

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **019936**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2014.07.30**

(21) Номер заявки  
**200971006**

(22) Дата подачи заявки  
**2008.04.23**

(51) Int. Cl. **C09K 3/00** (2006.01)  
**E21B 33/13** (2006.01)  
**E21B 43/27** (2006.01)

---

(54) **СПОСОБ ОБРАБОТКИ ЗЕМНЫХ ПОРОД ПУТЕМ ОБРАЗОВАНИЯ ЭЛАСТОМЕРНОГО ГЕЛЯ (ВАРИАНТЫ)**

---

(31) **60/914,604; 60/942,346**

(32) **2007.04.27; 2007.06.06**

(33) **US**

(43) **2010.04.30**

(86) **PCT/US2008/061272**

(87) **WO 2008/134359 2008.11.06**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**Эм-Ай ЭлЭлСи (US)**

(72) Изобретатель:  
**Боллард Дэвид Энтони (GB)**

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

(56) **US-4410667**  
**US-B2-7183354**  
**US-A-5986033**

---

(57) Описан способ обработки земных пород, который включает ввод в земную породу по меньшей мере одного блокированного изоцианата в жидкой фазе; ввод в земную породу по меньшей мере одного соединения с активным водородом и контактирование блокированного изоцианата и соединения с активным водородом для образования эластомерного геля.

**019936**

**B1**

**019936**  
**B1**

Изобретение относится в целом к эластомерным композициям, применяемым в скважинах.

#### **Состояние области техники**

Потеря циркуляции является проблемой, регулярно возникающей при бурении, характеризующейся потерей бурового раствора в скважинные породы, которые являются трещиноватыми, высокопроницаемыми, пористыми, кавернозными или обыкновенными. Эти земные породы могут включать среди прочего сланец, пески, гравий, ракушечник, рифовые отложения, известняк, доломит и мел. Другие проблемы, с которыми сталкиваются при бурении и добыче нефти и газа, включают прихват труб, обрушение скважины, потерю контроля над скважиной и потерю или падение уровня добычи.

Индукцированные потери бурового раствора могут также происходить, когда масса бурового раствора, требуемая для управления скважиной и поддержания стабильного ствола скважины, превышает сопротивление пласта растрескиванию. Особо сложная ситуация возникает в истощенных пластах, в которых падение давления в порах ослабляет несущие углеводороды скальные породы, но близлежащие или внутрислойные скальные породы с низкой проницаемостью, такие как сланцы, сохраняют свое давление в порах. Это может сделать бурение некоторых истощенных зон невозможным, так как масса бурового раствора, требуемая для поддержки сланцев, превышает сопротивление растрескиванию песков или осадочных пород.

Возникают другие ситуации, в которых может быть благоприятна изоляция определенных зон в пласте. Например, одним способом повышения продуктивности скважины является перфорация скважины в ряде различных мест или в одной и той же зоне, несущей углеводороды, или в разных несущих углеводороды зонах, тем самым увеличивают поток углеводородов в скважине.

Проблема, связанная с добычей из скважины, таким образом относится к регулированию потока жидкостей из скважины и к контролю пласта. Например, в скважине, ведущей добычу из ряда отдельных зон (или из отводов в многоотводной скважине), в которой одна зона имеет более высокое давление, чем другая зона, зона с более высоким давлением может изливаться в зону с более низким давлением, а не на поверхность. Подобным образом в горизонтальной скважине, которая проходит через одну зону, перфорации вблизи устья буровой скважины, т.е. вблизи поверхности, могут начать продуцировать воду раньше перфораций, близких к подошве скважины. Продуцирование воды вблизи устья скважины снижает общую продуктивность скважины.

Во время процесса бурения буровые растворы циркулируют в скважине для удаления скальной породы из скважины как агенты доставки для борьбы с различными описанными выше проблемами. Составы буровых растворов могут быть составами на водной или на масляной основе (включающей минеральное масло, биологические, дизельное или синтетические масла) и могут включать утяжелители, сурфактанты, расклинивающие наполнители и гели. В попытках устранить эти и другие проблемы были применены сшиваемые или абсорбирующиеся полимеры, тампоны из материала для борьбы с потерями (LCM) и закачки цемента под давлением. Было найдено, в частности, что гели применимы при предотвращении потери бурового раствора, стабилизации и упрочнении ствола скважины и обработок для локализации зон и перекрытия воды.

В попытках устранить эти и другие проблемы были применены сшиваемые или абсорбирующиеся полимеры, тампоны из материала для борьбы с потерями (LCM) и закачки цемента под давлением, каждый из которых может включать такие материалы, как лигнины и лигносульфонаты, а также лигниновый и лигносульфонатный гель.

Во многих скважинах используют буровые растворы и на основе воды, и на основе масла. Ранее в процессе бурения использовали главным образом буровые растворы на основе воды. Позднее их заменили буровые растворы на основе масла, так как скважины стали глубже и был достигнут предел использования бурительных растворов на основе воды вследствие таких ограничений, как смазывающая способность и стабилизация ствола скважины. В большинстве гелей применяют совместимые с водой гелеобразующие и сшивающие агенты, примеры которых приведены в патентной заявке США 20060011343 и патентах США 7008908 и 6165947, которые используют в случае применения бурительных растворов на основе воды. Имеется, однако, недостаток количества способов использования неводных гелей, которые совместимы с бурительными растворами на масляной основе.

Таким образом, имеется сохраняющаяся потребность в разработке гелей для скважинных применений, которые являются относительно безопасными экологически и которые могут быть образованы так, чтобы быть совместимыми с бурительными растворами на нефтяной основе.

#### **Сущность изобретения**

В одном аспекте раскрытые здесь осуществления относятся к способу обработки земных пород, включающему ввод в земную породу по меньшей мере одного заблокированного изоцианата в жидкой фазе, где по меньшей мере один заблокированный изоцианат является продуктом взаимодействия между изоцианатом и блокирующим агентом, где изоцианат выбран из изоцианатов, полиизоцианатов и изоцианатных преполномеров, где блокирующий агент выбран из спиртов, простых эфиров, фенолов, малонатных сложных эфиров, метиленов, ацетоацетатных сложных эфиров, лактамов, оксимов, мочевины, бисульфитов, меркаптанов, триазолов, пирразолов, вторичных аминов, малоновых сложных эфиров, сложных эфиров ацетилуксусной кислоты, сложных эфиров гликолевой кислоты, амидов кислот, ароматиче-

ских аминов, имидов, диарильных соединений, имидазолов, сложных эфиров карбаминовой кислоты или сульфитов; ввод в земную породу по меньшей мере одного соединения с активным водородом, где по меньшей мере одно соединение с активным водородом выбрано из полиамина и полиспирта; разблокирование по меньшей мере одного блокированного изоцианата с образованием изоцианата и контактирование изоцианата и соединения с активным водородом для образования эластомерного геля. В другом аспекте раскрытые здесь осуществления относятся к способу обработки земных пород, включающему ввод в земную породу по меньшей мере одного блокированного изоцианата в жидкой фазе, где по меньшей мере один блокированный изоцианат является продуктом взаимодействия между изоцианатом и блокирующим агентом, где изоцианат выбран из изоцианатов, полиизоцианатов и изоцианатных преполимеров, где блокирующий агент выбран из спиртов, простых эфиров, фенолов, малонатных сложных эфиров, метиленов, ацетоацетатных сложных эфиров, лактамов, оксимов, мочевины, бисульфитов, меркаптанов, триазолов, пирразолов, вторичных аминов, малоновых сложных эфиров, сложных эфиров ацетилуксусной кислоты, сложных эфиров гликолевой кислоты, амидов кислот, ароматических аминов, имидов, диарильных соединений, имидазолов, сложных эфиров карбаминовой кислоты или сульфитов; ввод в земную породу по меньшей мере одного амина; разблокирование по меньшей мере одного блокированного изоцианата с образованием изоцианата и контактирование изоцианата и амина для образования эластомерного геля.

В еще одном аспекте раскрытые здесь осуществления относятся к способу обработки земных пород, включающему ввод в земную породу по меньшей мере одного блокированного изоцианата, имеющего, по меньшей мере, диизоцианатную функциональную группу, где по меньшей мере один блокированный изоцианат является продуктом взаимодействия между изоцианатом и блокирующим агентом, где изоцианат выбран из изоцианатов, полиизоцианатов и изоцианатных преполимеров, где блокирующий агент выбран из спиртов, простых эфиров, фенолов, малонатных сложных эфиров, метиленов, ацетоацетатных сложных эфиров, лактамов, оксимов, мочевины, бисульфитов, меркаптанов, триазолов, пирразолов, вторичных аминов, малоновых сложных эфиров, сложных эфиров ацетилуксусной кислоты, сложных эфиров гликолевой кислоты, амидов кислот, ароматических аминов, имидов, диарильных соединений, имидазолов, сложных эфиров карбаминовой кислоты или сульфитов; ввод в земную породу по меньшей мере одного соединения с активным водородом, где по меньшей мере одно соединение с активным водородом выбрано из полиамина и полиспирта; разблокирование по меньшей мере одного блокированного изоцианата с образованием изоцианата; ввод в земную породу по меньшей мере одного катализатора образования изоцианурата и контактирование по меньшей мере одного изоцианата соединения с активным водородом и катализатора образования изоцианурата для образования геля.

Другие аспекты и преимущества изобретения будут ясны из следующего описания и прилагаемой формулы изобретения.

### **Подробное описание изобретения**

Варианты воплощения, раскрытые здесь, относятся к использованию эластомерных гелей в скважинных применениях. Другие осуществления изобретения относятся к способам приготовления эластомерных гелей. В следующем описании представлены многочисленные детали для того, чтобы обеспечить понимание настоящего изобретения. Однако специалистам должно быть понятно, что настоящее изобретение может быть осуществлено на практике без этих деталей и что могут быть возможны многочисленные вариации или модификации описанного осуществления.

В одном аспекте раскрытое здесь осуществление относится к способу обработки земных пород. Способ может включать ввод блокированного изоцианата и соединения с активным водородом в земную породу и предоставление реагирующим компонентам возможности образовать в скважине эластомерный гель. Дополнительно реагенты могут, необязательно, контактировать с катализатором, чтобы образовать гель. В других аспектах раскрытые здесь осуществления относятся к способам приготовления таких гелей и к применениям, в которых могут быть использованы раскрытые здесь гели.

Эластомерные гели.

Гель представляет собой коллоидную систему, в которой растянутая пористая сетчатая система взаимодействующих молекул охватывает объем жидкой среды. Хотя на вес кажется, что гели являются твердыми желеобразными материалами, гели являются по большей части жидкими.

Эластомерные гели по настоящему изобретению могут использоваться в скважинных применениях в качестве компонента бурильного раствора и могут быть предварительно образованы и закачаны в скважину. Альтернативно реагенты или компоненты могут быть одновременно или последовательно введены в скважину, образуя гель *in situ*. Например, жидкие компоненты можно закачать в скважину, которая пересекает слабо сцементированный пласт, и позволить им отвердиться, образуя посредством этого полимерную сетчатую структуру, которая стабилизирует пласт и скважину в целом. Специалисту должно быть ясно, что в зависимости от конкретного применения предшественники геля могут быть выбраны так, чтобы гель мог быть неводным, водным или образованным из водной эмульсии.

Эластомеры представляют собой аморфные полимеры, существующие выше своей температуры стеклования, так что значительное сегментарное движение является возможным. Таким образом при температурах окружающей среды они являются относительно мягкими и деформируемыми. Такие свой-

ства порождены структурой композиций, длинными полимерными цепями, сшитыми во время отверждения. Эластичность происходит от способности длинных цепей менять свою конфигурацию, чтобы распределить приложенное усилие, в то время как ковалентные сшивки гарантируют, что эластомер вернется к своей первоначальной конфигурации, когда усилие будет снято.

Имеются многочисленные типы эластомерных композиций. Некоторые типы эластомеров из числа различных композиций могут быть образованы реакцией изоцианатной группы с соединением, содержащим активный водород. Как известно в данной области, термин "соединение с активным водородом" относится к соединению, которое будет отдавать или передавать атом водорода другому веществу. Реакция между изоцианатом и соединением с активным водородом протекает путем атаки электрофильного атома углерода изоцианата нуклеофильным центром, содержащим активный водород, и присоединения активного атома водорода к атому азота изоцианата, как показано ниже в уравнении 1



В число типов эластомеров, которые являются продуктами реакции изоцианатов, входят полиуретаны и полимочевины.

Полиуретаны обычно получают реакцией полиприсоединения полиизоцианата и полиспирта (полиола). Полиизоцианат является молекулой, содержащей две или несколько изоцианатных функциональных группы,  $\text{R}-(\text{N}=\text{C}=\text{O})_{n \geq 2}$ , и полиол является молекулой, имеющей две или несколько гидроксильных функциональных группы,  $\text{R}'-(\text{OH})_{n \geq 2}$ . Продуктом реакции является полимер, содержащий уретановое звено  $-\text{RNHCOOR}'-$ , образованное реакцией между изоцианатной группой и гидроксильной группой.

Полимочевины получают реакцией полиприсоединения полиизоцианата и полиамина. Как заявлено выше, полиизоцианат является молекулой, содержащей две или несколько изоцианатных функциональных группы,  $\text{R}-(\text{N}=\text{C}=\text{O})_{n \geq 2}$ , тогда как полиамин является молекулой, имеющей две или несколько аминных функциональных группы,  $\text{R}'-(\text{NH}_2)_{n \geq 2}$ . Продуктом реакции является полимер, содержащий звено мочевины  $-\text{RNHCNHR}'-$ , образованное реакцией между изоцианатной группой и аминной группой.

Таким образом, в некоторых вариантах воплощения гели образуются из изоцианатов, которые реагируют с соединениями с активным водородом, чтобы образовать эластомерную желатинообразную структуру. Дополнительно в некоторых вариантах воплощения образующиеся гели могут представлять собой множество эластомерных композиций, имеющих желатинообразную структуру, образованных в скважине. Далее могут быть, необязательно, введены катализаторы, ускорители и/или замедлители, чтобы вызвать или улучшить образование геля. Кроме того, могут быть добавлены добавки, такие как стабилизаторы, пластификаторы, промоторы адгезии и наполнители, чтобы улучшить или приспособить к применению свойства геля.

#### Изоцианаты.

Изоцианаты, используемые в раскрытых здесь вариантах воплощения, могут включать изоцианаты, полиизоцианаты и изоцианатные преполимеры. Подходящие полиизоцианаты включают любые из известных алифатических, алициклических, циклоалифатических, арилифатических и ароматических ди- и/или полиизоцианатов. Включающими в себя эти изоцианаты являются варианты, среди прочих, такие как уретдионы, биуреты, аллофанаты, изоцианураты, карбодиимиды и карбаматы.

Алифатические полиизоцианаты могут включать гексаметилендиизоцианат, триметилгексаметилендиизоцианат, димерную диизоцианаткислоту, лизиндиизоцианат и т.п., аддукты типа биурета и аддукты с изоциануратным кольцом этих полиизоцианатов. Алициклические диизоцианаты могут включать изофорондиизоцианат, 4,4'-метилен-бис(циклогексилизоцианат), метилциклогексан-2,4- или -2,6-диизоцианат, 1,3- или 1,4-ди(изоцианатометил)циклогексан, 1,4-циклогександиизоцианат, 1,3-циклопентандиизоцианат, 1,2-циклогександиизоцианат и т.п., и аддукты типа биурета, и аддукты с изоциануратным кольцом этих полиизоцианатов. Ароматические диизоцианатные соединения могут включать ксиллендиизоцианат, метаксиллендиизоцианат, тетраметилксиллендиизоцианат, толилендиизоцианат, 4,4'-дифенилметандиизоцианат, 1,5-нафталинизоцианат, 1,4-нафталиндиизоцианат, 4,4'-толуидиндиизоцианат, 4,4'-дифенилэфирдиизоцианат, м- или п-фенилендиизоцианат, 4,4'-бифенилендиизоцианат, 3,3'-диметил-4,4'-бифенилендиизоцианат, бис(4-изоцианатофенил)сульфон, изопропилиден-бис(4-фенил-изоцианат) и т.п., и аддукты типа биурета и аддукты с изоциануратным кольцом этих полиизоцианатов. Полиизоцианаты, имеющие три или более изоцианатные группы на молекулу, могут включать, например, трифенилметан-4,4',4''-триизоцианат, 1,3,5-триизоцианатобензол, 2,4,6-триизоцианатотолуол, 4,4'-диметилдифенилметан-2,2',5,5'-тетраизоцианат и т.п., и аддукты типа биурета и аддукты с изоциануратным кольцом этих полиизоцианатов. Дополнительно изоцианатные соединения, используемые здесь, могут включать аддукты уретанации, образованные реакцией гидроксильных групп полиолов, таких как этиленгликоль, пропиленгликоль, 1,4-бутиленгликоль, диметилпропионовая кислота, полиалкиленгликоль, триметилпропан, гексантриол, и подобное с полиизоцианатными соединениями, и аддукты типа биурета и аддукты с изоциануратным кольцом этих полиизоцианатов.

Другие изоцианатные соединения могут включать тетраметилендиизоцианат, толуолдиизоцианат, гидрированный дифениленметандиизоцианат, гидрированный ксилилендиизоцианат и тримеры этих изоцианатных соединений; соединения, содержащие концевую изоцианатную группу, полученные реакцией вышеупомянутого изоцианатного соединения в избыточном количестве и низкомолекулярных соединений с активным водородом (например, этиленгликоля, пропиленгликоля, триметилпропана, глицерина, сорбитола, этилендиамина, моноэтаноламина, диэтаноламина, триэтаноламина, и т.д.) или высокомолекулярных соединений с активным водородом, таких как полиэфирспирты сложных эфиров, полиэфирспирты простых эфиров, полиамиды и т.п. могут быть использованы в раскрытых здесь осуществлениях.

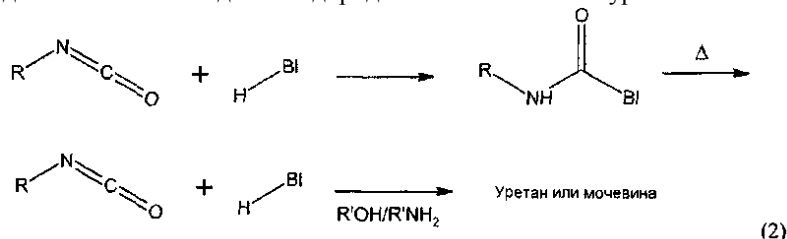
Другие используемые полиизоцианаты включают, но не ограничиваются этим, 1,2-этилендиизоцианат, 2,2,4- и 2,4,4-триметил-1,6-гексаметилендиизоцианат, 1,12-додекандиизоцианат, омега-омегадиизоцианатодипропиловый эфир, циклобутан-1,3-диизоцианат, циклогексан-1,3- и -1,4-диизоцианат, 2,4- и 2,6-диизоцианато-1-метилциклогексан, 3-изоцианатометил-3,5,5-триметилциклогексидиизоцианат ("изофорондиизоцианат"), 2,5- и 3,5-бис(изоцианатометил)-8-метил-1,4-метанодекагидрофталин, 1,5-, 2,5-, 1,6- и 2,6-бис(изоцианатометил)-4,7-метаногексагидроиндан, 1,5-, 2,5-, 1,6- и 2,6-бис(изоцианато)-4,7-метаногексагидроиндан, дициклогексил-2,4'- и 4,4'-диизоцианат, омега-омегадиизоцианато-1,4-диэтилбензол, 1,3- и 1,4-фенилендиизоцианат, 4,4'-диизоцианатодифенил, 4,4'-диизоцианато-3,3'-дихлордифенил, 4,4'-диизоцианато-3,3'-метоксидифенил, 4,4'-диизоцианато-3,3'-дифенил-дифенил, нафталин-1,5-диизоцианат, N,N'-(4,4'-диметил-3,3'-диизоцианатодифенил)уретдион, 2,4,4'-триизоцианатодифениловый эфир, 4,4',4''-триизоцианатотрифенилметан и трис(4-изоцианатофенил)тиофосфат.

Другие подходящие полиизоцианаты могут включать 1,8-окта-метилендиизоцианат, 1,11-ундеканметилендиизоцианат, 1,12-додекаметилендиизоцианат, 1-изоцианато-3-изоцианатометил-3,5,5-триметилциклогексан, 1-изоцианато-1-метил-4(3)-изоцианатометилциклогексан, 1-изоцианато-2-изоцианатометилциклопентан, (4,4'- и/или 2,4'-)диизоцианатодидициклогексилметан, бис(4-изоцианато-3-метилциклогексил)метан, а,а,а',а'-тетраметил-1,3- и/или -1,4-ксилилендиизоцианат, 1,3- и/или 1,4-гексагидроксилилендиизоцианат, 2,4- и/или 2,6-гексагидротолуолдиизоцианат, 2,4- и/или 2,6-толуолдиизоцианат, 4,4'- и/или 2,4'-дифенилметандиизоцианат, н-изопропенилдиметилбензидиизоцианат, любой содержащий двойную связь изоцианат и любые их производные, имеющие уретановые, изоциануратные, аллофанатные, биуретные, уретдионовые и/или иминооксадиазиндионовые группы.

Полиизоцианаты могут также включать алифатические соединения, такие как триметилен-, пентаметилен-, 1,2-пропилен-, 1,2-бутилен-, 2,3-бутилен-, 1,3-бутилен-, этилиден- и бутилиден-диизоцианаты, и замещенные ароматические соединения, такие как дианизидиндиизоцианат, диизоцианат 4,4'-дифенилового эфира и хлордифенилендиизоцианат.

Другие изоцианатные соединения описаны, например, в патентах США 6288176, 5559064, 4637956, 4870141, 4767829, 5108458, 4976833 и 7157527, в публикациях патентных заявок США 20050187314, 20070023288, 20070009750, 20060281854, 20060148391, 20060122357, 20040236021, 20020028932, 20030194635 и 20030004282, каждая из которых включена сюда ссылкой. Изоцианаты, образованные из поликарбаматов, описаны, например, в патенте США 5453536, включенном сюда настоящей ссылкой. Карбонатные изоцианаты описаны, например, в патенте США 4746754, включенном сюда настоящей ссылкой.

Однако для того чтобы предотвратить преждевременную реакцию со свободным водородом и, следовательно, загустевание или реакцию с любой водой, которая вероятно может присутствовать в стволе скважины, изоцианаты, закачиваемые в скважину для образования эластомерного геля, могут представлять собой блокированные изоцианаты. Многие реакции изоцианатов являются обратимыми, и этот феномен делает возможным получение блокированных изоцианатов, которые восстанавливают изоцианатную функцию при нагревании. Общая схема реакции блокирование-разблокирования изоцианатов и конечная реакция с соединением со свободным водородом показана ниже в уравнении 2



Блокированные изоцианаты обычно изготавливают, исходя из соединений, содержащих кислотный водород, таких как фенол, этилацетоацетат и ε-капролактан. Типичные температуры разблокирования находятся в интервале между 90 и 200°C в зависимости от структуры изоцианата и блокирующего агента. Например, ароматические изоцианаты обычно разблокируют при температурах более низких, чем те, которые требуются для разблокирования алифатических изоцианатов. Температура диссоциации понижается в соответствии со следующим порядком блокирующих агентов: спирты > лактамы > фенолы >

оксимы > пиразолы > соединения с активными метиленовыми группами. Такие продукты, как метилэтилцетоксим (МЕКО), диэтилмалонат (DEM) и 3,5-диметилпиразол (DMP) являются типичными блокирующими агентами, используемыми, например, Baxenden Chemicals Limited (Accrington, England). Температура разблокирования DMP находится между 110 и 120°C, температура плавления равна 106°C и температура кипения 218°C, и не возникают проблемы образования пленки на поверхности и улетучивания. Преполимеры Trixene могут включать изоцианаты, блокированные 3,5-диметилпиразолом (DMP), которые могут быть доступны в продаже от Baxenden Chemicals Limited.

Подходящие блокирующие изоцианат агенты могут включать, среди прочего, спирты, простые эфиры, фенолы, малонатные сложные эфиры, метилены, ацетоацетатные сложные эфиры, лактамы, оксимы и мочевины. Другие блокирующие агенты для изоцианатных групп включают такие соединения, как бисульфиты и фенолы, спирты, лактамы, оксимы и активные метиленовые соединения, содержащие каждое сульфоновую группу. В качестве блокирующих агентов могут быть использованы меркаптаны, триазолы, пиразолы, вторичные амины, а также малоновые эфиры и эфиры ацетилуксусной кислоты. Блокирующий агент может включать эфиры гликолевой кислоты, амиды кислот, ароматические амины, имиды, активные метиленовые соединения, мочевины, диарильные соединения, имидазолы, эфиры карбаминной кислоты или сульфиты.

Например, фенольный блокирующий агент может включать фенол, крезол, ксиленол, хлорфенол, этилфенол и т.п. Лактамный блокирующий агент может включать  $\gamma$ -пирролидон, лауринлактан,  $\epsilon$ -капролактан,  $\delta$ -валеролактан,  $\gamma$ -бутиролактан,  $\beta$ -пропиолактан и т.п. Метиленовый блокирующий агент может включать ацетоуксусный эфир, этилацетоацетат, ацетилацетон и т.п. Оксимный блокирующий агент может включать формамидоксим, ацетальдоксим, ацетоксим, метилэтилцетоксим, диацетилмоноксим, циклогексаноксим и т.п.; меркаптановый блокирующий агент, такой как бутилмеркаптан, гексилмеркаптан, трет-бутилмеркаптан, тиофенол, метилтиофенол, этилтиофенол и т.п. Амидокислотные блокирующие агенты могут включать амид уксусной кислоты, бензамид и т.п. Имидные блокирующие агенты могут включать сукцинимид, малеимид и т.п. Аминные блокирующие агенты могут включать ксилидин, анилин, бутиламин, дибутиламин, диизопропиламин, бензил-трет-бутиламин и т.п. Имидазольные блокирующие агенты могут включать имидазол, 2-этилимидазол и т.п. Иминные блокирующие агенты могут включать этиленимин, пропиленимин и т.п. Триазольные блокирующие агенты могут включать такие соединения, как 1,2,4-триазол, 1,2,3-бензотриазол, 1,2,3-толилтриазол и 4,5-дифенил-1,2,3-триазол.

Спиртовые блокирующие агенты могут включать метанол, этанол, пропанол, бутанол, амиловый спирт, монометиловый эфир этиленгликоля, моноэтиловый эфир этиленгликоля, монобутиловый эфир этиленгликоля, монометиловый эфир диэтиленгликоля, монометиловый эфир пропиленгликоля, бензиловый спирт, метилгликолат, бутилгликолат, диацетоновый спирт, метиллактат, этиллактат и т.п. Дополнительно любой подходящий алифатический, циклоалифатический или ароматический алкилмоносирт может быть использован в качестве блокирующего агента в соответствии с настоящим изобретением. Например, могут быть использованы алифатические спирты, такие как метиловый, этиловый, хлорэтиловый, пропиловый, бутиловый, амиловый, гексиловый, гептиловый, октиловый, нониловый, 3,3,5-триметилгексиловый, дециловый и лауриловый спирт и т.п. Подходящие циклоалифатические спирты включают, например, циклопентанол, циклогексанол и т.п., тогда как ароматический алкильные спирты включают фенолкарбинол, метилфенилкарбинол и т.п.

Примеры подходящих дикарбонилметановых блокирующих агентов включают эфиры малоновой кислоты, такие как диэтилмалонат, диметилмалонат, ди(изо)пропилмалонат, ди(изо)бутилмалонат, ди(изо)пентилмалонат, ди(изо)гексилмалонат, ди(изо)гептилмалонат, ди(изо)октилмалонат, ди(изо)нонилмалонат, ди(изо)децилмалонат, алкоксиалкилмалонаты, бензилметилмалонат, ди-трет-бутилмалонат, этил-трет-бутилмалонат, дибензилмалонат и ацетилацетаты, такие как метилацетоацетат, этилацетоацетат, пропилацетоацетат, бутилацетоацетат и алкоксиалкилацетоацетаты; цианацетаты, такие как этиловый эфир циануксусной кислоты; ацетилацетон; 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дион; метилтриметилсилилмалонат; этилтриметилсилилмалонат и бис(триметилсилил)малонат.

Могут быть использованы также эфиры малоновой или алкилмалоновой кислоты, происходящие от линейных алифатических, циклоалифатических и/или арилалкилалифатических спиртов. Такие эфиры могут быть получены алкоголизом, используя любой из упомянутых выше спиртов или любой моносирт с любым из имеющихся в продаже эфиров (например, диэтилмалоната). Например, диэтилмалонат может быть введен в реакцию с 2-этилгексанолом, чтобы получить бис(2-этилгексил)малонат.

Возможно также использовать смеси спиртов для получения соответствующих смешанных эфиров малоновой или алкилмалоновой кислоты. Подходящие эфиры алкилмалоновой кислоты включают диэтиловый эфир бутилмалоновой кислоты, диэтилэтилмалонат, диэтилбутилмалонат, диэтилизопропилмалонат, диэтилфенилмалонат, диэтил-н-пропилмалонат, диэтил-изопропилмалонат, диметилаллилмалонат, диэтилхлормалонат и диметилхлормалонат.

Другие блокирующие изоцианат агенты описаны, например, в патентах США 6288176, 5559064, 4637956, 4870141, 4767829, 5108458, 4976833 и 7157527, в публикациях патентных заявок США 20050187314, 20070023288, 20070009750, 20060281854, 20060148391, 20060122357, 20040236021,

20020028932, 20030194635 и 20030004282, каждая из которых включена сюда ссылкой. Далее рядовому специалисту должно быть ясно, что могут быть также использованы смеси вышеперечисленных блокирующих изоцианат агентов.

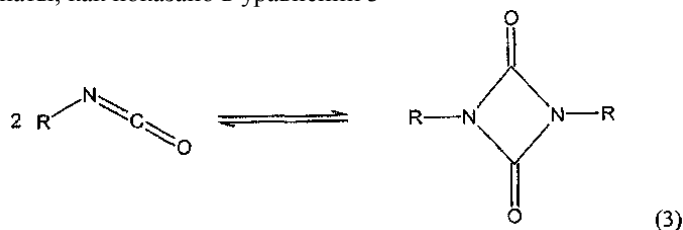
В некоторых осуществлениях блокированное полиизоцианатное соединение может включать, например, полиизоцианаты, имеющие по меньшей мере две свободных изоцианатных группы на молекулу, где изоцианатные группы блокированы вышеописанным блокирующим изоцианат агентом.

Блокированные изоцианаты могут быть получены реакцией одного из вышеупомянутых изоцианатных соединений и блокирующего агента обычным известным подходящим способом.

В других воплощениях блокированные изоцианаты, используемые в вариантах, раскрытых в настоящем описании, могут быть изоцианатами, в которых изоцианатные группы провзаимодействовали с блокирующим изоцианат соединением с тем, чтобы образующийся защищенный изоцианат был устойчивым к активным водородом при комнатной температуре, но реакционноспособным к активным водородом при повышенных температурах, таких как между около 65-200°C. Патент США, например, 4148772, который включен в настоящее описание в качестве ссылки, раскрывает взаимодействие между полиизоцианатом и защитным агентом, полностью или частично защищенных изоцианатов, и взаимодействие с использованием катализатора или без него.

Образовавшиеся блокированные полиизоцианатные соединения обычно являются стабильными при комнатной температуре. Когда их нагревают, например, до 70°C или выше в некоторых осуществлениях или до 120, 130, 140°C или выше в других осуществлениях, блокирующий агент диссоциирует, регенерируя свободные изоцианатные группы, которые могут легко реагировать с гидроксильными группами.

В качестве альтернативы внешнему или обычному блокирующему агенту изоцианаты по настоящему изобретению могут быть внутренне блокированными. Термин "внутренне блокированный", как он использован здесь, указывает, что имеются уретидионовые группы, которые разблокируются при определенных температурах, освобождая изоцианатные группы для целей сшивки. Димеры изоцианатов (называемые также уретидионами) могут быть получены димеризацией диизоцианатов в присутствии фосфиновых катализаторов. Димеризация является обратимым процессом, так что при слабом нагреве получают мономерные изоцианаты, как показано в уравнении 3



Соединения с активным водородом.

Как описано выше, соединения с активным водородом, такие как полиспирты и полиамины, могут реагировать с изоцианатом, таким как те, которые описаны здесь, чтобы образовать, соответственно, полиуретановый гель и полимочевинный гель.

Алифатические полиспирты, используемые при приготовлении полиуретановых гелей, могут иметь молекулярную массу от 62 до 2000 и включать, например, мономерные и полимерные полиспирты, имеющие две гидроксильные группы или более. Примеры мономерных полиспиртов включают этиленгликоль, пропиленгликоль, бутенгликоль, гексаметиленгликоль, циклогексаметилендиол, 1,1,1-триметилпропан, пентаэритритол и т.п. Примеры полимерных полиспиртов включают полиоксиалкиленовые полиспирты (т.е. диолы, триолы и тетролы), полиэфиры диолов, триолов и тетролов и органических дикарбоновых кислот и многоатомные спирты и полилактоны диолов, триолов и тетролов, имеющие молекулярную массу от 106 до примерно 2000. Другие примеры подходящих полиспиртов включают моноалканоаты глицерина (например, моностеараты глицерина), димеры жирных спиртов, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль, 1,4-диметилциклогексан, додекандиол, бисфенол А, гидрированный бисфенол А, 1,3-гександиол, 1,3-октандиол, 1,3-декандиол, 3-метил-1,5-пентандиол, 3,3-диметил-1,2-бутандиол, 2-метил-1,3-пентандиол, 2-метил-2,4-пентандиол, 3-гидроксиметил-4-гептандиол, 2-гидроксиметил-2,3-диметил-1-пентанол, глицерин, триметилолэтан, триметилолпропан, тримеризованные жирные спирты, изомерные гексантриолы, сорбитол, пентаэритритол, ди- и/или триметилолпропан, дипентаэритритол, диглицерин, 2,3-бутендиол, моноаллиловый эфир триметилолпропана, полиэфиры, содержащие фумаровую и/или малеиновую кислоту, спирты с длиной 4,8-бис(гидроксиметил)трицикло[5,2,0(2,6)]декановой цепью.

Подходящие гидроксифункциональные эфиры могут быть получены путем присоединения вышеупомянутых полиспиртов к ε-капролактону или реакции конденсации с ароматической или алифатической дикислотой. Эти полиспирты могут реагировать с любым из описанных выше изоцианатов.

Алифатические полиамины, используемые при получении полимочевин, могут иметь молекулярную массу от 60 до примерно 2000 и включать мономерные и полимерные первичные и вторичные алифатические амины, имеющие по меньшей мере две аминогруппы. Примеры включают алкилендиамины,

такие как этилендиамин, 1,2-диаминопропан, 1,3-диаминопропан, 2,5-диамино-2,5-диметилгексан, 1,11-диаминоундекан, 1,12-диаминододекан, пиперазин, а также другие алифатические полиамины, такие как полиэтиленимины (ПЭИ), которые являются полимерами этилендиамина и имеются в продаже под торговым названием Lupasol® от BASF (Германия). ПЭИ могут варьироваться по степени разветвления и поэтому могут варьироваться по степени сшивки. ПЭИ LUPASOL® могут быть структурными компонентами малой молекулярной массы, такими как LUPASOL® FG со средней молекулярной массой 800, или структурными компонентами большой молекулярной массы, такими как LUPASOL® SK со средней молекулярной массой 2000. Пригодные для использования циклоалифатические диамины могут включать, например, такие диамины, как изофорондиамин, этилендиамин, 1,2-пропилендиамин, 1,3-пропилендиамин, N-метилпропилен-1,3-диамин, 1,6-гексаметилендиамин, 1,4-диаминоциклогексан, 1,3-диаминоциклогексан, N,N'-диметилэтилендиамин и 4,4'-дициклогексил-метандиамин, в дополнение к ароматическим диаминам, таким как, например, 2,4-диаминотолуол, 2,6-диаминотолуол, 3,5-диэтил-2,4-диаминотолуол и 3,5-диэтил-2,6-диаминотолуол; и первичные моно-, ди-, три- и тетраалкилзамещенные 4,4'-диаминодифенилметаны. Дополнительно хотя выше перечислены многие диамины, специалисту должно быть ясно, что три- и тетраамины также могут быть использованы в других осуществлениях настоящего изобретения.

В еще одном осуществлении алифатическим амином может быть полиэфирамин, такой как те, которые имеются в продаже под торговым названием JEFFAMINE® от Huntsman Performance Products (Woodlands, TX). Например, используемые продукты JEFFAMINE® могут включать триамины JEFFAMINE® T-5000 и JEFFAMINE® T-3000 или диамины, такие как JEFFAMINE® D-400 и JEFFAMINE® D-2000. Используемые полиэфирамины могут иметь повторяющийся полиэфирный скелет и могут варьироваться по молекулярной массе от примерно 200 до примерно 5000 г/моль. Кроме того, могут быть использованы гидразиновые соединения, такие как адипинодигидразид или этилендигидразин, как могут быть использованы также и алканамины, такие как этаноламин, диэтанолламин и трис(гидроксиэтил)этилендиамин.

Далее специалисту должно быть ясно, что в различных осуществлениях может быть желательно иметь дополнительный контроль над реакцией отверждения для получения эластомерного геля. Такой контроль может быть достигнут, например, использованием менее химически реакционноспособных аминных структур, таких как вторичные амины, амины, иммобилизованные в молекулярных ситах, или другие менее реакционноспособные или "более медленные амины", которые могут быть известны в практике. Подходящие вторичные амины могут включать те, которые поставляет Huntsman Performance Products (Woodlands, TX) из семейства продуктов JEFFAMINE® SD, таких как JEFFAMINE® SD-401 и JEFFAMINE® SD-2001.

Дополнительно в рамках настоящего изобретения находится также то, что одна или несколько эпоксидных смол могут присутствовать в смеси изоцианата и соединения с активным водородом. Включение эпоксидной смолы может сделать возможным образование гибридного геля полиуретан или полимочевина/эпоксид. Обычно вследствие более высокой реакционной способности изоцианатов по сравнению с эпоксидами изоцианаты будут реагировать с соединениями с активным водородом, как описано выше, до реакции эпоксидов с доступными соединениями с активным водородом (которые могут включать непрореагировавшие активные водороды, включенные в смесь, или активные водороды, которые образовались при реакции изоцианат-полиспирт/полиамин).

Компонентом эпоксидной смолы может быть эпоксидная смола любого типа, используемая в формовочных композициях, включая любой материал, содержащий одну или несколько реакционноспособных оксирановых групп, называемых здесь "эпоксигруппами" или "эпоксифункциональностью". Эпоксидные смолы, используемые в раскрытых здесь осуществлениях, могут включать монофункциональные эпоксидные смолы, мульти- или полифункциональные эпоксидные смолы и их комбинации. Мономерные и полимерные эпоксидные смолы могут быть алифатическими, циклоалифатическими, ароматическими или гетероциклическими эпоксидными смолами. Полимерные эпоксиды включают линейные полимеры, имеющие концевые эпоксигруппы (например, диглицидиловый эфир полиоксиалкиленгликоля), полимерные скелетные оксирановые звенья (например, полибутадиенполиэпоксид) и полимеры, имеющие виспящие эпоксигруппы (например, такие как глицидилметакрилатный полимер или сополимер). Эпоксиды могут быть чистыми соединениями, но обычно являются смесями соединений, содержащих одну, две или более эпоксидных групп на молекулу. Например, такие эпоксидные соединения могут также включать такие соединения, как диглицидиловый простой эфир этиленгликоля, диглицидиловый простой эфир пропиленгликоля, диглицидиловый простой эфир бутиленгликоля, полиглицидиловый эфир сорбитола, функционализированные эпоксигруппами полиалкиленгликоли, триглицидиловый эфир триметилпропана, диглицидиловый эфир неопентилгликоля, эпоксидированный 1,6-гександиол, диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола (BDDGE), 1,2,7,8-диэпоксиоктан, 3-(бис(глицидооксиметил)метокси)-1,2-пропандиол, диглицидиловый эфир 1,4-циклогександиметанола, диэпоксид 4-винил-1-циклогексена, 1,2,5,6-диэпоксициклооктан и диглицидиловый эфир бисфенола А или их комбинации. В других осуществлениях эпоксисоединения могут включать эпоксидированные натуральные масла, такие как масла,

рассмотренные в патентной публикации США 2007/0287767, которая переуступлена настоящему право-приемнику и включена настоящей ссылкой во всей своей полноте. В некоторых осуществлениях эпокси-дные смолы могут также включать реакционноспособные группы -ОН, которые могут реагировать при более высоких температурах с ангидридами, органическими кислотами, аминными смолами, фенольными смолами или с эпоксигруппами (под воздействием катализатора), давая в результате дополнительную сшивку.

Полиизоцианураты.

Настоящее изобретение относится также к использованию и/или образованию полиизоциануратов. Как обсуждалось выше в отношении димеров изоцианатов, изоцианаты могут также образовывать тример, имеющий изоциануратную функциональную группу, как показано в уравнении 4



Однако если при политримеризации используют диизоцианаты (по меньшей мере с двумя функциональными группами), в результате получают трехмерный сшитый полимер, имеющий изоциануратные кольца. Такие изоцианаты могут включать изоцианат из тех, которые рассмотрены выше, включая, например, гексаметилендиизоцианат и толуолдиизоцианат. Таким образом, в объем настоящего изобретения входит то, что при нагнетании диизоцианатов (или других многофункциональных изоцианатов) в пласт может осуществляться политримеризация по реакции между изоцианатами в дополнение к реакции изоцианатов с соединениями с активным водородом.

Однако в рамках объема настоящего изобретения находится также и то, что одно или несколько изоцианатное соединение, используемые в реакции с соединением с активным водородом, могут включать одно или несколько изоциануратных колец. Одним примером изоцианата, имеющего в себе изоциануратные кольца, является VESTAGONE® B1530, доступный от Evonic Industries AG (Esson, Germany). Далее специалист должен понимать, что любой из описанных выше блокирующих агентов может быть использован с ди- или полиизоцианатами, которые тримеризуются в скважине, или с полиизоцианатами, имеющими в себе изоциануратную функциональную группу.

Специалисту должно быть ясно, что прочность связи может варьироваться среди мочевины, уретанов и изоциануратов, причем считается, что изоцианураты имеют наибольшую прочность/стойкость и термическую стабильность. Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением изоциануратные кольца могут быть образованы (или использованы), когда желательна наибольшая стойкость или термическая стабильность. Управление получаемыми в результате свойствами может основываться на варьировании соотношений веществ, закачиваемых в скважину. Например, когда желательно сочетание мочевины и изоциануратных связей, относительные количества каждого могут рассчитываться по количеству закачанного амина и/или на количеству изоциануратных колец, содержащихся в закачанном в скважину изоцианате.

Катализаторы.

В некоторых осуществлениях можно помочь формированию эластомерного геля использованием катализатора. Подходящие катализаторы могут включать металлоорганические катализаторы, такие как органические комплексы Sn, Ti, Pt, Pb, Sb, Zn или Rh; неорганические оксиды, такие как оксид марганца(IV), пероксид кальция или диоксид свинца или их сочетания; оксидные соли металлов, такие как пербораты натрия и другие боратные соединения; или органические гидроперекиси, такие как гидроперекись кумола. В конкретном осуществлении металлоорганическим катализатором может быть дилаурат дибутилолова, титанат/ацетат цинка, октоат олова, соль карбоновой кислоты Pb, Zn, Zr или Sb и их комбинации.

Далее при образовании полиизоциануратов подходящие катализаторы могут включать основания Льюиса, такие как третичные амины, фосфины, соли металлов или четвертичного аммония алкоксидов или кислот Льюиса, такие как различные металлоорганические соединения, такие как карбоксилаты металлов.

Катализаторы могут присутствовать в количестве, эффективном для того, чтобы катализировать отверждение жидкой эластомерной композиции. В различных осуществлениях катализатор может быть использован в количестве, находящемся в интервале от примерно 0,01 до примерно 10 мас.% в расчете на суммарную массу жидкого эластомера (жидких эластомеров), от примерно 0,05 до примерно 5 мас.% в других осуществлениях и от примерно 0,10 до примерно 2 мас.% в еще одних осуществлениях.

Добавки.

Добавки широко используются в эластомерных композициях для подгонки физических свойств получаемого полимерного геля. В некоторых осуществлениях добавки могут включать пластификаторы

термические и световые стабилизаторы, антивоспламенители, наполнители, промоторы адгезии или реологические добавки. Ускорители и замедлители могут быть, необязательно, использованы для регулирования времени отверждения эластомера. Например, ускоритель может быть использован для того, чтобы сократить время отверждения, тогда как замедлитель может быть использован для того, чтобы удлинить время отверждения. В некоторых осуществлениях ускоритель может включать амин, сульфонамид или дисульфид, и замедлитель может включать стеарат, органический карбамат и их соли, лактон или стеариновую кислоту.

Добавление пластификаторов может понизить модуль полимера при температуре использования путем снижения его  $T_{ст}$ . Это может позволить регулировать вязкость и механические свойства эластомерного геля. В некоторых осуществлениях пластификаторы могут включать фталаты, эпоксины, алифатические диэфиры, фосфаты, сульфонамиды, гликоли, поли(простые)эфиры, тримеллитаты или хлорированный парафин. В некоторых осуществлениях пластификатором может быть диизооктилфталат, эпоксидированное соевое масло, ди-2-этилгексилдиладипат, трикрезилфосфат или триоктилтримеллитат.

Наполнители обычно представляют собой инертные материалы, которые могут армировать эластомерный гель или служить в качестве разбавителя. Поэтому наполнители влияют на переработку, хранение и отверждение геля. Наполнители могут также влиять на свойства геля, такие как электро- и теплоизоляционные свойства, модуль, прочность на изгиб или на разрыв, сопротивление истиранию и усталостная прочность. В некоторых осуществлениях наполнители могут включать карбонаты, оксиды металлов, глины, кремнеземы, слюду, сульфаты металлов, хроматы металлов или сажу. В некоторых осуществлениях наполнители могут включать диоксид титана, карбонат кальция, неокислые глины или возогнаный диоксид кремния.

Добавление промоторов адгезии может улучшить адгезию к различным субстратам. В некоторых осуществлениях промоторы адгезии могут включать эпоксидные смолы, модифицированные фенольные смолы, модифицированные углеводородные смолы, полисилоксаны, силаны или грунтовки.

Добавление реологических добавок может регулировать режим потока соединения. В некоторых осуществлениях реологические добавки могут включать наполнители с мелким размером частиц, органические агенты или сочетания того и другого. В некоторых осуществлениях реологические добавки могут включать осажденные карбонаты кальция, неокислые глины, возогнанные кремнеземы или модифицированное касторовое масло.

Далее желательным может быть также введение силанов. В некоторых осуществлениях силаны, такие как органосиланы и аминсиланы, могут помочь образованию эластомерных гелей несколькими путями, включающими реакцию с любыми неблокированными изоцианатами (либо теми, которые изначально были неблокированными, либо теми, которые стали неблокированными), которые могут медленно реагировать с соединением с активным водородом, повышение прочности связи и/или улучшение развития адгезии.

Приготовление геля.

В одном осуществлении гель образован смешением эластомера с катализатором и добавками в подходящем растворителе. Растворители, которые могут быть подходящими для неводных гелей, могут включать бурильные растворы на масляной основе для использования в скважинных применениях и могут включать минеральное масло, биологическое масло, дизельное топливо и синтетические масла. Альтернативно, водная или смешивающаяся с водой жидкость может быть использована в водных гелях или в гелях, образованных из водной эмульсии.

В зависимости от конкретного применения может быть желательно образовать эластомерный гель в скважине для цементирования или иной обработки рыхлого или проницаемого пласта. Полиуретан и полиметакрилат особенно хорошо подходят для скважинных применений, так как они способны быть закачаны в виде своих предшественников и могут образовать гель *in situ*. В различных осуществлениях предшественники эластомера могут быть использованы в чистом виде, могут быть растворены в растворителе или могут быть диспергированы или эмульгированы в несмешивающейся фазе, чтобы образовать эластомерный гель в скважине с необязательной добавкой.

Например, такие предшественники эластомера (изоцианаты и полиспирт или полиамин) могут быть одновременно или последовательно закачаны в скважину, чтобы пересечь слабо сцементированный пласт в стволе скважины. Катализатор или другие желательные добавки могут быть, необязательно, закачаны в скважину, чтобы затем отвердить эластомерные композиции, чтобы образовать прочно связанную матрицу, которая может эффективно покрыть слабо сцементированный пласт. Авторы настоящего изобретения установили, что такая прочно связанная матрица может эффективно удерживать слабо сцементированный пласт, тем самым подавляя выход зерен песка из обработанных зон. Эта обработка может служить для того, чтобы упрочнить ствол скважины и уменьшить обломки породы, которые могут вызвать износ скважинных инструментов. Альтернативно, может быть также рассмотрено как возможное, что гель образуют предварительно и вводят в скважину.

В следующих осуществлениях эластомерная композиция может быть разветвленной или дендритной. В еще одних осуществлениях могут быть использованы комбинации любых из перечисленных выше, чтобы быть отвержденными.

#### Температура старения.

В различных осуществлениях механизм отверждения может быть зависимым от температуры. Так, некоторые эластомеры могут предпочтительно отверждаться при повышенных температурах, таких как примерно от 60 до 100°C, тогда как другие могут отверждаться при более высоких температурах, таких как 100-200°C. Однако рядовому специалисту в этой области должно быть ясно, что в различных осуществлениях температура реакции может определить количество времени, требуемое для образования геля.

#### Время, требуемое для образования геля.

Описанные здесь осуществления гелей могут быть образованы смешением изоцианата с соединением с активным водородом и, необязательно, с катализатором. В некоторых осуществлениях гель может образоваться немедленно во время смешения изоцианата с соединением с активным водородом. В других осуществлениях гель может образоваться за 1 мин перемешивания; за 5 мин перемешивания в других осуществлениях; за 30 мин перемешивания в других осуществлениях. В некоторых осуществлениях гель может образоваться за 1 ч перемешивания; за 8 ч перемешивания в других осуществлениях; за 16 ч перемешивания в других осуществлениях; за 80 ч перемешивания в других осуществлениях; за 120 ч перемешивания в еще одних осуществлениях.

#### Вязкость геля.

В некоторых осуществлениях раствор предшественников эластомера может изначально иметь вязкость, подобную вязкости растворителя, например, воды. Подобная воде вязкость может позволить раствору эффективно проникать в пустоты, мелкие поры и трещины, такие как встречающиеся в мелких песках, грубых осадочных породах и других породах. В других осуществлениях вязкость может варьироваться, чтобы получить желаемую степень текучести, достаточную для уменьшения потока воды через пласт или увеличения способности пласта нести нагрузку. Вязкость раствора может изменяться увеличением или уменьшением количества растворителя относительно предшественников эластомера, применением загустителей или другими методами, принятыми в практике.

В некоторых осуществлениях объединенное количество предшественников эластомера может быть в интервале от 0,5 до 100 мас.% в расчете на общую массу растворителя в растворе. В других осуществлениях объединенное количество предшественников эластомера может быть в интервале от 5 до 100 мас.% в расчете на общую массу растворителя в растворе; от 20 до 70 мас.% в других осуществлениях; от 25 до 65 мас.% в еще одних осуществлениях. Как использовано здесь, "общая масса растворителя" включает всю дополнительную воду, добавленную с добавками для регулирования рН.

#### Твердость геля.

Реакция изоцианата и соединения с активным водородом может дать гели, имеющие консистенцию, варьирующуюся от вязкой пульпы до твердого геля. В некоторых осуществлениях реакция изоцианата и соединения с активным водородом может дать в результате мягкий эластичный гель. В других осуществлениях реакция может привести в результате к плотному гелю и к твердому гелю в еще одних осуществлениях. Твердостью геля является усилие, необходимое для того, чтобы нарушить структуру геля, которое может быть оценено количественно измерением усилия, требуемого игле для проникновения в сшитую структуру. Твердость является мерой способности геля сопротивляться установленной степени пенетрации взвешенной пробирной иглы.

Твердость может быть измерена с использованием прибора для анализа текстуры Brookfield QTS-25. Этот прибор состоит из зонда изменяемой конфигурации, который соединен с динамометрическим датчиком. Зонд может быть введен в испытуемый образец при заданных скоростях или нагрузках, чтобы измерить следующие параметры или свойства образца: упругость, адгезионную способность, отверждение, прочность на излом, растрескиваемость, сопротивление соскобу, твердость, когезионную способность, релаксацию, упругое последствие, предел прочности на разрыв и растекаемость. Твердость может быть измерена путем ввода в образец геля цилиндрического зонда диаметром 4 мм с плоским торцом при постоянной скорости 30 мм/мин. Когда зонд находится в контакте с гелем, к зонду прилагается усилие, обусловленное сопротивлением структуры геля, до тех пор, пока она не разрушается, что регистрируется динамометрическим датчиком и компьютерным программным обеспечением. Когда зонд проходит через образец, измеряют усилие на зонде и глубину проникновения. Усилие на зонде может быть зарегистрировано при различных глубинах пенетрации, таких как 20, 25 и 30 мм, обеспечивая индикацию общей твердости геля.

В некоторых осуществлениях получаемый гель может иметь значение твердости от 10 до 1000 грамм-силы. В других осуществлениях получаемый гель может быть мягким эластичным гелем, имеющим величину твердости от 10 до 100 грамм-силы. В других осуществлениях полученный гель может быть прочным гелем, имеющим величину твердости от 100 до 500 грамм-силы. В других осуществлениях получаемый гель может быть в интервале от твердого до жесткого, имеющим величину жесткости от 500 до 100000 грамм-силы; от 1500 до 75000 грамм-силы в других осуществлениях; от 2500 до 50000 грамм-силы в еще одних осуществлениях; от 5000 до 30000 грамм-силы в еще одних осуществлениях.

В других осуществлениях твердость геля может варьироваться с глубиной пенетрации. Например, гель может иметь твердость 1500 грамм-силы или более при глубине пенетрации 20 мм в некоторых осуществлениях. В других осуществлениях гель может иметь твердость 5000 грамм-силы или более при

глубине пенетрации 20 мм; 15000 грамм-силы или более при глубине пенетрации 20 мм в других осуществлениях и 25000 грамм-силы или более при глубине пенетрации 25 мм в еще других осуществлениях.

В отношении переменных, перечисленных выше (т.е. температуры, времени и т.д.), рядовым специалистам в свете описания должно быть ясно, что, используя настоящее изобретение как руководство, можно настроить эти свойства, как желательного.

Обработка эластомера.

Некоторые осуществления раскрытых здесь эластомерных гелей могут быть сформированы в однокомпонентную систему, где изоцианат, соединение с активным водородом и, необязательно, катализаторы, добавки ускорители и замедлители предварительно смешаны и могут быть помещены или введены до отверждения. Времена образования геля могут быть установлены использованием замедлителей или ускорителей или выбором более или менее реакционно-активного соединения с активным водородом. Другие осуществления раскрытых здесь гелей могут быть также сформированы в двухкомпонентную систему, где компоненты могут быть смешаны по отдельности и объединены непосредственно перед закачиванием. Альтернативно, один реагент, изоцианат или соединение с активным водородом может быть помещен в ствол скважины или в околоствольную область, где он может затем быть введен в контакт с другим реагентом, или изоцианатом, или соединением с активным водородом, как потребуется.

#### Примеры

##### Пример 1.

Блокированный изоцианат Baxenden Trixene BI 7770 и полиэфирамины или Huntsman JEFFAMINE® T3000, или Huntsman JEFFAMINE® T5000 смешивали в разных пропорциях. Твердость полученных в результате гелей измеряли после 16 ч при 70°C, температуре ниже типичной для отверждения блокированного изоцианата с соединением с активным водородом. Твердость полученных в результате гелей измеряли затем после того, как образцы были охлаждены. Начальная твердость является пиковым усилием на зонде непосредственно перед тем, как гель разрушится или разорвется. Объемное низкое и объемное высокое значения являются самым низким и самым высоким значениями после начального пика, когда зонд проходит через объем образца. Гели, которые являются настолько эластичными, что гель не разрушается или не разрывается до конца испытания (когда зонд почти достигает дна сосуда для испытания), представлены обозначением "нет разрушения" ("НР"). Рецептуры и результаты по твердости показаны в табл. 1(a) и 1(b).

Таблица 1(a)

| Образец                      | 1                                  | 2   | 3    | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    |
|------------------------------|------------------------------------|-----|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                              | Объем (мл)                         |     |      |       |       |       |       |       |       |       |       |
| TRIXENE® BI 7770             | 10                                 | 5   | 5    | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     |
| JEFF T3000                   | 2,5                                | 2,5 | 2,5  | 2,5   | 2,5   | 0     | 0     | 0     | 0     | 5     | 5     |
| JEFF T5000                   | 0                                  | 0   | 0    | 0     | 0     | 5     | 5     | 5     | 5     | 0     | 0     |
| Базовое масло                | 0                                  | 2,5 | 5    | 7,5   | 10    | 2,5   | 5     | 7,5   | 10    | 2,5   | 5     |
| Время образования геля (мин) | 40                                 | 25  | 25   | 25-45 | 25-45 | 30-45 | 45-80 | 45-80 | 45-80 | 30-60 | 30-60 |
|                              | Твердость на 16 часов (грамм-сила) |     |      |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Начальная                    | 4486                               | ВШ  | ВШ   | 4383  | 1260  | ВШ    | ВШ    | ВШ    | ВШ    | ВШ    | 3675  |
| Объемная низкая              | НР                                 | -   | -    | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | НР    |
| Объемная высокая             | НР                                 | -   | -    | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| Расстояние до максимума (мм) | -                                  | 8,6 | 10,3 | -     | -     | 12,2  | 14,6  | 16,6  | 20,8  | 21    | -     |

ВШ представляет результат за пределами шкалы (>5000 грамм-силы на зонде диаметром 4 мм при 8,6 мм)

Таблица 1(b)

| Образец                      | 12                         | 13    | 14   | 15   | 16   | 17   |
|------------------------------|----------------------------|-------|------|------|------|------|
|                              | Объем (мл)                 |       |      |      |      |      |
| TRIXENE® BI 7770             | 5                          | 5     | 5    | 5    | 5    | 5    |
| JEFF T3000                   | 5                          | 5     | 0    | 0    | 0    | 0    |
| JEFF T5000                   | 0                          | 0     | 7,5  | 7,5  | 7,5  | 7,5  |
| Базовое масло                | 7,5                        | 10    | 2,5  | 5    | 7,5  | 10   |
| Время образования геля (мин) | 30-60                      | 30-60 | 50   | 50   | 50   | 50   |
|                              | Твердость на 16 ч (г-сила) |       |      |      |      |      |
| Начальная                    | 4465                       | 3380  | ВШ   | ВШ   | 4212 | 2470 |
| Объемная низкая              | НР                         | НР    | -    | -    | НР   | НР   |
| Объемная высокая             | -                          | -     | -    | -    | -    | -    |
| Расстояние до максимума (мм) | -                          | -     | 25,9 | 29,3 | -    | -    |

ВШ представляет результат за пределами шкалы.

#### Пример 2.

Блокированный изоцианат Baxenden TRIXENE® BI 7770 и вторичные амины Huntsman JEFFAMINE® SD-401 или Huntsman JEFFAMINE® SD-2001, сурфактант HYPERMER® A70 и органофильную глину VG-SUPREME, доступную от M-I LLC (Houston, Texas), смешивали в различных пропорциях. Начальную твердость полученных в результате гелей измеряли после 64 ч при 76,67°C (170°F), температуре, которая ниже типичной температуры для отверждения блокированного изоцианата с соединением с активным водородом. Затем твердость полученных в результате гелей измеряли после того, как образцы охлаждались. Рецептуры и результаты по твердости показаны в табл. 1(a) и 1(b).

Таблица 2

| Образец   | 1                             | 2                             | 3                              | 4                | 5                | 6                |
|---|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|
|   | Объем (мл)                    |                               |                                |                  |                  |                  |
| TRIXENE® BI 7770  | 5                             | 5                             | 5                              | 5                | 5                | 5                |
| JEFF SD401  | 0,2                           | 0,4                           | 0,8                            | 0                | 0                | 0                |
| JEFF SD2001   | 0                             | 0                             | 0                              | 0,8              | 1,6              | 2,5              |
| Нур А70   | 1                             | 1                             | 1                              | 1                | 1                | 1                |
| Базовое масло   | 10                            | 10                            | 10                             | 10               | 10               | 10               |
| VG-Supreme™   | 0,5                           | 0,5                           | 0,5                            | 0,5              | 0,5              | 0,5              |
| Наблюдения за временем образования геля при 76,67°C (170°F) | жидкость на 70 м              | жидкость на 70 м              | начало гелеобразования на 70 м | жидкость на 70 м | жидкость на 70 м | жидкость на 70 м |
| Начальная твердость (г)                                     | 1450                          | 1351                          | 141                            | 384              | 464              | 67,2             |
| Комментарии   | глина в верхнем слое жидкости | глина в верхнем слое жидкости | глина в верхнем слое жидкости  | Более гомогенный | Более гомогенный | Более гомогенный |

#### Применения.

Описанные здесь осуществления гелей могут быть использованы в применениях, включающих следующее: как добавка к бурильным растворам; как добавка для улучшения извлечения нефти (EOR); как добавка в тампоны от потери циркуляционного материала (LCM), при обработках для упрочнения ствола

скважины (WB); при стабилизации почвы; как пылегаситель; как удерживатель воды или кондиционер почвы; как добавки против потерь гидрообрабатывающего (HT) флюида и другие.

Использование в буровых растворах.

Буровые жидкости или буровые растворы обычно включают основную жидкость (например, воду, дизельное или минеральное масло или синтетическое соединение), утяжелители (могут быть использованы, например, сульфат бария или барит), бентонитную глину и различные добавки, которые служат для специфичных целей, такие как полимеры, ингибиторы коррозии, эмульгаторы и смазочные материалы. Специалисты с обычной подготовкой в данной области должны знать, что существует множество различных буровых растворов, и не предполагается ограничить настоящее изобретение указанием конкретных типов бурового раствора. Во время бурения буровой раствор закачивается через центр бурильной колонны к буровому долоту и выходит через межтрубное пространство между бурильной колонной и стволом скважины, осуществляя таким образом охлаждение и смазку долота, обсадной трубы скважины и транспорт бурового шлама на поверхность.

Описанные здесь гели могут быть использованы как добавка к буровому раствору. В некоторых осуществлениях гели могут образовывать глинистую корку или один компонент глинистой корки, которая формируется вдоль ствола скважины по мере того, как продвигается бурение. Гели, содержащиеся в буровой жидкости, могут отлагаться вдоль ствола скважины по ходу процесса бурения, потенциально упрочняя ствол скважины путем стабилизации сланцевой породы и других окружающих секций во время бурения. Повышенная стабильность ствола скважины может уменьшить вероятность прихвата труб, обрушения скважины, уширения ствола скважины, прекращения циркуляции и может улучшить управление скважиной.

Стабильность ствола скважины может быть также улучшена путем закачки низковязкой смеси предшественников эластомера в породе вдоль ствола скважины. Смесь может затем продолжать реагировать, упрочняя породу на протяжении ствола скважины при загустевании смеси.

В других осуществлениях описанные здесь гели могут способствовать подъему твердых обломков породы со стенок труб и через кольцевое пространство труб. Твердые гели, циркулирующие через бурильную трубу во время бурения, могут скоблить и чистить бурильную трубу, удаляя любые окалины, грязь, глину или другие агломерации, которые могут прилипнуть к бурильной трубе или к трубопроводам буровой. Таким образом, можно поддерживать буровую трубу свободной от закупорок, которые могли бы тем или иным образом препятствовать удалению бурового шлама из бурильной трубы во время бурения.

Преимущества настоящего изобретения могут включать эластомерный гель с превосходной способностью варьирования свойств геля исходя из разнообразия применений. Такие эластомеры проявляют исключительно широкий диапазон химических и физических свойств. Раз так, то предшественники эластомера и эластомерный гель могут быть выбраны так, чтобы подогнать к применению свойства получаемого в результате эластомерного геля. Регулируемые времена загустевания, температуры и физические свойства получаемого в результате геля могут быть выбраны для конкретного желаемого применения, и в конкретных осуществлениях гель может образовываться при более низких температурах, чем те, которые обычно наблюдаются для заблокированных изоцианатов. Например, эластомерный гель может быть выбран с соответствующими твердостью или модулем изгиба, или модулем эластичности. Дополнительно системы на основе эластомера склонны быть гибкими, ударопрочными, проявляют исключительную прочность связей и низкую токсичность и летучесть. Далее при использовании заблокированных изоцианатов может происходить замедленное гелеобразование, что дает реагентам достаточно времени для того, чтобы проникнуть в породу до загустевания.

Хотя изобретение было описано со ссылкой на ограниченное число осуществлений, специалисты, извлекая пользу от настоящего изобретения, должны понимать, что могут быть разработаны другие осуществления, которые не будут выходить за объем изобретения, как оно раскрыто здесь. Соответственно, объем изобретения должен быть ограничен только прилагаемой формулой изобретения.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ обработки земных пород, включающий ввод в земную породу по меньшей мере одного заблокированного изоцианата в жидкой фазе, где по меньшей мере один заблокированный изоцианат является продуктом взаимодействия между изоцианатом и блокирующим агентом, где изоцианат выбран из изоцианатов, полиизоцианатов и изоцианатных преполимеров, где блокирующий агент выбран из спиртов, простых эфиров, фенолов, малонатных сложных эфиров, метиленов, ацетоацетатных сложных эфиров, лактамов, оксимов, мочевины, бисульфитов, меркаптанов, триазолов, пирразолов, вторичных аминов, малоновых сложных эфиров, сложных эфиров ацетилуксусной кислоты, сложных эфиров гликолевой кислоты, амидов кислот, ароматических аминов, иминов, диарильных соединений, имидазолов, сложных эфиров карбаминовой кислоты или сульфитов; ввод в земную породу по меньшей мере одного соединения с активным водородом, выбранного из

полиамина и полиспирта;

разблокирование по меньшей мере одного блокированного изоцианата с образованием изоцианата и контактирование изоцианата и соединения с активным водородом для образования эластомерного геля.

2. Способ по п.1, в котором блокирующий агент выбран из метилэтилкетоксима, диэтилмалоната и 3,5-диметилпиразола.

3. Способ по п.1, дополнительно включающий ввод в земную породу по меньшей мере одного металлоорганического катализатора.

4. Способ по п.1, в котором блокированный изоцианат и соединение с активным водородом вводят одновременно.

5. Способ по п.1, в котором блокированный изоцианат и соединение с активным водородом вводят последовательно.

6. Способ по п.1, в котором обработка представляет собой по меньшей мере одну, выбранную из упрочнения ствола скважины обработок для борьбы с поглощением бурового раствора, обработок водной массой и обработок для зональной изоляции.

7. Способ по п.1, дополнительно включающий ввод в земную породу по меньшей мере одного эпоксида.

8. Способ по п.1, в котором блокированный изоцианат содержит по меньшей мере одно изоциануратное кольцо.

9. Способ обработки земных пород, включающий ввод в земную породу по меньшей мере одного блокированного изоцианата в жидкой фазе, где по меньшей мере один блокированный изоцианат является продуктом взаимодействия между изоцианатом и блокирующим агентом,

где изоцианат выбран из изоцианатов, полиизоцианатов и изоцианатных преполимеров,

где блокирующий агент выбран из спиртов, простых эфиров, фенолов, малонатных сложных эфиров, метиленов, ацетоацетатных сложных эфиров, лактамов, оксимов, мочевины, бисульфитов, меркаптанов, триазолов, пирразолов, вторичных аминов, малоновых сложных эфиров, сложных эфиров ацетилуксусной кислоты, сложных эфиров гликолевой кислоты, амидов кислот, ароматических аминов, имидов, диарильных соединений, имидазолов, сложных эфиров карбаминовой кислоты или сульфитов;

ввод в земную породу по меньшей мере одного амина;

разблокирование по меньшей мере одного блокированного изоцианата с образованием изоцианата и контактирование изоцианата и амина для образования эластомерного геля.

10. Способ по п.9, в котором амин включает по меньшей мере один полиэфирамин.

11. Способ по п.9, дополнительно включающий ввод в земную породу по меньшей мере одного эпоксида.

12. Способ по п.9, в котором блокированный изоцианат содержит по меньшей мере одно изоциануратное кольцо.

13. Способ обработки земных пород, включающий ввод в земную породу по меньшей мере одного блокированного изоцианата, имеющего по меньшей мере диизоцианатную функциональную группу,

где по меньшей мере один блокированный изоцианат является продуктом взаимодействия между изоцианатом и блокирующим агентом,

где изоцианат выбран из изоцианатов, полиизоцианатов и изоцианатных преполимеров,

где блокирующий агент выбран из спиртов, простых эфиров, фенолов, малонатных сложных эфиров, метиленов, ацетоацетатных сложных эфиров, лактамов, оксимов, мочевины, бисульфитов, меркаптанов, триазолов, пирразолов, вторичных аминов, малоновых сложных эфиров, сложных эфиров ацетилуксусной кислоты, сложных эфиров гликолевой кислоты, амидов кислот, ароматических аминов, имидов, диарильных соединений, имидазолов, сложных эфиров карбаминовой кислоты или сульфитов;

ввод в земную породу по меньшей мере одного соединения с активным водородом, выбранного из полиамина и полиспирта;

разблокирование по меньшей мере одного блокированного изоцианата с образованием изоцианата;

ввод в земную породу по меньшей мере одного катализатора образования изоцианурата и

контактирование по меньшей мере одного изоцианата, соединения с активным водородом и катализатора образования изоцианурата для образования геля.

14. Способ по п.13, в котором блокированный изоцианат реагирует с соединением с активным водородом с образованием карбамидных или уретановых связей.

15. Способ по п.13, в котором блокированный изоцианат в присутствии катализатора образования изоцианурата реагирует сам с собой с образованием изоциануратного кольца.

16. Способ по п.13, дополнительно включающий ввод в земную породу по меньшей мере одного металлоорганического катализатора.

17. Способ по п.13, в котором блокированный изоцианат, соединение с активным водородом и катализатор образования изоцианурата вводят одновременно.

18. Способ по п.13, в котором блокированный изоцианат, соединение с активным водородом и катализатор образования изоцианурата вводят последовательно.

