有小于 $3 \times 10^5 \text{N/m}^2$ 的弹性模量,并且其中所述纤维在最高至 110°C 的温度下是不熔的。

14. 根据权利要求 10 所述的纤维聚集体,其中进一步包含第三聚合物的所述多组分纤维中的至少一些具有最高至 150°C 的软化温度。

15. 一种制备改性的水力压裂液的方法,所述方法包括将根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的聚集体引入到水力压裂液中,使得所述纤维聚集体中的纤维彼此分离而大致均匀地分散于其中。

16. 一种使地层与改性的水力压裂液进行接触的方法,所述方法包括将根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的聚集体引入到水力压裂液中,使得所述纤维聚集体中的纤维彼此分离而大致均匀地分散于其中,从而提供改性的水力压裂液;以及将所述改性的水力压裂液注入到井眼中,所述井眼贯穿所述地层。

17. 根据权利要求 15 或 16 所述的方法,其中所述改性的水力压裂液还包含支撑剂。

纤维聚集体

背景技术

[0001] 各种纤维聚集体是已知的,包括那些用于诸如混凝土复合物、过滤和吸收等应用中的纤维聚集体。

[0002] 在另一方面,各种多组分纤维是已知的。这些纤维中的一些的可用特性包括纤维粘结,其中(例如)低熔点或软化的外皮覆盖较高熔点的芯。外皮在熔化或软化时用作芯的粘结剂。

[0003] 在另一方面,油气田操作员需要控制支撑剂回流。已使用若干不同的方法来解决此问题,包括使用树脂涂覆的(如,涂层可为诸如环氧树脂和酚醛塑料之类的热固性树脂以及诸如丙烯酸树脂之类的热塑性树脂)支撑剂。期望涂覆的支撑剂在井下彼此粘附在一起以在井下中形成一体化的支撑剂块。用于支撑剂回流控制中的经树脂涂覆的支撑剂的缺点在于支撑剂可能过早固化以及与水力压裂液(例如,断裂剂)的组分的相容性。

[0004] 已将相对较短的纤维(参见,如美国专利 No. 5,330,005(Card 等人)、5,501,275(Card 等人)、和 6,172,011(Card 等人))应用于回流控制。此方法的缺点在于其控制回流的效率。已提出了其他方法,例如将短纤维添加到支撑剂上的树脂涂覆层中以及修改支撑剂的几何形状,该几何形状包括纵横比以及粒度分布。

[0005] 因此需要额外的回流控制选项。

发明内容

[0006] 在一个方面,本发明描述了包含有机聚合物纤维的纤维聚集体,其中所述聚集体中存在的纤维的至少 50(在一些实施例中,至少 55、60、65、70、75、80、85、90、95、96、97、98、99、或甚至 100) 体积%为有机聚合物纤维,其中所述有机聚合物纤维的平均长度的范围为 2 到 20 毫米(在一些实施例中,范围为 2 到 10 毫米),其中所述有机聚合物纤维具有最高至 100 微米(在一些实施例中,最高至 95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、或甚至最高至 10 微米)的平均直径,并且构成所述聚集体固体体积的至少 75%(在一些实施例中,至少 80%、85%、90%、95%、97%、98%、99%、或甚至 100%),其中所述有机聚合物纤维数量的最高至至少 80%(在一些实施例中,最高至至少 85%、或甚至至少 90%) 在纤维交叉点处(即,纤维与纤维的接触点)的纤维之间具有不大于 20°(在一些实施例中,不大于 15°、或甚至小于 10°)的锐夹角,其中所述聚集体具有的自由堆积密度为至少 0.05g/cm³(在一些实施例中,在 0.2g/cm³ 至小于 1.2g/cm³、或甚至从 0.2g/cm³ 至 1g/cm³ 的范围内),并且其中根据聚集体解离测试,所述聚集体的至少 85(在一些实施例中,至少 90、95、97、98、99、或甚至 100) 固体体积%进行解离以提供分散纤维。术语“固体体积”是指小于任何孔隙度(开放以及闭合孔隙度)的聚集体的体积。在一些实施例中,纤维聚集体包含将纤维固定在一起的粘结剂,而在其他实施例中,纤维聚集体不含粘结剂。

[0007] 本文所述的纤维聚集体可用于(例如)井眼和贮存层的回流控制应用中。纤维聚集体也可用于在井眼的注射和设置期间为支撑剂分布的维护提供便利,以及有助于在裂缝中提供更加均匀的支撑剂分布。

[0008] 本文所述的用于这些应用中的纤维聚集体的优点可包括提供相对方便的方法将纤维添加到井眼和贮存层中,所述方法降低或消除了纤维凝集,以及有利于或者说是有有助于使纤维理想地分散到流体中。由于聚集体中的纤维形式比松散纤维相对更易于处理,使用本文所述的纤维聚集体也可提供一种用于测量和将纤维递送至所需位置的更精确的方式。

附图说明

[0009] 为了更全面地理解本发明的特征和优点,现在请结合附图参考本发明的具体实施方式,并且其中:

[0010] 图 1A-1D 为本文所述的四种示例性多组分纤维的示意性横截面图。

[0011] 图 2A-D 为某些乙烯-甲基丙烯酸离聚物的弹性模量相对于温度曲线图。

[0012] 图 3-5 为本文所述的示例性纤维聚集体的数字照片。

具体实施方式

[0013] 本文所述的聚集体中存在的纤维的至少 50 (在一些实施例中,至少 55、60、65、70、75、80、85、90、95、96、97、98、99、或甚至 100) 体积%为有机聚合物纤维。用于制备本文所述的聚集体的示例性有机聚合物纤维由热塑性聚合物、热固性聚合物以及它们的组合构成。在一些实施例中,纤维由热塑性或热固性聚合物中的至少一种构成。在一些实施例中,纤维为多组分纤维和 / 或不同纤维组合物 (即,具有两种或更多种相区域和 / 或化学组合物的纤维 ; 换句话说讲,两种或更多种物理上不同、化学上不同或者物理上和化学上均不同的区域 (如,具有不同的玻璃化转变温度 T_g 的区域)) 的混合物。作为多个实例中的一个,就多组分纤维而言,皮芯型纤维内芯中的材料可进行选择以用于强度、柔韧性和稳定性,而外层可进行选择以用于其粘结质量。作为另一个实例,并列型双组分纤维可具有一个组分进行选择以用于强度、柔韧性和稳定性,而另一个组分可进行选择以用于其粘结质量。其他合适的多组分制品包括其中将最不稳定的材料封闭在更稳定的外皮内的那些 ; 其中将诸如聚乳酸和聚乙醇酸之类的聚合物封闭在由聚酯、聚酰胺和 / 或聚烯烃热塑性塑料构成的外皮内的那些 ; 其中将敏感粘结剂 (例如,压敏粘结剂、温度敏感粘结剂或湿度敏感粘结剂) 或固化性粘结剂封闭在可降解外皮 (例如聚合物外皮) 内的那些 ; 以及其中将组分中的一种选定为在特定井下温度 (例如,井底静止温度 (BHST)) 下具有粘性并且在 1Hz 的频率下具有小于 3×10^6 达因 / cm^2 的模量的那些。

[0014] 可存在的其他纤维包括玻璃、陶瓷、天然纤维以及它们的组合。

[0015] 合适的纤维可通过本领域已知的技术来制备和 / 或商购获得。例如,多组分纤维通常可利用本领域已知的技术 (例如多组分 (如,双组分) 纤维纺丝 (参见如美国专利 No. 4, 406, 850 (Hills)、5, 458, 472 (Hagen)、5, 411, 693 (Wust)、5, 618, 479 (Lijten) 和 5, 989, 004 (Cook)) 来制备。

[0016] 用于制备多组分纤维的合适聚合物为本领域已知的。理想的多组分纤维包含至少两种聚合物,其中一种具有最高至 150°C 的软化点并且另一种具有至少 130°C 的熔点。

[0017] 对于皮芯型构造,具有多个外皮也处于本发明的范围之内。可选择纤维的每一种组分 (包括附加聚合物) 以提供所需的性能特性。例如,如果外皮聚合物的流动温度过低,

那么可通过添加具有较高流动温度的第二聚合物来增加该性能。各种构造根据拟定应用而具有某些优点。另外,例如,皮芯型和孤岛型构造(分别参见例如图 1B 和 1C)具有占表面的 100%的一种材料,而分割扇型(参见例如图 1A)和分层型(参见例如图 1D)构造具有小于表面的 100%的一种材料。

[0018] 软化点低于 150°C 的示例性聚合物包括乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸离聚物、聚酰胺、聚偏氟乙烯、环烯烃、四氟乙烯/六氟丙烯/偏二氟乙烯 (THV) 共聚物、交联聚乙烯、交联聚丙烯、湿固化聚氨酯(即,异氰酸酯基团在存在水的情况下进行交联)、环氧树脂、交联丙烯酸酯、交联硅氧烷、或热塑性聚氨酯。这些聚合物可通过本领域已知的技术进行制备和/或商购获得。例如,部分中和的乙烯甲基丙烯酸共聚物可(例如)以商品名“SURLYN 8660”、“SURLYN1702”、“SURLYN 1857”、和“SURLYN 9520”从特拉华州威尔明顿的杜邦公司商购获得。聚乙烯可(例如)以商品名“DOWLEX 2517”从密歇根州米德兰的陶氏化学公司商购获得。低密度的聚乙烯可(例如)以商品名“LD 200.48”从德克萨斯州欧文的埃克森美孚公司商购获得。熔点为至少 130°C 的示例性聚合物包括尼龙、聚(对苯二甲酸环己二甲酯)、聚(萘二甲酸乙二酯)、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚(苯硫醚)、聚甲醛或聚砜。这些聚合物可通过本领域已知的技术进行制备和/或商购获得。例如,尼龙可(例如)以商品名“ULTRAMID B27 E01”从新泽西州的 Florham Park 的巴斯夫北美公司商购获得。聚(苯硫醚)可(例如)以商品名“FORTRON 203”从肯塔基州佛罗伦萨的泰科纳工程聚合物公司(Ticona Engineering Polymers)商购获得。湿固化聚氨酯可(例如)以商品名“TIVOMELT 9617/11”、“TIVOMELT 9628”和“TIVOMELT 9635/12”得自德国汉堡的蒂沃利(Tivoli)公司;以商品名“PURMELT QR116”和“PURMELT QR3310-21”得自俄亥俄州埃文的 Henkel Consumer Adhesives 公司;以及以商品名“JET WELDTS-230”得自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司。固化性环氧树脂可(例如)以商品名“SCOTCHCAST 5555”和“SCOTCHCAST 5400”得自 3M 公司。热交联丙烯酸热熔剂报道于(例如)美国专利 No. 6,875,506(Husemann 等人)中。交联硅氧烷可(例如)以商品名“MASTERSIL800”得自新泽西州哈肯萨克的 Master Bond 公司。聚甲醛可(例如)以商品名“CELCON”(如,等级 FG40U01)得自泰科纳工程聚合物公司。

[0019] 适用于制备多组分纤维的聚合物也适用于制备单一组分纤维的情况。纤维也可(例如)通过辐射处理或化学方法进行交联。

[0020] 例如,可通过熔体纺丝方法获得玻璃纤维。例如,可通过溶胶-凝胶纺丝工艺、然后通过高温烧制来制备结晶陶瓷纤维。

[0021] 在一些实施例中,聚集体可包含一种、两种或多种纤维、或纤维和颗粒的组合。示例性的颗粒除包括诸如环氧树脂粉末之类的热固性聚合物之外,还包括上述的诸如聚乙烯和聚氨酯之类的热塑性聚合物。

[0022] 在一些实施例中,分别通过烃类和水解稳定性测试(Hydrocarbon and Hydrolytic Stability Tests),确定纤维显示具有抗烃性和抗水解性。在一些实施例中,纤维在最高至至少 110°C(在一些实施例中,最高至至少 125°C、150°C、或甚至最高至至少 160°C)的温度下是不熔的。不熔型纤维为本领域所已知的。“不熔型”多组分纤维为可在多组分构造无显著损失的情况下而进行自粘结的纤维(即,在纤维间未施加压力的情况下进行粘结)。第一聚合物和第二聚合物之间的空间关系保持在不熔型多组分纤维中。通常多组分纤维在自粘

结期间第一聚合物发生如此多的流动,以致多组分结构损失,因为第一聚合物在纤维接合处聚集并且第二聚合物暴露于别处。第二聚合物通常是非粘性的因而这不利于保持纤维的粘性网络。在不熔型纤维中,加热引起第一聚合物少量的流动或者没有流动,使得纤维粘性在大多数多组分纤维中一起保留下来。为了测试纤维的不熔特性,使用了特定测试(参见工作实例部分的“不熔型纤维测试”(“Non-Fusing Fiber Test”))。

[0023] 在一些实施例中,多组分纤维包含至少第一和第二聚合物。在一些实施例中,第一聚合物为乙烯(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯(甲基)丙烯酸离聚物、聚酰胺、聚偏二氟乙烯、交联聚乙烯、交联聚丙烯、湿固化聚氨酯、环氧树脂、交联丙烯酸酯、交联硅氧烷、或热塑性聚氨酯中的至少一种,并且第二聚合物为尼龙、聚(对苯二甲酸环己二甲酯)、聚(萘二甲酸乙二酯)、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚(苯硫醚)、聚甲醛、或聚砜中的至少一种。在一些实施例中,第二聚合物的弹性模量高于第一聚合物的弹性模量(在一些实施例中,至少高10、25、50、75、100、500、1000、5000、或甚至至少10,000倍)。在一些实施例中,第一或第二聚合物中的至少一种是交联的。

[0024] 在一些实施例中,第一聚合物的软化温度最高至150℃(在一些实施例中,最高至140℃、130℃、125℃、120℃、110℃、100℃、90℃、或甚至最高至80℃),其中第二聚合物的熔点为至少130℃(在一些实施例中,至少140℃、150℃、160℃、170℃、175℃、180℃、190℃、200℃、210℃、220℃、225℃、230℃、240℃、或甚至至少250℃),其中第一聚合物的软化温度与第二聚合物的熔点之间的差值为至少10℃(在一些实施例中,为至少15℃、20℃、25℃、50℃、75℃、100℃、125℃、150℃、或甚至至少175℃)。在一些实施例中,第一聚合物在1Hz以及在至少-60℃(在一些实施例中,最高至至少-50℃、-40℃、-30℃、-25℃、-20℃、-10℃、0℃、10℃、20℃、25℃、30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、75℃、或甚至最高至80℃)下具有至少 $3 \times 10^5 \text{N/m}^2$ 的弹性模量。

[0025] 在一些实施例中,本文所述的多组分纤维还包含至少一种附加(如,第三、第四、第五等)聚合物,其中每种附加聚合物独立地具有最高至150℃(在一些实施例中,最高至140℃、130℃、125℃、120℃、110℃、100℃、90℃、或甚至最高至80℃)的软化温度和/或至少130℃(在一些实施例中,至少140℃、150℃、160℃、170℃、175℃、180℃、190℃、200℃、210℃、220℃、225℃、230℃、240℃、或甚至至少250℃)的熔点。在一些实施例中,每种附加(如,第三、第四、第五等)聚合物独立地为乙烯(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯(甲基)丙烯酸离聚物、聚酰胺、聚偏二氟乙烯、交联聚乙烯、交联聚丙烯、湿固化聚氨酯、环氧树脂、交联丙烯酸酯、交联硅氧烷、热塑性聚氨酯、尼龙、聚(对苯二甲酸环己二甲酯)、聚(萘二甲酸乙二酯)、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚(苯硫醚)、聚甲醛、或聚砜中的至少一种。

[0026] 示例性的多组分纤维构造示于图1A-1D中。参见图1A,扇型纤维10具有圆形横截面12、以及第一聚合物14a和14b、第二聚合物16a和16b、和第三和第四聚合物18a和18b。在图1B中,多组分纤维20具有圆形横截面22以及第一聚合物外皮24和第二聚合物芯26。图1C示出了具有包含第一聚合物外皮44以及多个第二聚合物芯46的皮芯型结构的多组分纤维40。图1D示出了具有包含五个分层区域34a、34b、34c、34d、34e的圆形横截面32的多组分纤维30,这些分层区域任选地包含至少本文所述的第一和第二聚合物。

[0027] 一般来讲,聚集体中的纤维尺寸以及构成纤维的组分通常为大致相同的,但也可使用尺寸甚至显著不同的纤维。在一些实施例中,可能有利的是具有两个或更多个不同的

组（如，至少一种不同的聚合物、一种或多种附加聚合物、不同的平均长度、或者说是区别明显的构造），其中一个组在一个方面提供某些优点，并且另一个组在一个方面提供某些优点。

[0028] 在一些实施例中，纤维聚集体还包含粘结剂。示例性的粘结剂包括水溶性合成聚合物（如，聚乙烯基吡咯烷酮和聚丙烯酸）、水溶胀性合成聚合物（如，聚丙烯酰胺）和天然产物（如，瓜耳胶和黄原胶）。选择材料以使得粘结剂的溶解在所需速率下进行。

[0029] 其他可使用的添加剂包括诸如二氧化硅和滑石之类的助流剂（即，流动辅助剂）以及诸如延胡索酸盐和硬脂酸盐之类的润滑剂，以便辅助进行有效地压片。可使用诸如溶胀性聚合物（如，聚丙烯酰胺）之类的分解剂以帮助在目标环境下分解聚集体。可使用诸如糖、蜡和淀粉之类的涂层进行保护和 / 或品种识别。还可使用润湿剂和分散剂（如，去污剂、皂、聚山梨酸酯、甘油和丙二醇）来改善分散性。

[0030] 选择材料以使得粘结剂的溶解在所需速率下进行。本文所述的聚集体主要由短切纤维构成，所述短切纤维被成型为聚集体并且用于在预期应用中辅助递送制品。

[0031] 所使用的添加剂的数量以及类型可取决于（例如）具体应用和所需特性。例如，低分子量的聚乙烯基吡咯烷酮可用于制备快速分散的聚集体，而高分子量的聚乙烯基吡咯烷酮可用于制备分散较慢的聚集体。

[0032] 在一些实施例中，将任选的添加剂与纤维进行干混，然后利用压力进行处理以成分致密化，从而实现所需的形状和尺寸。在一些实施例中，可将粘结剂聚合物从溶液中涂覆至纤维表面并且随后经受致密化处理。

[0033] 用于制备本文所述的纤维聚集体的示例性技术包括辊压、卷压、压块、颗粒化、压片和干压。

[0034] 一般来讲，纤维聚集体的形状为在应用中使用提供了便利。这些形状可为球形的、长球形的、盘状的等等。尺寸可为具有均一的直径或多种形态并且范围在 5mm 到 5cm 的范围内。

[0035] 本发明还描述了制备改性的水力压裂液的方法，所述方法包括将本文所述的纤维聚集体引入到水力压裂液中，使得纤维彼此分离而大致均匀地分散于其中。在一些实施例中，水力压裂液还包含支撑剂。

[0036] 本发明还描述了使地层与改性的水力压裂液进行接触的方法，所述方法包括将本文所述的纤维聚集体引入到水力压裂液中，使得纤维彼此分离而大致均匀地分散于其中，从而提供改性的水力压裂液；以及将改性的水力压裂液注入井眼中，所述井眼贯穿该地层。在一些实施例中，水力压裂液还包含支撑剂。

[0037] 本发明还描述了备改性的水力压裂液的方法，所述方法包括将本文所述的纤维聚集体引入到水力压裂液中，使得纤维彼此分离而大致均匀地分散于其中。在一些实施例中，水力压裂液还包含支撑剂。

[0038] 本发明还描述了使地层与改性的水力压裂液进行接触的方法，所述方法包括将本文所述的纤维聚集体引入到水力压裂液中，使得纤维彼此分离而大致均匀地分散于其中，从而提供改性的水力压裂液；以及将改性的水力压裂液注入井眼中，所述井眼贯穿该地层。示例性的水力压裂液为本领域已知的并且包括水基和 / 或油基液体。

[0039] 在一些实施例中，水力压裂液还包含支撑剂。示例性的支撑剂为本领域已知的并

且包括砂石、坚果壳、铝和铝合金、木片、碎焦炭、粒化矿渣、粉煤、碎石、金属（如钢）颗粒、烧结矾土、烧结氧化铝、耐火材料（如，莫来石）和玻璃珠。一般来讲，本文所述的纤维聚集体与支撑剂之间的比率按重量计低于 99 : 1。

[0040] 提供以下实例以示出本发明的一些实施例，并不旨在限制权利要求书的范围。除非另外指出，所有百分比均按重量计。

[0041] 不受限的堆积密度测试

[0042] 按照 ASTM D1895-96 测试方法 B(2003) 中所述来测量不受限的堆积密度，不同的是使用了直径为 50.8mm(2 英寸)的 500 毫升量筒（而不是 400 毫升量筒）并且将该量筒填充至 150 毫升（而不是 400 毫升），不受限的堆积密度为 5 次测量实验的平均值。

[0043] 聚集体解离测试

[0044] 该测试描述了使用磁力搅拌盘（型号 RCT B S1；由北卡罗来纳州威尔明顿的 IKA Works 公司制造）来测定纤维聚集体易于解离性的方法。在该测试中，利用 30 克蒸馏水填充 100ml 的塑性烧杯。将待测试的纤维聚集体以及 3.8cm(1.5 英寸)的经聚四氟乙烯涂覆的磁力搅拌棒（由宾夕法尼亚州西切斯特的 VWR 国际公司制造）添加到该烧杯中。将磁力搅拌盘的刻度盘设为 10（导致转速为 394 转 / 分钟），注意并且记录解离纤维聚集体的 85 体积%所需的时间。为了通过该测试，纤维聚集体的至少 85 体积%在水中解离的时间不超过 5 分钟。

[0045] 熔点测试

[0046] 按照 ASTM D3418-03(2003) 中的所述来测定本发明的聚合物组分的熔点。

[0047] 软化温度测试

[0048] 用于确定第一聚合物的软化点的数据示于图 2A-2D 中。该数据利用应力控制流变仪（型号 AR2000，由特拉华州纽卡斯尔的 TA 仪器公司制造）产生。在测试过程中，将聚合物的树脂颗粒设置在流变仪的两个 20mm 的平行板之间并且按压至 2mm 的间隙以确保完全覆盖这些板。然后在 80-200℃ 的温度范围内施加 1Hz 正弦频率的 1% 应变。熔融树脂对正弦应变的阻力与其模量成比例，所述模量是利用转换器记录的并且显示为图形格式。利用流变软件，所述模量在数学上被分成两部分：一部分与施加的应变同相（弹性模量——类似固体的特性）（对于分别以商品名“SURLYN 9520”、“SURLYN 8660”、“SURLYN 1857”、和“SURLYN 1702”得自特拉华州威尔明顿杜邦公司的乙烯-甲基丙烯酸离聚物，分别参见线 1、4、7 和 10）；并且另一部分与施加的应变异相（粘性模量——类似液体的特性）（对于乙烯-甲基丙烯酸离聚物“SURLYN 9520”、“SURLYN 8660”、“SURLYN 1857”、和“SURLYN1702”，分别参见线 2、5、8、和 11）。将这两个模量相同时的温度（交叉温度）定义为软化点，该点（参见点 3、6、9、和 12）表示下述温度：在该温度之上树脂的性质开始主要类似于液体。所选的乙烯-甲基丙烯酸离聚物（“SURLYN 9520”、“SURLYN 8660”、“SURLYN1857”、和“SURLYN 1702”）的软化点分别测定为 116℃、96℃、121℃、和 92℃。

[0049] 水解稳定性测试

[0050] 将 0.5 克纤维置于 12ml 的小瓶中，其中具有 10 克的去离子水。将小瓶进行氮喷，利用橡胶膜密封，并且设置在 145℃ 的高压釜中 4 小时。将纤维在 100x 下进行光学显微检查。如果纤维的至少 50 体积%或者构成纤维的第一或第二聚合物中的一种的至少 50 体积%溶解并且 / 或者分解，则认为它们未能通过该测试。

[0051] 烃类稳定性测试

[0052] 将 0.5 克纤维置于 25ml 的煤油中（试剂级，沸点为 175-320℃，可得自威斯康星州密尔沃基的美国西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich)），并且在氮气下加热至 145℃ 持续 4 小时。24 小时之后，煤油冷却，并且利用 100x 的光学显微镜来检查材料。如果纤维的至少 50 体积% 或者构成纤维的第一或第二聚合物中的一种的至少 50 体积% 溶解并且 / 或者分解，则认为它们未能通过该测试。

[0053] 纤维的制备

[0054] 用于纤维的芯材料为尼龙 6（以商品名“ULTRAMID B27 E01”得自新泽西州 Florham Park 的巴斯夫北美公司）。外皮材料为 80 重量% 的乙烯 - 甲基丙烯酸离聚物（以商品名“SURLYN 1702”得自特拉华州威尔明顿的杜邦公司）与 20 重量% 的尼龙 6（“ULTRAMID B27 E01”）的共混物。

[0055] 按美国专利 No. 4, 406, 850 (Hills) 的实例 1 中所述将这些材料成型为皮芯型双组分纤维，不同的是 (a) 模头被加热至 270℃；(b) 挤出模头具有 18 排孔，其中每排具有 36 个孔，使得一共为 648 个孔；模头的横向长度为 264.2mm (10.4 英寸)；(c) 孔的直径为 1.02mm (0.040 英寸) 并且 L/D 比为 6.0；(d) 聚合物流速为 1.0 克 / 孔 / 分钟；(e) 通过在朝下延伸约 64 厘米的模头的任一侧上以 1.42 标准立方米 / 分钟 (100 千帕的压强以及 0.0℃) 排放 15℃ 的空气来冷却纤维；(f) 调整纺丝速度以产生 21 微米的细丝平均直径；以及 (g) 调整聚合物流的速率以产生皮和芯均为 50 质量% 流的纤维。

[0056] 实例 1

[0057] 将 0.25 克松散纤维加载到抽空的 13mm 的 KBr 粒料模头（得自新泽西州加菲尔德的国际晶体实验室）中。将 KBr 模头加载到两个 31 厘米 (12 英寸) 的按压板（型号 2699，由印第安纳州沃巴什的 Carver Press 制造）之间并且施加 17.2MPa (2500psi) 的压力，产生了如图 3 所示的各单独聚集体。图 3 所示的压缩聚集体（即，实例 1 聚集体）的最长尺寸为约 15mm。

[0058] 利用“不受限的堆积密度测试”进行测定，这些聚集体的不受限的堆积密度为 0.21g/cm³。根据聚集体解离测试来测定实例 1 聚集体的解离性。85 体积% 解离的时间为 51 秒。

[0059] 实例 2

[0060] 通过将 1.5 克固体 PVP（以商品名“PLASDONE K-90”得自新泽西州韦恩的 ISP 公司）溶于 150 克去离子水中，制备 1 重量% 的聚乙烯基吡咯烷酮（“PVP”）溶液。将 40 克松散纤维加载到食品处理器（Hamilton Beach 型号 70590，由北卡罗来纳州华盛顿的 Hamilton Beach 公司制造）中。将食品处理器上的刻度盘调至“混合”并且当纤维旋转时将 41.5 克 1% 的 PVP 溶液缓慢地喷到纤维上。混合时间为 2 分钟。更具体地讲，将溶液施加到纤维上的方式为将手触动式喷雾瓶设置在处理器的喉部并且使液体流指向滚转的纤维。在混合过程的第一个 30 秒期间添加溶液。

[0061] 将潮湿纤维倾倒入 3.8 升 (1 加仑) 的玻璃广口瓶中并且将该广口瓶设置在长辊滚轧机（型号 801CVM，由俄亥俄州的东巴勒斯坦的美国 Stoneware 公司制造）上。将辊上的刻度盘设为 75%，从而导致 4.9 转 / 分钟的滚转速率。当纤维滚转时，将 44.8 克 1% 的 PVP 溶液间断地喷到纤维上。滚转时间为 20 分钟。更具体地讲，将溶液施加到纤维上的方

式为将手触动式喷雾瓶设置在玻璃广口瓶的开口处并且使液体流指向滚转的纤维。在滚转过程的第一个 3 分钟内添加溶液。将所得的潮湿、滚转的聚集体布置在设为 60°C 的常规鼓风烘箱中 4 小时,从而产生了图 4 中所示的聚集体(即,实例 2 聚集体)。实例 2 聚集体中的最长尺寸在 10-20mm 的范围内。

[0062] 利用“不受限的堆积密度测试”进行测定,实例 2 聚集体的不受限的堆积密度为 0.098g/cm³。根据聚集体解离测试来测定实例 2 聚集体的解离性。85 体积%解离的时间为 249 秒。

[0063] 实例 3

[0064] 按照实例 2 中所述来制备实例 3 聚集体,不同的是使用蒸馏水代替 1% 的 PVP 溶液。如图 5 所示的实例 3 聚集体的最长尺寸在 10-20mm 的范围内。

[0065] 利用“不受限的堆积密度测试”进行测定,实例 3 聚集体的不受限的堆积密度为 0.098g/cm³。松散纤维的不受限的堆积密度为 0.042g/cm³。根据聚集体解离测试来测定实例 3 聚集体的解离性。85 体积%解离的时间为 90 秒。

[0066] 将实例 1-3 纤维中的每一种的样品短切至约 6cm 的长度并且利用烃类稳定性测试和水解稳定性测试中的每一种进行测定。所有的样品均通过了这两个测试。

[0067] 不熔型纤维测试

[0068] 将纤维切成分离的 6mm 长度,并且形成联锁纤维的平坦簇。另外,测量剖切以及分离纤维的一部分的直径。测量 20 个纤维的直径,并且记录中值。

[0069] 将纤维簇在选定测试温度下的常规排气式对流烘箱中加热 5 分钟。选择 20 个单独的分纤维,测量纤维截面的直径并且记录中值。如果在加热之后,纤维直径的变化小于 20%,那么该纤维被指定为“不熔型”的。

[0070] 利用不熔型纤维测试来评价下述纤维:该纤维具有与实例 1-3 相同的外皮但具有与实例 1-3 不同的尼龙芯(该纤维可以商品名“ZYTELRESIN 101NC010”得自杜邦公司),其中选定的测试温度为 150°C。在进行该测试之后,纤维直径的变化小于 10%。

[0071] 相似地,利用不熔型纤维测试来评价(对照性)共-PET/PET 聚酯粘结剂纤维(以商品名“KOSA T-255”得自北卡罗来纳州索尔兹伯的 KoSa 公司;具有 50 重量%的芯以及 50 重量%的外皮的 3 旦尼尔的皮芯型纤维),其中选定的测试温度为 120°C。纤维直径从加热之前的 20 微米变化到因加热而导致的 14 微米。

[0072] 在不脱离本发明的范围和精神的前提下,对本发明的各种修改和更改对于本领域技术人员将是显而易见的。应该理解,本发明不限于以上提供的示例性实施例和实例,上述实例和实施例仅以举例的方式提出,而且本发明的范围仅受以下所附的权利要求书的限制。

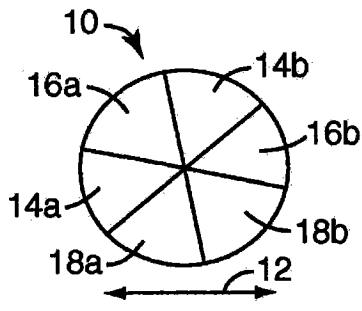


图 1A

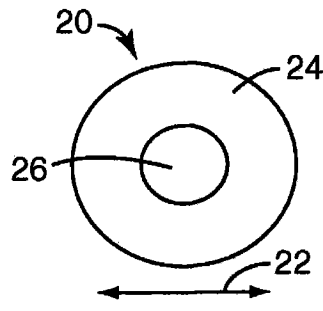


图 1B

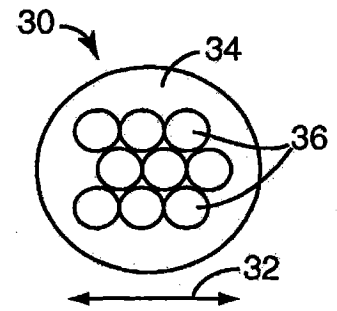


图 1C

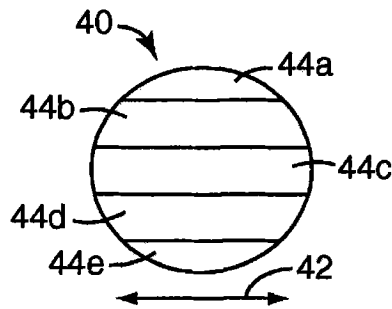


图 1D

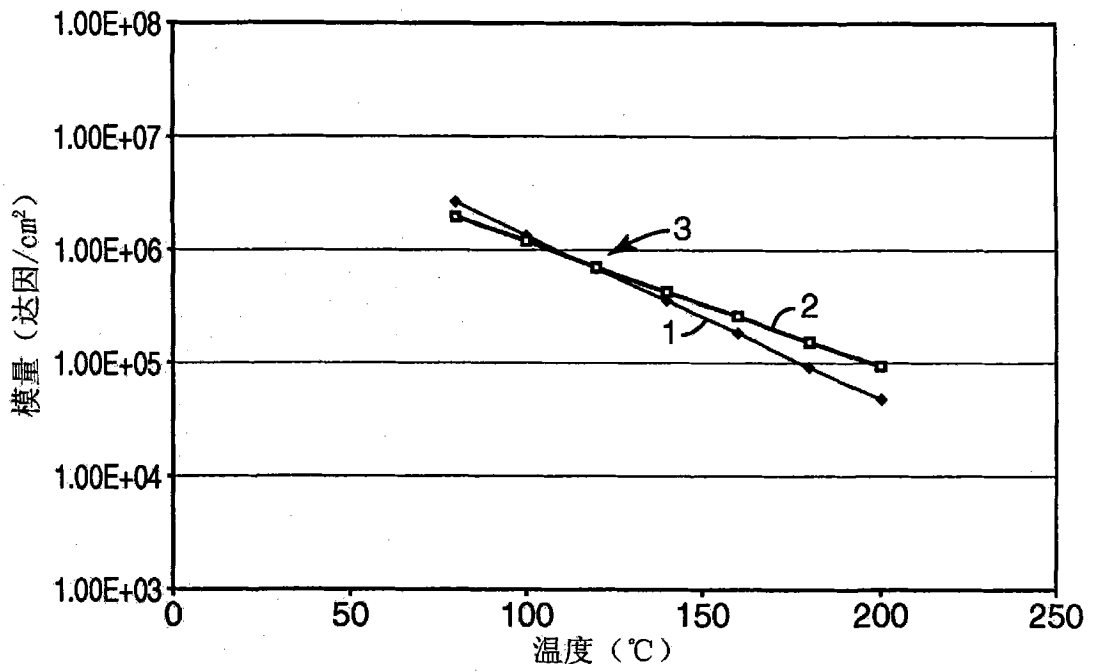


图 2A

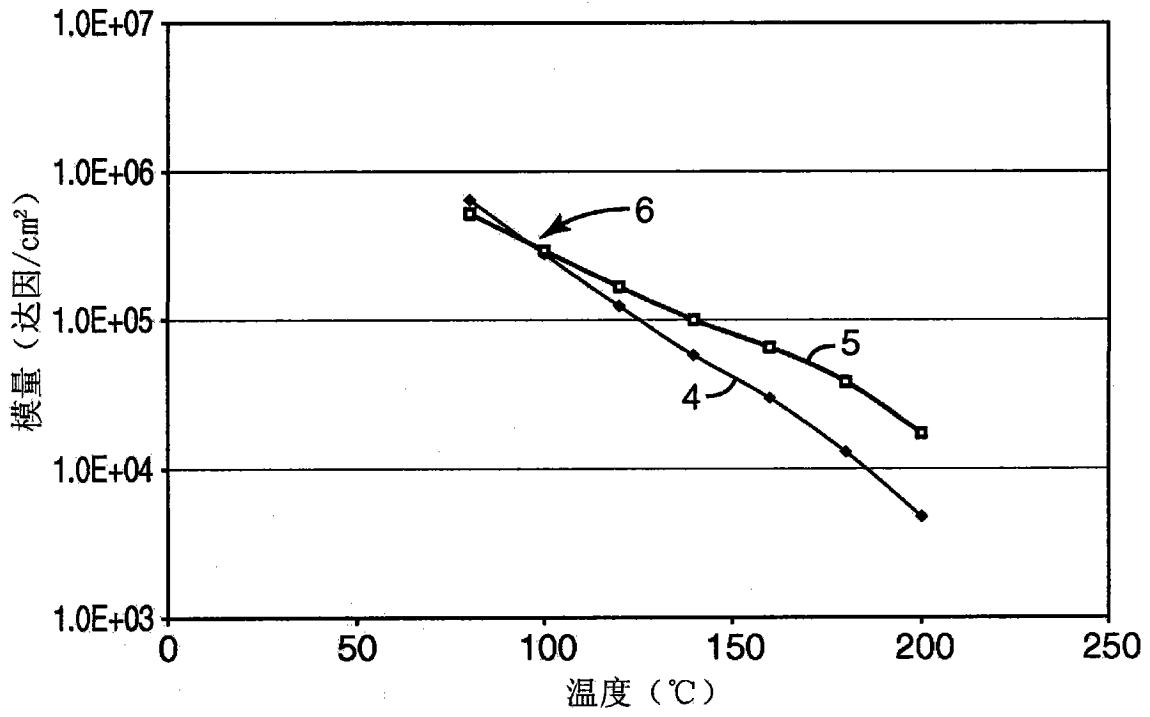


图 2B

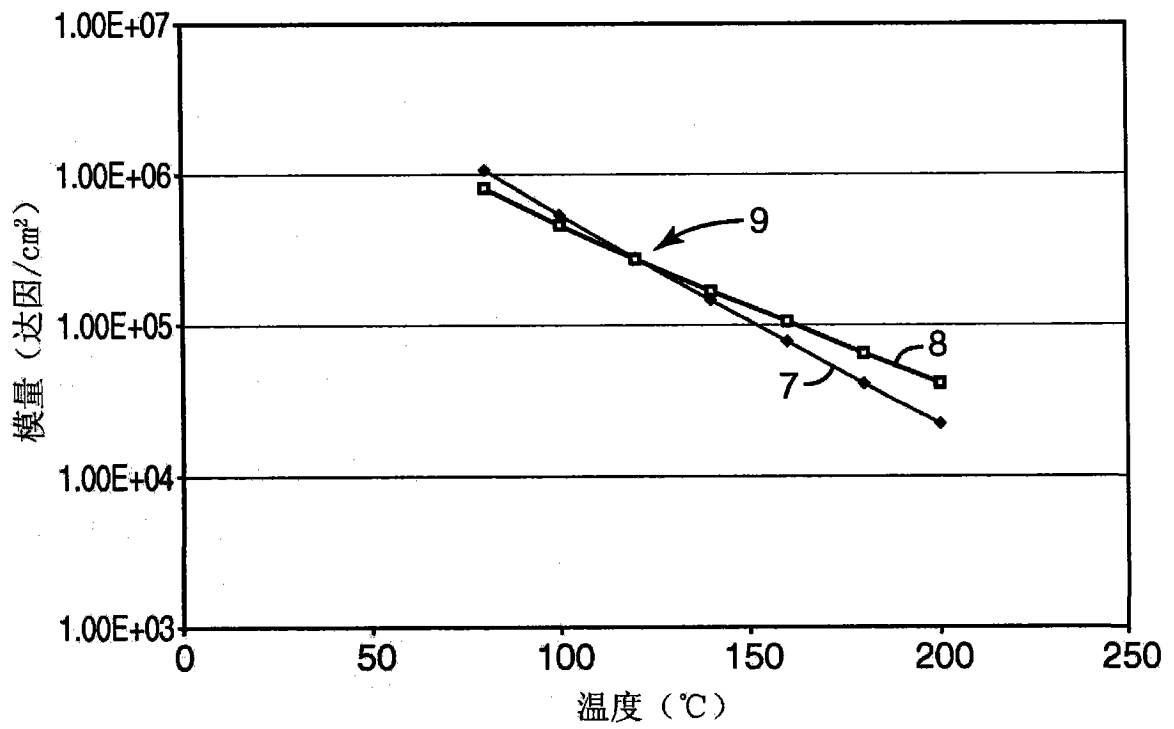


图 2C

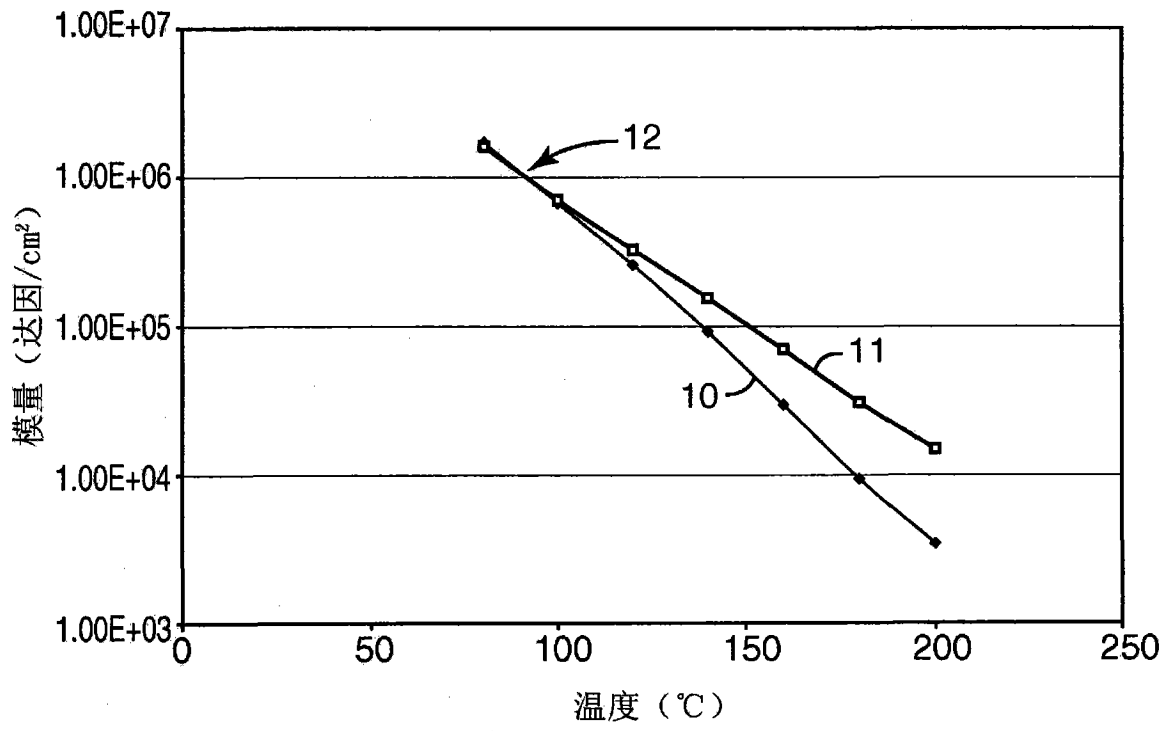


图 2D

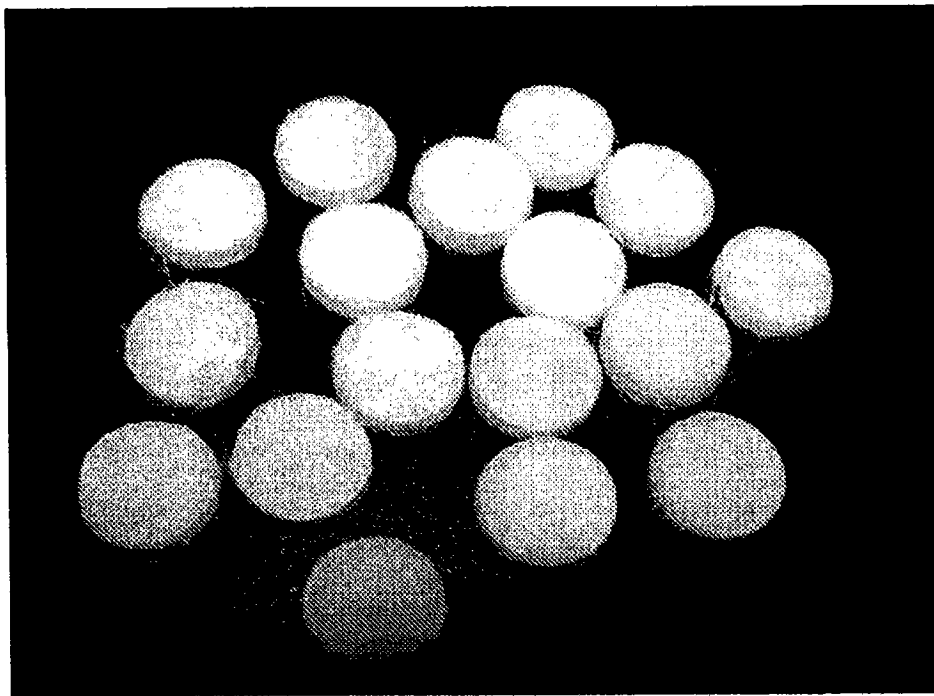


图 3

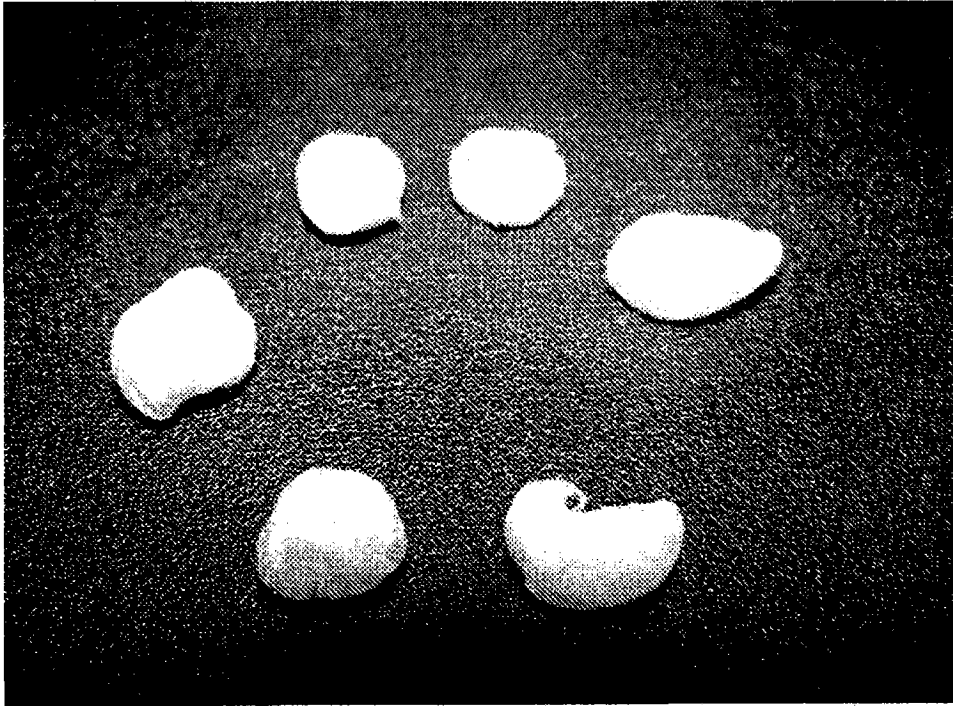


图 4

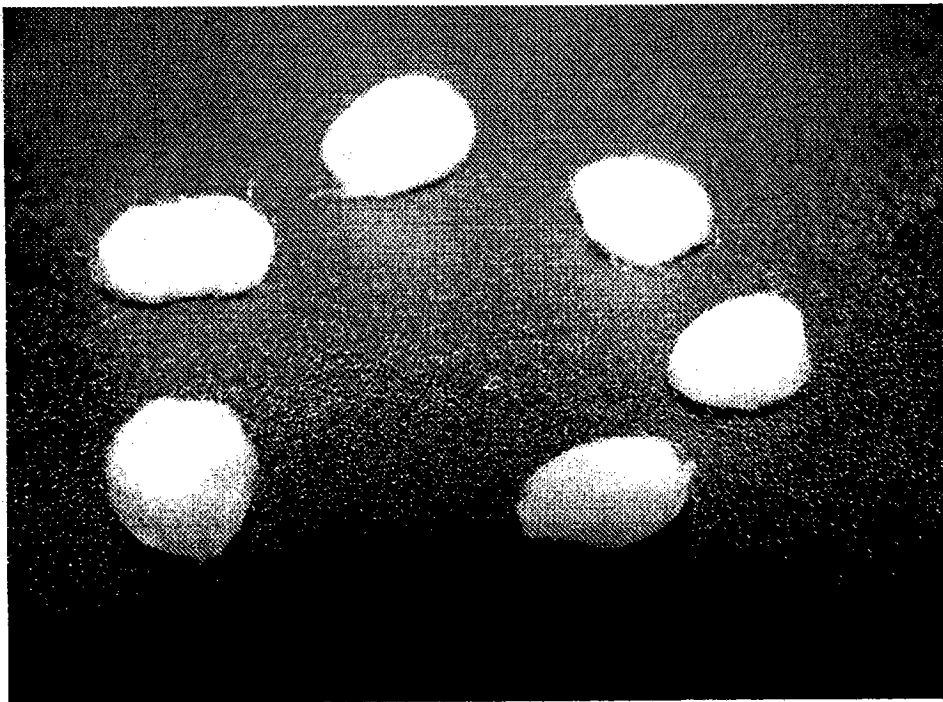


图 5