



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104520530 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 15

(21) 申请号 201280071744. 1

(22) 申请日 2012. 12. 20

(30) 优先权数据

13/355969 2012. 01. 23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 09. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/070844 2012. 12. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/112251 EN 2013. 08. 01

(71) 申请人 优选技术有限责任公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 A·L·麦克拉里 R·麦克丹尼尔

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理
有限公司 11280

代理人 郭广迅

(51) Int. Cl.

E21B 43/267(2006. 01)

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

聚合物涂覆的支撑剂的制备

(57) 摘要

固体支撑剂是用包括以下步骤的方法涂覆的:(a) 在混合器中,用多元醇或者异氰酸酯的第一组分涂覆自由流动的支撑剂固体;(b) 以足以在支撑剂固体上形成聚氨酯涂层的被控制的速率或体积,添加与第一组分不同的异氰酸酯或者多元醇的第二组分;以及(c) 以足以保持支撑剂固体的自由流动特性的速率和体积来添加水。

1. 一种用于制备涂覆有聚合物涂层的支撑剂的方法,所述方法包括:(a) 在混合器中,用包含多元醇或异氰酸酯的第一组分涂覆自由流动的支撑剂固体;(b) 向所述混合器中添加包含与第一组分相同或不同的异氰酸酯或多元醇的第二组分,并且所述第二组分是以足以在所述支撑剂固体上形成聚合物涂层的被控制的速率和体积添加的;以及(c) 以足以保持所述支撑剂固体的自由流动特性的速率和体积,向所述混合器中添加水。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述支撑剂固体包括陶瓷颗粒、复合颗粒或砂。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第二组分包含异氰酸酯,并且当将所述异氰酸酯添加至所述混合器时,将反应性胺添加至所述混合器。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中当所述异氰酸酯开始添加时,所述水开始向所述混合器添加并且直到全部异氰酸酯均已添加时才结束。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一组分包含天然油多元醇、脂族多元醇、多胺、芳香族多元醇或其混合物。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述第一组分包含天然油多元醇。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述多元醇包含蓖麻油。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述涂覆步骤在约10°C至约250°C的温度下进行。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中将所述支撑剂固体在与所述第一组分接触前,预热至50°至250°C的温度。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述经涂覆的支撑剂是在这样的条件下固化的,该条件足以制备当按照ISO 13503-5:2006(E)测试时展示出涂层的损失小于15wt%的经涂覆的支撑剂。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述涂层展示出的损失小于5wt%。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一组分和所述第二组分均包含异氰酸酯。

13. 一种经固化、涂覆的支撑剂固体,其包含基本上用基本上均质的涂层覆盖的固体支撑剂核心颗粒,所述基本上均质的涂层由包括以下步骤的方法制备:(a) 在混合器中,用包含多元醇或者异氰酸酯的第一组分涂覆自由流动的支撑剂固体;(b) 以足以在所述支撑剂固体上形成聚氨酯涂层的被控制的速率或体积,向所述混合器中添加包含与所述第一组分相同或不同的异氰酸酯或者多元醇的第二组分;以及(c) 以足以保持所述支撑剂固体的自由流动特性的速率和体积,向所述混合器中添加水。

14. 根据权利要求13所述的支撑剂,其中所述经涂覆的支撑剂是基本上完全固化的并且当按照ISO13503-5:2006(E)测试时展示出涂层的损失小于15wt%。

15. 根据权利要求14所述的支撑剂,其中所述涂层展示出的损失小于5wt%。

16. 根据权利要求15所述的支撑剂,其中所述第一组分和所述第二组分均包含异氰酸酯。

17. 根据权利要求13所述的支撑剂,其中所述第一组分包含天然油多元醇、生物质制备的多元醇、脂族多元醇、多胺、芳香族多元醇或其混合物。

18. 根据权利要求17所述的支撑剂,其中所述第一组分包含蓖麻油。

19. 根据权利要求13所述的支撑剂,其中所述水含有反应增强剂、催化剂、交联剂、光增白剂、碳酸丙烯酯、着色剂、荧光剂、增白剂、UV吸收剂、受阻胺光稳定剂、消泡剂、加工助剂、云母、滑石、纳米填料、长径比大于1的纤维、增强剂、杀生物剂、阻垢剂、缓蚀剂、离子交

换络合剂、其它可以从地下水去除溶解的重金属的试剂或者表面活性剂。

20. 根据权利要求 13 所述的支撑剂,其中所述第一组分包含多元醇,而所述第二组分包含异氰酸酯,借此将所述多元醇添加至所述混合器并使其能够在将所述异氰酸酯添加至所述混合器之前涂覆所述支撑剂固体。

21. 根据权利要求 20 所述的支撑剂,其中反应性胺组分是在基本上与所述异氰酸酯同时添加至所述混合器的。

22. 根据权利要求 13 所述的支撑剂,其中每一所述第一组分和所述第二组分均包含异氰酸酯,所述异氰酸酯可以与所述其它异氰酸酯相同或不同。

23. 一种经固化、涂覆的支撑剂固体,其包含基本上用基本上均质的涂层覆盖的固体支撑剂核心颗粒,所述涂层由包括以下步骤的方法制备:(a) 在混合器中,用包含异氰酸酯的第一组分涂覆自由流动的支撑剂固体;(b) 以足以在所述支撑剂固体上形成聚合涂层的被控制的速率或体积,添加包含与所述第一组分相同或不同的异氰酸酯的第二组分;以及(c) 当开始添加水时基本上同时并且以足以保持所述支撑剂固体的自由流动特性的速率和体积,向所述混合器中添加水。

24. 根据权利要求 23 所述的支撑剂,其进一步包括,在添加所述第二组分的同时,向所述混合器添加反应性胺。

25. 根据权利要求 23 所述的支撑剂,其中所述水含有反应增强剂、催化剂、交联剂、光增白剂、碳酸丙烯酯、着色剂、荧光剂、增白剂、UV 吸收剂、受阻胺光稳定剂、消泡剂、加工助剂、云母、滑石、纳米填料、长径比大于 1 的纤维、增强剂、杀生物剂、阻垢剂、缓蚀剂、离子交换络合剂、其它可以从地下水去除溶解的重金属的试剂或者表面活性剂。

26. 一种用于支撑油井或气井的压裂地层中的开放裂隙的方法,该方法包括以下步骤:

将包含经涂覆的支撑剂固体的压裂液制剂在压力下引入油井或气井的地层,所述压力足以压裂所述地层并在其中产生裂隙,油或气经由所述裂隙可以流动,

其中所述经涂覆的支撑剂固体包含基本上用涂层覆盖的固体支撑剂核心颗粒,所述涂层是由包括以下步骤的方法制备的:(a) 在混合器中,用包含多元醇或者异氰酸酯的第一组分涂覆自由流动的支撑剂固体;(b) 以足以在所述支撑剂固体上形成聚氨酯涂层的被控制的速率或体积,向所述混合器中添加包含与所述第一组分相同或不同的异氰酸酯或者多元醇的第二组分;以及(c) 以足以保持所述支撑剂固体的自由流动特性的速率和体积,向所述混合器中添加水。

聚合物涂覆的支撑剂的制备

发明领域

[0001] 本发明涉及一种用于制备聚合物涂覆的支撑剂以及类似涂层的方法,该方法受益于作为聚合助剂的水或反应性液体的存在。

[0002] 发明背景

[0003] 经涂覆的支撑剂通常用于井的水力压裂,以提高井的生产率。最近,我们已发现,固化的、商业上可接受的涂层可以是采用多元醇和异氰酸酯的聚氨酯反应产物来涂覆至支撑剂的。这些方法的细节公开于我们的共同待决的申请号为 13/099,893(名称为“涂覆和固化的支撑剂”)、13/188,530(名称为“涂覆和固化的支撑剂”)和 13/224,726(名称为“双功能的支撑剂”)的美国专利申请,将其公开内容引入本文作为参考。出于许多理由,这样的基于聚氨酯的支撑剂涂层在经济和环境方面都是理想的,所有这些理由都表明这样的涂层的开发和应用将是非常理想的。

[0004] 有很多装置、技术和添加方案可以用于使反应物接触到被精细分开的支撑剂固体基底。一种这样的装置是电动滚筒式混合器(tumble mixer),向该电动滚筒式混合器中添加所述固体和第一涂层反应物(通常为多元醇组分)以及任意辅助组分。在固体被充分混合后,将第二反应物(通常为异氰酸酯)计量加入,以控制聚氨酯涂层在支撑剂固体核心上的聚合速率。

[0005] 该计量工艺之所以重要是因为聚合工艺增加了翻滚的、经涂覆的支撑剂固体的粘度,而混合器装置所需的功率随之增加。随着聚合反应进行且同时伴随的粘度增加,第二反应物过于急剧的添加速率或者对于一个批次中想要涂覆的支撑剂的量的误算,能够损坏混合器并且烧坏混合器发动机。混合器修理或更换是昂贵的提议,其能够极大地影响支撑剂涂层工厂的生产和经济效率。太快添加第二组分也能够形成经涂覆固体的粘稠、树脂状物质,该物质粘附至混合器的壁和臂上。这样的物质妨碍了混合器的有效运转,需要更频繁的清洗,并且可以生成不能在最终、经涂覆的支撑剂产品中使用的尺寸过大的固体物质。

[0006] 希望有一种方式通过混合器来缓和或者控制由于尺寸过大的粘稠物质的形成和潜在有害的电力负荷需求增长而造成的对电动设备的影响,该混合器与在经涂覆的支撑剂固体上的聚氨酯的聚合反应相关。

[0007] 还希望有一种缓和的技术,该技术对于各种基于聚氨酯的涂层制剂而言均能够安全、便宜且无环境影响地在涂覆工艺中应用。

[0008] 发明概述

[0009] 根据本发明的一个方法,水是作为加工助剂在多元醇与异氰酸酯组分之间的聚合反应期间以控制速率或体积来添加的,以有助于形成自由流动的、聚氨酯涂覆的支撑剂固体,并在混合器中至少减少或消除尺寸过大物质和粘性堆积。在经涂覆的支撑剂固体的表面上的泡沫形成应当通过控制水的添加来最小化或者如果可能就避免。

[0010] 在本方法中,在支撑剂涂覆加工期间加水具有许多益处。一个益处是,水似乎减少或消除了经涂覆的固体的粘稠、树脂状物质的形成和在混合器壁上的堆积。这样的沉积物代表着降低工艺效率和产率的浪费。第二个益处是,水可以充当用于将附加的功能引入涂

层的载体,如杀生物剂、催化剂、交联剂、反应性螯合剂、增强剂、纤维等。第三个益处是,水看起来提高了交联反应的速度,从而在商业上可行的时间段内实现每一支撑剂固体的有效涂覆,以形成自由流动的、经涂覆的支撑剂。该方法的改进不影响所产生的聚氨酯涂层的品质或者经涂覆的支撑剂在高传导性和商业上可接受的对回流控制的情况下适当起作用的能力。

[0011] 发明详述

[0012] 本发明的涂覆方法包括在固体支撑剂核心上形成基于聚氨酯的涂层,以便形成自由流动的、经涂覆的支撑剂固体,而在涂覆步骤期间添加水作为用于形成经涂覆的支撑剂的加工助剂。随着涂覆工艺的进行,水的添加速率或量足以维持支撑剂固体的离散的、自由流动的特性,但是避免大量泡沫的形成。水还有助于减少或消除支撑剂固体的粘稠的、树脂状团聚体或积垢物质的形成,该支撑剂固体可以仅涂覆聚氨酯反应物中的一种(如,多元醇或异氰酸酯)或者是涂覆两种组分,但是以无益于迅速形成所希望的聚氨酯涂层的比例涂覆。虽然对该效果发生的确切机理仍未得出结论,因此本发明不应当受任何具体的工作原理的约束,但是本发明人认为,水使得反应能够促进聚脲结构的形成并减少了未反应的-NCO键的数量,这提高了涂层的热性能并有助于迅速增加交联密度。因为最终产物是干燥的和自由流动的,所以可能的是,水充当这些反应的反应性稳定化流体。

[0013] 优选地,正好在多元醇和异氰酸酯组分已开始接触之后开始添加水(例如,对于小混合器而言,在30-60秒内二者完全添加的情况下在5-15秒内)并且持续直至多元醇和异氰酸酯的最后一个被添加至混合器之后。该规则已经表明,它实现了较少的由于不希望的支撑剂固体的聚集和混合器壁上的沉积而造成的浪费。在环境温度或升高温度下,水可以通过倾倒、喷雾、或注入连续地或间歇地添加。

[0014] 所加的水的量不易受严格的最大和最小限度的影响,这是因为每种混合器系统和组分化学均可以随批次和季节而不同。然而,一般而言,在环境大气压下,按砂重计约0.02%至约10%的水量通常应当是足够的,并且优选为0.1-5wt%,甚至更优选为约0.15-2wt%的水量。更多或更少的水可以是恰当的,条件是当所述涂层在混合器中因反应产生的热和因预热的固体的显热(sensible heat)而聚合时,所述固体保持它们的自由流动性质。必要时,可采用高于大气压的压力,条件是混合设备能够对泡沫形成更好的控制。

[0015] 所添加的水可以基本上仅为水或者可以含有一种或多种可溶性的、悬浮的或者乳化的组分,该组分向经涂覆的支撑剂提供益处或者其它功能。水可包含杀生物剂、催化剂、交联剂、填料、着色剂、反应性螯合剂和去除重金属的其它试剂(参见共同未决的申请号为13/224,726的美国专利申请,将其引入本文作为参考)、增强剂、纤维等。

[0016] 在本发明中,支撑剂核心固体、多元醇组分、异氰酸酯组分、水和任意可选的添加剂、反应物、或催化剂在离散的支撑剂固体的表面上进行混合并均匀分布,在该表面它们发生反应并形成所希望的聚氨酯涂层。优选地,所述涂层成分在贯穿整个混合工艺中和在添加水的过程中均保持运动。

[0017] 在本发明优选的方法中,将第一组分(优选为多元醇,但它可为异氰酸酯)添加至混合器中自由流动的离散的支撑剂核心固体,直到支撑剂固体涂覆第一组分。然后,添加第二组分(优选为异氰酸酯,但它可为多元醇),从而开始聚合反应,该反应在支撑剂固体上形成基本上固化并交联的聚氨酯涂层。第一和第二组分可能均为异氰酸酯,以便在支撑剂

上形成聚碳化二亚胺涂层。参见 WO 2010049467, 将其公开内容引入本文作为参考。

[0018] 在特别优选的方法中, 该涂覆工艺通过计量加入多元醇的混合物开始, 并且在 5-15 秒之后, 开始计量加入胺催化剂和异氰酸酯。这形成了具有较好性能的较均匀涂层。水是大约在异氰酸酯开始加入时开始加入, 但是在异氰酸酯添加完成后加入结束。

[0019] 涂覆的量, 即, 被施加至支撑剂的聚氨酯反应物的总量, 相对于作为 100wt% 的支撑剂的质量而言, 优选为约 0.5 至约 10wt%, 更优选为约 2 至约 5wt% 的树脂。

[0020] 本发明的涂覆方法制备了在支撑剂核心固体上的聚氨酯涂层, 该涂层在井中向下打眼遇到的严苛的高热、搅动、磨损和水共同存在下是耐用的并且抗分解。优选地, 固化的涂层针对 10 天高压釜测试或者 10 天传导性测试展示出足够抗性, 使得该涂层抗热水中的分解导致的损失 (“LOI 损失”) 小于 25wt%, 更优选小于 15wt%, 和甚至更优选小于 5wt% 的损失。因此, 本发明的基本上固化的涂层在压裂地层中抗分解, 同时还展示出足够的抗回流性和足够高的压碎强度, 以维持裂隙的传导性。

[0021] 支撑剂性能的优选测试方法描述于 ISO13503-5:2006 (E), “Procedures for measuring the long term conductivity of proppants”, 将其公开内容引入本文作为参考。ISO13503-5:2006 提供了用于评估在水力压裂和砾石充填操作中使用的支撑剂的标准测试程序。ISO13503-5:2006 提供了用于对水力压裂和 / 或砾石充填支撑剂进行测试的一致方法。在 ISO13503-5:2006 的该部分中, 此后提及的“支撑剂”是指砂、陶瓷介质、树脂涂覆的支撑剂、砾石充填介质和用于水力压裂和砾石充填操作的其它材料。ISO13503-5:2006 不适用于在井底储层条件下获得支撑剂的充填传导性的绝对值中的应用, 但它却充当在实验室环境下通过其来模拟并比较这样的井底条件的一致方法。

[0022] 本发明的基于聚氨酯的涂层在很多方面是独特的。这些中最重要的是, 在井底条件的温度和应力下, 在具有本发明的涂层的其它支撑剂之间产生颗粒间结合强度的能力。与常规的支撑剂涂层不同, 本发明的该颗粒间结合能力基本上不受过早暴露于热的影响, 甚至在持续的时间段内也是如此。常规的可固化涂层在与其它颗粒接触并经受相当大的封闭应力之前, 过早暴露于升高温度达任意相当长的时间段 (如在 100°C 下 2-3 小时) 易受损坏。一旦常规的涂层完成其固化 (无论这在何处和在何时发生), 其就不再具有产生颗粒与颗粒结合的可能性。本发明的涂层不具有这样的易损性缺陷。本发明的涂层看起来充当干燥、非粘稠并且在制备后基本上固化的热塑性粘合剂, 然而它能够在井底条件下形成相当大的支撑剂与支撑剂的结合强度, 其有助于在控制回流的情况下保持传导性。

[0023] 不认为用于涂覆支撑剂的具体混合器对于本发明是关键的。可以使用的适合的混合器包括滚筒式混合器、流化床、捏合碾磨混合器 (pug mill mixer), 或者搅动混合器。例如, 可使用圆筒混合器、板式混合器、管式混合器、槽式混合器或者圆锥形混合器。最简单的方式为在旋转圆筒中混合。作为连续式混合器, 例如可使用蜗轮 (worm gear)。

[0024] 优选的混合器类型为使用由电动机驱动旋转圆筒的滚筒式混合器。电动机上的负荷可以用作翻滚固体粘度的量度和它们在混合器内形成团聚体或树脂状沉积物程度的量度: 电动机上的电力负荷随着团聚和积垢的增加而增长。向正在混合的固体中添加水可有助于降低该负荷的增长并保持正在混合的固体的自由流动性质, 由此使得甚至更大的混合器生产率成为可能。

[0025] 混合可以在连续或不连续的基础上以串联方式或者在单个混合器的情况下以数

次运行的方式来实现。在适合的混合器中可能的是,例如,连续地添加粘合剂、异氰酸酯、胺和任选成分至经加热的支撑剂。例如,异氰酸酯组分、胺反应物和任选的添加剂可以在连续混合器(如蜗轮)中以一个或多个步骤与支撑剂固体混合,以制备一层或多层固化的涂层。

[0026] 根据本发明,用于制备经涂覆的支撑剂的方法可以在不使用溶剂的情况下实施。基本上无溶剂是指,涂层制剂在固化前含有的溶剂相对于混合物的组分的总重而言小于 20wt%,优选小于 10wt%,更优选小于 5wt%,和还更优选小于 3wt%,并且最优选小于 1wt%。

[0027] 涂覆工艺的温度和压力并不是特别受限的,除了出于安全和组分完整性的实际考虑。优选地,涂覆步骤是在约 10°C 至约 250°C 的温度下,或更优选在约 10°C 至约 125°C 的温度下进行的。该温度可以通过预热支撑剂固体、加热混合器装置和/或加热加入混合器中的水来实现。使用在 50° 至约 225°C 的温度下预热的支撑剂固体是优选的,这是因为预热的支撑剂固体的显热有助于加速聚合和固化速率,以在小于约 4 分钟的时间内制备干燥的、自由流动的、经涂覆的支撑剂。

[0028] 对于本发明的涂覆工艺而言,环境压力通常是足够和充分的。如果希望,更高的压力可以用于控制发泡或者水作为蒸汽从预热固体损失。低于大气压的压力可以使用,特别是在多孔支撑剂固体的情况下,以协助涂层组分渗入支撑剂核心的孔中。

[0029] 如果希望,可将经涂覆的支撑剂烘烤或加热一段时间,该时间足以使至少基本上所有可获得的、可能保留在经涂覆的支撑剂中的异氰酸酯、羟基和反应性胺基都基本上反应。即使在第一涂覆层之后或在层之间使用额外的与催化剂接触的时间,这样的涂覆后的固化也可以发生。通常,涂覆后的固化步骤类似于烘烤步骤在约 100° -200°C 的温度下进行约 10 分钟至 48 小时的时间,优选地在约 125° -175°C 的温度下进行 15 分钟至 2 小时。甚至更优选地,经涂覆的支撑剂固化小于 1 小时并且是在这样的条件下固化的,所述条件足以制备当根据 ISO13503-5:2006(E) 测试时显示出的涂层损失小于 25wt%,优选小于 15wt%,和甚至更优选小于 5wt% 的经涂覆的支撑剂。

[0030] 该涂层材料可以施加不只一个层。在该情况下,将涂覆工艺按需地重复(如 1-5 次、2-4 次或 2-3 次),以获得所希望的涂层厚度。以该方式,支撑剂的涂层厚度可以调整并用作为相对窄的支撑剂尺寸范围,或者与其它尺寸的支撑剂共混,如与具有更多或更少数量的本发明的聚氨酯涂层的那些共混,以便形成具有不只一个尺寸分布范围的支撑剂共混物。经涂覆的支撑剂的通常范围一般为约 20-70 目。

[0031] 经涂覆的支撑剂可以额外地用表面活性剂或者助剂,如滑石粉或硬脂酸盐来处理,以改进可浇注性(pourability)。

[0032] 多元醇组分

[0033] 在本发明的方法中,具有多羟基官能度的多元醇组分是在制备支撑剂固体上的聚氨酯涂层中使用的组分之一,它可以作为第一组分或第二组分施加。多元醇组分具有两个或更多个官能的羟基部分(如基于起始分子如丙三醇、三羟甲基丙烷、山梨醇、甲基葡萄糖苷和蔗糖的二醇、三醇和更高的多元醇官能度),该羟基部分不包括与羧酸相连的羟基基团,并且多元醇组分可以具有或不具有反应性胺的官能度。优选的多羟基多元醇包括聚醚(如聚氧化亚丙基二醇和聚氧化亚丙基三醇)、聚酯、脂族多元醇、芳香族多元醇、脂族与芳香族多元醇的混合物、合成多元醇、多羟基低聚物(参见 US 4554188 和 4465815,将其

公开内容引入本文作为参考)、天然油多元醇(如腰果油和蓖麻油)、以及为引入多羟基含量代替不饱和键而处理过的天然油(如氧化豆油、氧化花生油、和氧化芥花油),如由生物质制备的多元醇。

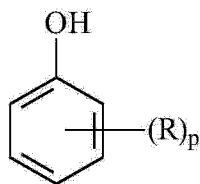
[0034] 优选的聚氨酯涂层是由多元醇混合物制备的,该混合物包含 5-100wt% 的一种或多种聚醚、聚酯、脂族多元醇和 / 或多羟基低聚物多元醇,以及 0-95wt% 的芳香族多元醇。特别优选的多元醇含有 0-50wt% 的腰果油、0-60wt% 的芳香族多元醇和 20-100% 的蓖麻油。与涂层中蓖麻油比例较低的涂层相比,在涂层混合物中蓖麻油与异氰酸酯的最佳比例看来使得 LOI 损失较低以及颗粒间结合强度较高。

[0035] 适合的芳香族多元醇被描述于 2010 年 11 月 19 日在德国专利局提交的申请号为 DE102010051817.4、名称为“支撑剂包覆技术 (Proppant Coating Technology)”的专利申请中,将其公开内容引入本文作为参考。

[0036] 另一种适合于本方法的多元醇组分包括酚树脂,该酚树脂包括酚与醛如甲醛的缩合产物。酚树脂优选为可溶性酚醛树脂或者线型酚醛树脂,更优选为二苯醚树脂。

[0037] 可溶性酚醛树脂类酚树脂可以例如通过在碱性条件下,酚或下式 (I) 的一种或多种化合物与醛,优选为甲醛的缩合来获得。

[0038]



(I)

[0039] 在式 (I) 中:

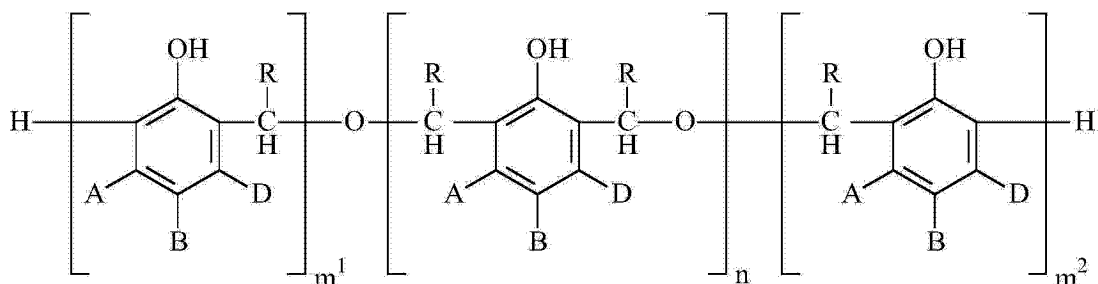
[0040] 在每种情况下,“R”均独立地为氢原子、卤素原子、 C_{1-16} 烷基(优选为 C_{1-12} 烷基,更优选为 C_{1-6} 烷基,和还更优选为甲基、乙基、丙基或丁基),或 -OH;

[0041] “p”为 0 至 4 的整数,优选为 0、1、2 或 3,和更优选为 1 或 2。本领域技术人员能理解,当 p 为 0 时,式 (I) 的化合物为苯酚。

[0042] 用于本发明的线型酚醛树脂包括在酸性条件下,酚或上文定义的式 (I) 的一种或多种化合物与醛,优选为甲醛的缩合产物。

[0043] 在另一个优选实施方案中,酚树脂是通式 (II) 的二苯醚树脂:

[0044]



(II)

[0045] 式 (II) 中：

[0046] A、B 和 D 各自独立地为氢原子、卤素原子、 C_{1-16} 烃残基、 $-(C_{1-16}$ 亚烷基)-OH、 $-OH$ 、 $-O-(C_{1-16}$ 烃残基)、苯基、 $-(C_{1-6}$ 亚烷基)-苯基、或 $-(C_{1-6}$ 亚烷基)-亚苯基-OH；

[0047] 卤素原子为 F、Cl、Br 或 I；

[0048] C_{1-16} 烃残基优选为 C_{1-16} 烷基、 C_{2-16} 烯基 (alkenyl) 或 C_{2-16} 炔基 (alkynyl)，更优选为 C_{1-12} 烷基、 C_{2-12} 烯基或 C_{2-12} 炔基，还更优选为 C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 烯基或 C_{2-6} 炔基，还更优选为 C_{1-4} 烷基、 C_{2-4} 烯基或 C_{2-4} 炔基，还更优选为 C_{1-2} 烷基，还更优选为 C_{1-6} 烷基，还更优选为甲基、乙基、丙基或丁基，最优选为甲基；

[0049] 残基 $(C_{1-16}$ 亚烷基)-OH 优选为 $-(C_{1-12}$ 亚烷基)-OH，更优选为 $-(C_{1-6}$ 亚烷基)-OH，还更优选为 $-(C_{1-4}$ 亚烷基)-OH，最优选为羟甲基基团 $(-CH_2-OH)$ ；

[0050] $-O-(C_{1-16}$ 烃)-残基优选为 C_{1-16} 烷氧基，更优选为 C_{1-12} 烷氧基，还更优选为 C_{1-6} 烷氧基，还更优选为 C_{1-4} 烷氧基，还更优选为 $-O-CH_3$ 、 $-O-CH_2CH_3$ 、 $-O-(CH_2)_2CH_3$ 或 $-O-(CH_2)_3CH_3$ ；

[0051] 残基 $-(C_{1-6}$ 亚烷基)-苯基优选为 $-(C_{1-4}$ 亚烷基)-苯基，更优选为 $-CH_2$ -苯基；

[0052] 残基 $-(C_{1-6}$ 亚烷基)-亚苯基-OH 优选为 $-(C_{1-4}$ 亚烷基)-亚苯基-OH，更优选为 $-CH_2$ -亚苯基-OH；

[0053] R 为 C_{1-6} 烃残基 (如，直链或支链 C_{1-6} 烷基) 的氢原子。R 特别优选为氢原子。情况是这样，例如，当甲醛在与酚的缩合反应中用作醛组分，以制备式 (II) 的二苯醚树脂时；

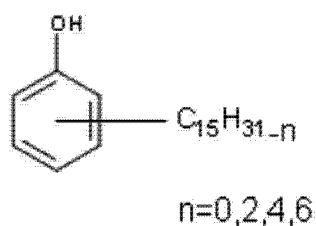
[0054] m^1 和 m^2 各自独立地为 0 或 1。

[0055] n 为 0 至 100 的整数，优选为 1 至 50 的整数，更优选为 2 至 10 的整数，还更优选为 2 至 5 的整数；和

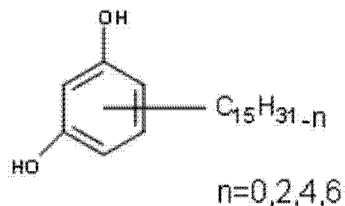
[0056] 其中 n、 m^1 与 m^2 之和为至少 2。

[0057] 还在另一个实施方案中，多元醇组分是具有基于强心酚和 / 或腰果酚的单体单元的酚树脂。强心酚和腰果酚是由得自腰果树种子的腰果油制备的。腰果油由约 90% 的漆树酸 (anacardic acid) 和约 10% 的强心酚组成。通过在酸性环境下热处理，强心酚与腰果酚的混合物是由漆树酸脱羧来获得的。强心酚和腰果酚具有如下所示的结构：

[0058]



腰果酚



强心酚

[0059] 如以上插图中所示，强心酚和 / 或腰果酚中的烃残基 $(-C_{15}H_{31-n})$ 可以具有一个 ($n = 2$)、两个 ($n = 4$) 或三个 ($n = 6$) 双键。强心酚具体地是指 CAS-No. 57486-25-6 的化合物，而腰果酚具体地是指 CAS-No. 37330-39-5 的化合物。

[0060] 在酚树脂中，强心酚和腰果酚可以各自单独使用或者以任意具体的混合比例使用。脱羧腰果油也可以使用。

[0061] 强心酚和 / 或腰果酚可以缩合成上文所述的酚树脂，例如缩合成可溶性酚醛树脂

类或线型酚醛树脂。出于该目的,强心酚和 / 或腰果酚可以例如与酚或与一种或多种上文定义的式 (I) 的化合物缩合,也可以与醛,优选地与甲醛缩合。

[0062] 酚树脂中缩合的强心酚和 / 或腰果酚的量不是特别受限的并且相对于酚树脂中所用的 100wt% 的酚起始产物的量而言,酚树脂中缩合的强心酚和 / 或腰果酚的量优选为约 1wt% 至约 99wt%,更优选为约 5wt% 至约 60wt%,还更优选为约 10wt% 至约 30wt%。

[0063] 在另一个实施方案中,多元醇组分为通过强心酚和 / 或腰果酚与醛,优选为甲醛缩合而获得的酚树脂。

[0064] 含有基于如上所述的强心酚和 / 或腰果酚的单体单元或者可以通过强心酚和 / 或腰果酚与醛的缩合来获得的酚树脂具有特别低的粘度,并且因此可以优选少量添加或者不添加反应性稀释剂来使用。另外,这类的长链、取代的酚树脂是相当疏水的,这导致通过根据本发明的方法获得的经涂覆的支撑剂的保存期是令人满意的。此外,这类的酚树脂也因为强心酚和腰果酚是可再生的原料而是有益的。

[0065] 除了酚树脂以外,多元醇组分还可以含有其它含羟基的化合物。所述其它含羟基的化合物可以选自含有已知对制备聚氨酯有用的羟基的化合物,如羟基官能的聚醚、羟基官能的聚酯、醇或二元醇。一种优选的含羟基的化合物例如是蓖麻油。含羟基的化合物,如醇或二元醇,特别是强心酚和 / 或腰果酚,可以用作反应性稀释剂。

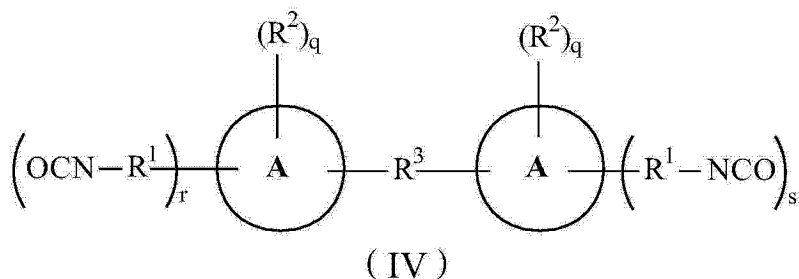
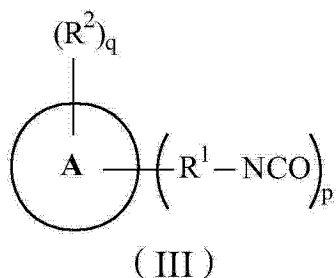
[0066] 其它含羟基的化合物的量取决于所希望的支撑剂涂层的性能并可以由本领域技术人员适当选择。相对于 100wt% 的多元醇组分而言,含羟基化合物的通常的量为约 10wt% 至约 80wt%,优选为约 20wt% 至约 70wt%。

[0067] 异氰酸酯组分

[0068] 异氰酸酯组分优选作为第二组分或者作为唯一的组分添加至经涂覆的支撑剂,并且包含具有至少 2 个反应性异氰酸酯基的异氰酸酯。如果希望,也可以使用其它含异氰酸酯的化合物。具有至少 2 个异氰酸酯基团的适合的异氰酸酯的实例是具有至少 2 个异氰酸酯基团的脂族或芳香族异氰酸酯(如,二异氰酸酯、三异氰酸酯或四异氰酸酯),或者优选地,可以使用其低聚物或聚合物。具有至少 2 个异氰酸酯基团的这些异氰酸酯也可以是碳环形或杂环形和 / 或含有一个或多个杂环基。

[0069] 具有至少 2 个异氰酸酯基团的异氰酸酯优选为式 (III) 的化合物或者式 (IV) 的化合物:

[0070]



[0071] 在式 (III) 和 (IV) 中, A 各自独立地为芳基、杂芳基、环烷基或杂环烷基。优选地, A 各自独立地为芳基或环烷基。更优选地, A 各自独立地为芳基, 优选为苯基、萘基或蒽基, 最优选为苯基。尤其优选的 A 是苯基。

[0072] 上文提及的杂芳基优选为具有 5 或 6 个环原子的杂芳基, 其中的 1、2 或 3 个环原子各自独立地为氧、硫或氮原子, 其它环原子为碳原子。更优选地, 杂芳基选自吡啶基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、噁唑基 (oxazolyl)、异噁唑基或呋咕基 (furazanyl)。

[0073] 上文提及的环烷基优选为 C_{3-10} 环烷基, 更优选为 C_{5-7} 环烷基。

[0074] 上文提及的杂环烷基优选为具有 3 至 10 个环原子 (更优选具有 5 至 7 个环原子) 的杂环烷基, 其中的一个或多个 (如 1、2 或 3 个) 环原子各自独立地为氧、硫或氮原子, 并且其它环原子为碳原子。更优选地, 杂环烷基选自四氢呋喃基、哌啶基、哌嗪基、吡丙啶基 (aziridinyl)、氮杂环丁烷基 (acetidinyl)、吡咯烷基、咪唑烷基、吗啉基、吡唑烷基、四氢噻吩基、八氢喹啉基、八氢异喹啉基、噁唑烷基 (oxazolidinyl) 或异噁唑烷基。还更优选地, 所述杂环烷基选自四氢呋喃基、哌啶基、哌嗪基、吡咯烷基、咪唑烷基、吗啉基、吡唑烷基、四氢噻吩基、唑烷基或异唑烷基。

[0075] 在式 (III) 和 (IV) 中, 各个 R^1 均独立地为共价键或 C_{1-4} 亚烷基 (如, 亚甲基、亚乙基、亚丙基或亚丁基)。优选地, 各个 R^2 均为共价键。

[0076] 在式 (III) 和 (IV) 中, 各个 R^2 各自独立地为卤素 (如 F、Cl、Br 或 I)、 C_{1-4} -烷基 (如, 甲基、乙基、丙基或丁基) 或者 C_{1-4} 烷氧基 (如甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基)。优选地, 各个 R^2 均独立地为 C_{1-4} -烷基。更优选地各个 R^2 均为甲基。

[0077] 在式 (IV) 中, R^3 为共价键、 C_{1-4} 亚烷基 (如亚甲基、亚乙基、亚丙基或亚丁基) 或者 $-(CH_2)_{R31}-O-(CH_2)_{R32}-$ 基团, 其中 $R31$ 和 $R32$ 各自独立地为 0、1、2 或 3。优选地, R^3 为 $-CH_2-$ 基或者 $-O-$ 基。

[0078] 在式 (III) 中, p 等于 2、3 或 4, 优选为 2 或 3, 更优选为 2。

[0079] 在式 (III) 和 (IV) 中, 各个 q 独立地为 0 至 3 的整数, 优选为 0、1 或 2。当 q 等于

0 时,相应的 A 基团不含取代基 R^2 ,而是含有代替 R^2 的氢原子。

[0080] 在式 (IV) 中,各个 r 和 s 均独立地为 0、1、2、3 或 4,其中 r 和 s 之和等于 2、3 或 4。优选地,各个 r 和 s 独立地为 0、1 或 2,其中 r 和 s 之和等于 2。更优选地,r 等于 1,s 等于 1。

[0081] 具有至少 2 个异氰酸酯基团的异氰酸酯的实例为:甲苯-2,4-二异氰酸酯;甲苯-2,6-二异氰酸酯;1,5-萘二异氰酸酯;异丙苯-2,4-二异氰酸酯;4-甲氧基-1,3-苯基二异氰酸酯;4-氯-1,3-苯基二异氰酸酯;二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯;二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯;二苯基甲烷-2,2'-二异氰酸酯;4-溴-1,3-苯基二异氰酸酯;4-乙氧基-1,3-苯基-二异氰酸酯;2,4'-二异氰酸酯二苯基醚;5,6-二甲基-1,3-苯基-二异氰酸酯;2,4-二甲基-1,3-苯基二异氰酸酯;4,4'-二异氰酸基-二苯基醚;4,6-二甲基-1,3-苯基二异氰酸酯;9,10-蒽-二异氰酸酯;2,4,6-甲苯三异氰酸酯;2,4,4'-三异氰酸基二苯基醚;1,4-四亚甲基二异氰酸酯;1,6-六亚甲基二异氰酸酯(1,6-hexamethylene diisocyanate);1,10-十亚甲基-二异氰酸酯;1,3-亚环己基二异氰酸酯;4,4'-亚甲基-双-(环己基异氰酸酯);二甲苯二异氰酸酯;1-二异氰酸基-3-甲基-异氰酸酯-3,5,5-三甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯);1,3-双(二异氰酸基-1-甲基乙基)苯(间-TMXDI);1,4-双(二异氰酸基-1-甲基乙基)苯(对-TMXDI);上文提及的异氰酸酯化合物的低聚物或聚合物;或者两种或更多种上文提及的异氰酸酯化合物或其低聚物或聚合物的混合物。

[0082] 特别优选的具有至少 2 个异氰酸酯基团的异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、基于甲苯二异氰酸酯的低聚物或基于二苯基甲烷二异氰酸酯的低聚物。

[0083] 当支撑剂涂覆有已经由相对于多元醇组分过量的异氰酸酯组分制备的缩合反应产物时,本发明的方法特别有用。因此,在步骤 (a) 中,在异氰酸酯基值为约 105wt% 至约 500wt%,优选为约 110wt% 至约 300wt%,更优选为约 120wt% 至约 275wt%,还更优选为约 130wt% 至约 250wt% 时使用按重量计 100 份的多元醇组分。

[0084] 异氰酸酯基值定义了相当于按重量计 100 份的多元醇组分的异氰酸酯组分的量。本文中,异氰酸酯组分的 NCO-含量(%)是根据 DIN ISO 53185 定义的。为了确定多元醇组分的 OH 含量(%),首先根据 DIN ISO 53240 以 mg KOH/g 确定所谓的 OH 数,并将该值除以 33,以便确定 OH 含量。因此,相对于多元醇组分中的 OH 基团而言,使用约 5 至约 200%,优选地约 10 至约 130%,更优选地约 20% 至约 120%,还更优选地约 30% 至约 100% 的过量的异氰酸酯组分中的 NCO 基团(对应于上文提及的异氰酸酯组分的量为异氰酸酯基值为约 105% 至约 300%,优选为约 110% 至约 230%,更优选为约 120% 至约 220%,还甚至更优选为约 130% 至约 200%)。

[0085] 在涂覆和固化工艺期间,一种或多种添加剂可以与支撑剂、多元醇组分和/或异氰酸酯组分混合。这些添加剂不是特别限制的,可以选自经涂覆的支撑剂的特定领域中已知的添加剂。如果这样的添加剂之一具有羟基,其应当被认为是不同的含羟基基团的化合物,如上文关于多元醇组分所描述的。如果所述添加剂之一含有异氰酸酯基团,其应当被认为是不同的含异氰酸酯基团的化合物。具有羟基基团和异氰酸酯基基团的添加剂可以同时被认为是不同的含羟基基团的化合物和不同的含异氰酸酯基团的化合物。

[0086] 胺组分

[0087] 本发明的涂层制剂也可以包含增强该涂层内的交联密度并成为交联涂层的一部分的反应性胺组分,如胺催化剂,优选为胺端基化合物。特别优选的用于本发明的反应性胺组分包括胺端基化合物,如二胺;三胺;胺端基的二元醇,如以商品名称 JEFFAMINE 由 Texas 的 The Woodlands 的 Huntsman Performance Products 销售的胺端基的聚亚烷基二醇。

[0088] 适合的二胺包括伯、仲和更高级的多胺和胺端基化合物。适合的化合物包括,但不限于,乙二胺;丙二胺;丁二胺;己二胺;1,2-二氨基丙烷;1,4-二氨基丁烷;1,3-二氨基戊烷;1,6-二氨基己烷;2,5-二氨基-2,5-二甲基己烷;2,2,4-和/或2,4,4-三甲基-1,6-二氨基己烷;1,11-二氨基十一烷;1,12-二氨基十二烷;1,3-和/或1,4-环己烷二胺;1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氨基-环己烷;2,4-和/或2,6-六氢甲代苯二胺;2,4'和/或4,4'-二氨基二环己基甲烷;以及3,3'-二烷基-4,4'-二氨基-二环己基甲烷,如3,3'-二甲基-4,4'-二氨基-二环己基甲烷和3,3'-二乙基-4,4'-二氨基-二环己基甲烷;芳香族多胺,如2,4-和/或2,6-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯以及2,4'和/或4,4'-二氨基二苯基甲烷;和聚氧化亚烷基多胺(本文中也称为胺端基聚醚)。

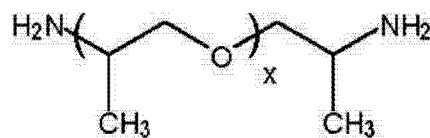
[0089] 多胺的混合物也可以用于制备天冬氨酸酯,其为用于本发明的、衍生自伯多胺和马来酸二烷基酯或富马酸二烷基酯的仲胺。有用的马来酸酯的代表性实例包括马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二丁酯、马来酸二辛酯、其混合物以及其同系物(homologs)。

[0090] 适合用于本发明涂层的三胺和更高级的多官能的多胺包括,二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、和该系列更高级的同系物。

[0091] JEFFAMINE 二胺包括 D、ED、和 EDR 系列产品。D 表示二胺,ED 表示骨架主要为聚乙二醇(PEG)的二胺,EDR 是指高反应性、基于 PEG 的二胺。

[0092] JEFFAMINE D 系列产品是具有以下代表性结构的胺端基的聚丙二醇:

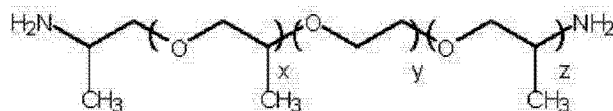
[0093]



| JEFFAMINE® | x | MW* |
|------------------|------|-------|
| D-230 | ~2.5 | 230 |
| D-400 | ~6.1 | 430 |
| D-2000 | ~33 | 2,000 |
| D-4000 (XTJ-510) | ~68 | 4,000 |

[0094] JEFFAMINE EDR-148 (XTJ-504) 和 JEFFAMINE EDR-176 (XTJ-590) 胺的反应性比其它 JEFFAMINE 二胺和三胺强得多。它们是由以下结构表示的:

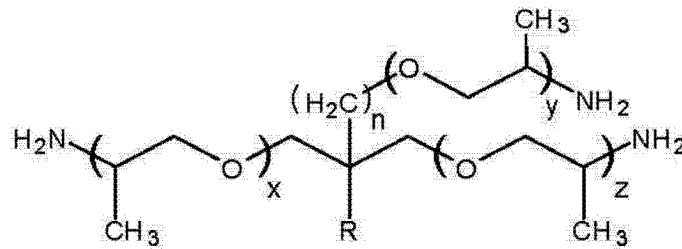
[0095]



| JEFFAMINE® | y | x + z | MW* |
|-------------------|-------|-------|-------|
| HK-511 | 2.0 | ~1.2 | 220 |
| ED-600 (XTJ-500) | ~9.0 | ~3.6 | 600 |
| ED-900 (XTJ-501) | ~12.5 | ~6.0 | 900 |
| ED-2003 (XTJ-502) | ~39 | ~6.0 | 2,000 |

[0096] JEFFAMINE T 系列产品为通过如下方式制备的三胺：使环氧丙烷 (PO) 与三醇引发剂反应，随后是端羟基基团的胺化。它们是用以下结构示例的：

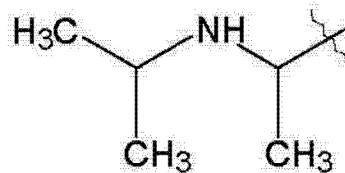
[0097]



| JEFFAMINE [®] | R | n | Moles PO (x+y+z) | MW* |
|------------------------|-------------------------------|---|---------------------|------|
| T-403 | C ₂ H ₅ | 1 | 5-6 | 440 |
| T-3000 (XTJ-509) | H | 0 | 50 | 3000 |
| T-5000 | H | 0 | 85 | 5000 |

[0098] SD 系列和 ST 系列产品由 JEFFAMINE 核心产品的仲胺变体组成。SD 表示仲二胺，ST 表示仲三胺。使胺末端基团与酮（如丙酮）反应并还原，以生成用以下端基结构表示的受阻的仲胺末端基团：

[0099]



[0100] 在各个末端基团上的一个反应性氢提供了更有选择性的反应性，并使得这些仲二胺和仲三胺可用于中间合成并且与 JEFFAMINE 伯胺相比反应性本质上较慢。

[0101]

| JEFFAMINE [®] | Base Product | MW* |
|------------------------|--------------|------|
| SD-231 (XTJ-584) | D-230 | 315 |
| SD-401 (XTJ-585) | D-400 | 515 |
| SD-2001 (XTJ-576) | D-2000 | 2050 |
| ST-404 (XTJ-586) | T-403 | 565 |

[0102] 也参见第 6, 093, 496、6, 306, 964、5, 721, 315、7, 012, 043 号美国专利和公开的第 2007/0208156 号美国专利申请，将其公开内容引入本文作为参考。

[0103] 任选的基于胺的潜伏性固化剂

[0104] 基于胺的潜伏性固化剂可以任选地添加至涂层制剂的异氰酸酯组分、多元醇组分、胺反应性多元醇组分中，或者作为任意的这些组分同时添加或者预涂覆在支撑剂上。适合用于本发明的基于胺的潜伏性固化剂成为交联涂层的一部分，并且包括三亚乙基二胺；双(2-二甲氨基乙基)醚；四甲基亚乙基二胺；五甲基二亚乙基三胺；和亚烷基胺的其它季胺产品。此外，促进异氰酸酯与行业已知的羟基和胺反应的其它催化剂可以用于本发明。优选的是，变成交联涂层的整体部分的催化剂。

[0105] 添加剂

[0106] 本发明的支撑剂涂层组合物也可以包含各种添加剂。例如,本发明的涂层也可以包含一定量的颜料、染色剂 (tint)、染料、和填料,以提供涂层中可见的着色。常规地包含于涂层组合物中的其它材料也可以添加至本发明的组合物。这些额外的材料包括但不限于,反应增强剂或催化剂、交联剂、光增白剂、碳酸丙烯酯、着色剂、荧光剂、增白剂、UV 吸收剂、受阻胺光稳定剂、消泡剂、加工助剂、云母、滑石、纳米填料、长径比大于 1 的纤维、增强剂、杀生物剂、离子交换络合剂以及其它可以从地下水去除溶解的重金属的试剂,如共同待决的申请号为 13/224,726 的美国专利申请中的、表面活性剂、缓蚀剂、阻垢剂 (scale retarders)、以及其它常规添加剂。所有这些材料都是本领域中众所周知的并且是为了它们通常的目的、以通常的量添加的。例如,所述添加剂优选以 15 重量%或更少的量存在。在一个实施方案中,添加剂是按涂层组合物的重量计以约 5%或更少的量存在的。

[0107] 可以使用的其它添加剂可以包括,例如,溶剂、软化剂、表面活性剂、用于除去反应水的分子筛、稀释剂和 / 或粘合剂。硅烷是特别优选类型的粘合剂,其改进涂层树脂对支撑剂表面的亲和力。硅烷可以作为添加剂在步骤 (a) 中混入,但是也可以用多元醇组分或异氰酸酯组分的反应性成分进行化学转化。功能性硅烷,如氨基硅烷,环氧基、芳基或乙烯基硅烷是可商购获得的,并且如上文所述可以用作添加剂或者可以用多元醇组分或异氰酸酯组分的反应性成分进行转化。特别地,氨基硅烷和环氧基硅烷可以用异氰酸酯组分容易地转化。

[0108] 支撑剂核心固体

[0109] 事实上,支撑剂可以是任何具有足够的压碎强度并缺少化学反应性的小的固体。适合的实例包括,砂、陶瓷颗粒 (例如,氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锌、二氧化锆、二氧化铈、二氧化锰、氧化铁、氧化钙或铝土矿)、含树脂的复合颗粒、或还有其它粒状材料。待涂覆的支撑剂优选具有约 50 μm 至约 3000 μm ,更优选为约 100 μm 至约 2000 μm 的平均粒度。

[0110] 优选地,支撑剂核心固体在递送至混合器中用于涂覆和固化之前,被预热至 50° 至约 225°C 的温度。由支撑剂固体带入混合器中的显热有助于提高多元醇和异氰酸酯之间聚合的反应速率。如果希望,可将混合器加热,但这样的额外的能源成本可能影响涂覆工艺的经济性。

[0111] 使用经涂覆的支撑剂

[0112] 此外,本发明包括将经涂覆的支撑剂与压裂液结合用于生产石油或天然气。压裂液不是特别受限制的,可以选自在特定领域中已知的压裂液。适合的压裂液例如描述于 WC Lyons, GJ Plisga, Standard Handbook Of Petroleum And Natural Gas Engineering, Gulf Professional Publishing (2005)。压裂液可以例如为用聚合物胶凝化的水、用聚合物胶凝化的水包油型乳状液、或者用聚合物胶凝化的油包水型乳状液。在一个优选的实施方案中,压裂液包含以下按所示比例的成分:1000 升水、20kg 氯化钾、0.120kg 乙酸钠、3.6kg 瓜尔豆胶 (水溶性聚合物)、用于调节 pH 值为 9 至 11 的氢氧化钠 (按需)、0.120kg 硫代硫酸钠、和 0.180kg 过硫酸铵。目前的技术使得采用“蓄水层 (water carrier)”输送本发明的支撑剂而没有与所述胶凝化体系有关的问题成为可能。

[0113] 此外,本发明涉及用于生产石油或天然气的方法,该方法包括用压裂液将经涂覆的支撑剂注入压裂地层,即将含经涂覆的支撑剂的压裂液注入含石油或含天然气的岩层,

和 / 或将其引入含石油或天然气的岩层中的裂隙。该方法不是特别受限制的,可以以特定领域中已知的方式实施。

[0114] 采用本发明的方法,支撑剂可以在约 10°C 至约 150°C 的温度下并优选以无溶剂方式来涂覆。该回流效果可以以可再现的方式控制和调节。该涂覆工艺要求相当小的设备,并且如果必要,也可以在井眼附近于短期内进行。

实施例

[0115] 实施例 1 - 对比性涂覆工艺

[0116] 反应器的典型供料和连续式滚筒型混合器的时序表示如下:

[0117] 表 1

[0118]

| 时间 (秒) | 步骤 |
|--------|--|
| 0 | 添加 4500 克的、已预热至 100°C 的未涂覆的支撑剂颗粒 |
| 0 | 在 60 秒时间内,添加 37.8 克的蓖麻油 |
| 5 | 添加 3.5 克的硅烷偶联剂至混合砂 |
| 5 | 开始在 15 秒内添加 13.5 克的反应性胺催化剂 (JEFFCAT TR90) |
| 10 | 开始在 60 秒时间内添加 111.7 克的聚亚甲基二苯基二异氰酸酯 (具有 31.5% NCO 的聚 MDI) |
| 70-80 | 发动机的电力负荷增加,移除结块和凝固团聚体 |

[0119] 观察:实施例 1 中反应器混合物加工良好直到 70-80 秒之间的时刻,在该时刻,混合物变成固结物并失去单个颗粒的自由流动形式。混合器的电动机开始超过负荷并需要手动移除含有聚氨酯和支撑剂颗粒的结块和凝固团聚体的反应器内容物。90 秒时待添加的表面活性剂不能被添加。

[0120] 实施例 2 - 根据本发明的方法

[0121] 实施例 2 重复实施例 1 中的循环,但是改变在于将表面活性剂的添加移至循环中较早的时刻,以使表面活性剂在水中溶解。

[0122] 表 2

[0123]

| 时间 (秒) | 步骤 |
|--------|--|
| 0 | 添加 4500 克的、已预热至 100°C 的未涂覆的支撑剂颗粒 |
| 0 | 在 60 秒时间内, 添加 37.8 克的蓖麻油 |
| 5 | 添加 3.5 克的硅烷偶联剂至混合砂 |
| 5 | 开始在 15 秒内添加 13.5 克的催化剂 (JEFFCAT TR90) |
| 10 | 开始在 60 秒时间内添加 111.7 克的聚亚甲基二苯基二异氰酸酯 (具有 31.5% NCO 的聚 MDI) |
| 70 | 添加 2.3 克的用 7.5 克水稀释的表面活性剂 |
| 120 | 排放自由流动的、经涂覆的且固化的支撑剂固体 |

[0124] 观察: 该涂层混合物在整个循环中加工良好, 保持其自由流动、单个固体的特性。混合器的电动机无问题地运转。

[0125] 实施例 2 中的次序的其它变化将包括, 将水的添加移至该循环中甚至更早的时刻, 将水的添加分成两个或更多个步骤和 / 或基本上连续地计量加入水, 以使得有时间进行异氰酸酯与水之间的反应。

[0126] 一旦本领域技术人员获得本发明的教导, 许多改变和修改在不背离本文公开的发明构思的情况下是可能的。因此, 本发明除了在所附权利要求的精神中以外是不受限制的。